

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

**AMANDA SANTANA PEITER**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES IMPELIDORES, DA PRESENÇA DE  
CHICANA E DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
DE SOJA, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

**Maceió**

**2013**

**AMANDA SANTANA PEITER**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES IMPELIDORES, DA PRESENÇA DE  
CHICANA E DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
DE SOJA, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

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

**Orientador:** Prof. Dr. João Inácio Soletti

**Co-orientadora:** Profa. Dr<sup>a</sup> Sandra Helena Vieira de Carvalho

**Maceió**

**2013**

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

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

P379a Peiter, Amanda Santana.  
Avaliação do efeito de diferentes impelidores da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja, via transesterificação etílica / Amanda Santana Peiter. – 2013.

59 f. : il.

Orientador: João Inácio Soletti.

Co-orientador: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 55-59.

1. Soja – Biodiesel. 2. Biodiesel – Produção. 3. Agitação – Produção de biodiesel. 4. Mistura – Produção de biodiesel. I. Título.

CDU: 662.7

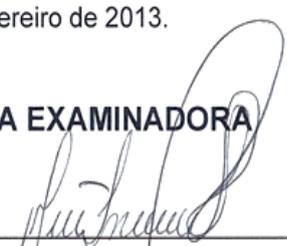
Amanda Santana Peiter

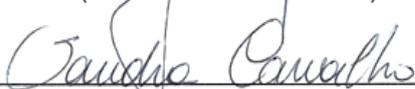
**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES IMPELIDORES, DA PRESENÇA  
DE CHINCANA E DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL DE SOJA, VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

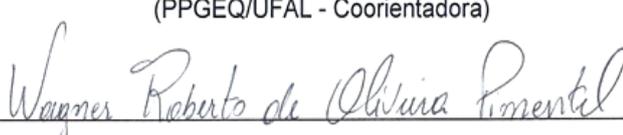
Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química.

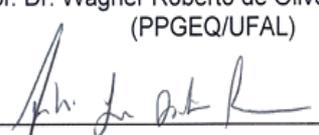
Aprovada em: Maceió, 22 de fevereiro de 2013.

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Inácio Soletti  
(PPGEQ/UFAL - Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Sandra Helena Vieira de Carvalho  
(PPGEQ/UFAL - Coorientadora)

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos  
(UFS)



Trabalho dedicado aos meus amigos, professores e familiares, em especial ao meu filho Luan, aos meus pais e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu filho, que acompanhou de perto todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos, em especial à minha irmã, que sempre acreditaram na minha capacidade.

A todos os professores, pelos ensinamentos e conhecimentos compartilhados, em especial ao Professor Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel pela disposição para ajudar.

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

Ao Professor Dr. André Luis Dantas Ramos pela participação na banca de defesa desta dissertação.

Aos amigos de sala, Viviane, Alex e João Correia, por tornar o curso mais agradável e em especial à amiga Juliana por toda ajuda oferecida sempre.

À Cnpq pelo apoio financeiro.

A Deus, pela vontade e determinação de seguir em frente.

## RESUMO

O petróleo, fonte limitada, finita e não renovável, é o responsável pela maior parte de toda a energia consumida no mundo. O consumo de combustíveis derivados do petróleo aumenta a cada ano, o que resulta no aumento da poluição atmosférica e da ocorrência de chuvas ácidas. Devido a isso a economia mundial necessita de fontes alternativas de energia. O biodiesel existe como alternativa à substituição do diesel. Biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais reagem com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para obter os ésteres de ácidos graxos. Impelidores de vários tipos podem ser utilizados para produzir agitação e mistura na fase líquida. Para produzir mistura é necessário suprimento de energia e isto normalmente é produzido através da rotação de um impelidor. Além do tipo de impelidor e da velocidade de rotação, a potência fornecida depende também das propriedades físicas do fluido e da forma do reator, além da disposição dos componentes do sistema como chicanas. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja. Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento experimental completo  $2^3$ . O planejamento experimental permite analisar a influência das variáveis sobre a resposta. Os parâmetros fixos são: temperatura (70 °C); razão molar óleo/álcool (1/10); quantidade de catalisador (1,5%) e tempo reacional (30 min). As três variáveis são: impelidor (tipo turbina ou tipo pás); chicana (com ou sem) e velocidade de agitação (150 rpm ou 350 rpm). O parâmetro de avaliação é o rendimento em biodiesel, em diferentes tempos da reação, determinada por cromatografia gasosa. Os experimentos permitiram avaliar os efeitos das variáveis envolvidas no processo de agitação e mistura durante a reação, assim como a análise dos efeitos de interações entre essas variáveis. Os experimentos obtiveram altos rendimentos em 5 minutos de reação e a partir deste tempo os rendimentos pouco variaram. Analisando os efeitos principais, nos primeiros minutos, melhores rendimentos foram obtidos nos experimentos realizados sem chicana, com impelidor tipo turbina e com velocidade de agitação de 350 rpm.

Palavras Chaves: Biodiesel de soja. Agitação. Mistura.

## ABSTRACT

Petroleum, power limited, finite and not renewable, is responsible for the majority of all energy consumed in the world. The consumption of petroleum fuels is increasing each year, resulting in increased air pollution and acid rain. Because of this the global economy needs alternative energy sources. Biodiesel exists as an alternative to replacement of diesel. Biodiesel can be obtained from the transesterification reaction, in which the triglycerides present in vegetable oils or animal fats react with short chain alcohol in the presence of a catalyst for the esters of fatty acids. Various types of impellers may be used to produce stirring and mixing in the liquid. To produce mixture is necessary and that power supply is normally produced by rotation of an impeller. Besides the type of impeller and the speed of rotation, the power delivered also depends on the physical properties of the fluid and the shape of the reactor, in addition to the arrangement of system components as baffles. The objective of this work is to study the effect of different impellers, the presence of baffle and agitation speed on biodiesel production from soybeans. The experiments were performed according to the experimental design 2<sup>3</sup>. The experimental design allows us to analyze the influence of variables on the response. The set parameters are: temperature (70 °C); molar ratio oil / alcohol (1/10); amount of catalyst (1,5%) and reaction time (30 min). The three variables are: impeller (turbine or blades), baffle (with or without) and agitation speed (150 rpm or 350 rpm). The evaluation parameter is the efficiency into biodiesel, at different times of reaction, determined by gas chromatography. The experiments allowed us to evaluate the effects of the variables involved in the process of mixing and agitation during the reaction for obtaining biofuel, as well as analysis of the effects of interactions between these variables. The experiments had high yields on 5 minute reaction and from this time yields varied little. Analyzing the main effects in the first few minutes, the best yields were obtained in experiments without baffle, with turbine impeller and with stirring speed of 350 rpm.

Keywords: Soybean biodiesel. Stirring. Mixing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.....	20
Figura 2 - Transesterificação de triglicerídeos, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente. ....	23
Figura 3 - Reação de transesterificação em etapas, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R a cadeia carbônica do álcool reagente. ....	23
Figura 4 - Tipos de agitadores: hélice à esquerda, pás ao meio, turbina à direita.....	27
Figura 5 - a)Escoamento tipo axial e b) escoamento tipo radial. ....	28
Figura 6 - Unidade para análise da viscosidade .....	31
Figura 7 - Unidade para determinar densidade.....	32
Figura 8 - Equipamento determinador de umidade Karl Fisher .....	34
Figura 9 - Impelidor tipo turbina a esquerda e tipo pás a direita.....	36
Figura 10 - Unidade para produção de biodiesel.....	37
Figura 11 - Cromatograma obtido no início da reação para produção de biodiesel de soja....	39
Figura 12 - Cromatograma obtido ao término da reação de produção de biodiesel de soja....	39
Figura 13 - Gráfico de rendimento x tempo para as 8 corridas experimentais.....	43
Figura 14 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 2. ....	44
Figura 15 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 3 e 4. ....	44
Figura 16 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 5 e 6. ....	45
Figura 17 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 7 e 8. ....	45
Figura 18 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 3.....	46
Figura 19 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 2 e 4.....	46
Figura 20 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 5 e 7.....	47
Figura 21 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 6 e 8.....	47

Figura 22 -Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 5. ....	48
Figura 23 -Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 2 e 6. ....	48
Figura 24 -Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 3 e 7. ....	49
Figura 25 -Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 4 e 8. ....	49
Figura 26 -Efeitos principais ao longo do tempo para chicana, impelidor e velocidade de agitação. ....	51
Figura 27 -Efeito principal da chicana e efeito de interação de chicana e impelidor e chicana e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação. ....	52
Figura 28 -Efeito principal do impelidor e efeito de interação para chicana e impelidor e impelidor e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação. ....	52
Figura 29 -Efeito principal da velocidade de agitação e efeito de interação para chicana e velocidade de agitação e impelidor e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Composição de ácidos graxos para o óleo de soja.....	20
Tabela 2 - Características de alguns impelidores. ....	27
Tabela 3 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo.....	35
Tabela 4 –Dimensões dos impelidores tipo pás inclinadas e tipo turbina. ....	36
Tabela 5 - Matriz de planejamento. ....	36
Tabela 6 - Propriedades físico - químicas do óleo de soja. ....	41
Tabela 7 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja. ....	42
Tabela 8 - Rendimentos médios (%) obtidos nas corridas experimentais. ....	42

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$  = viscosidade

$t$  = tempo

$K$  = constante do viscosímetro

$I.A.$  = índice de acidez

$V$  = volume

$f$  = fator

$M$  = molaridade

$m$  = massa

$I.S.$  = índice de saponificação

$A$  = área

$n$  = número de pás do impelidor

$L$  = comprimento da pá do impelidor

$w$  = largura da pá do impelidor

$d$  = diâmetro do disco do impelidor

$D$  = diâmetro do impelidor

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Potenciais plantas oleaginosas para produção de biodiesel.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Produção de biodiesel.....</b>	<b>21</b>
3.2.1	Transesterificação .....	21
<b>3.3</b>	<b>Agitação e mistura .....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do óleo de soja .....</b>	<b>30</b>
4.1.1	Viscosidade.....	30
4.1.2	Ponto de Congelamento.....	31
4.1.3	Densidade .....	32
4.1.4	Índice de Acidez .....	33
4.1.5	Índice de Saponificação.....	33
4.1.6	Umidade .....	34
<b>4.2</b>	<b>Obtenção do biodiesel de soja.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização do biodiesel de soja .....</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do óleo de soja .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização do biodiesel de soja .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3</b>	<b>Obtenção do biodiesel de soja.....</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>54</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de biodiesel como combustível vem apresentado um potencial promissor e tem um mercado que cresce cada vez mais rápido. Isso se deve à contribuição do biodiesel para o meio ambiente, que diminui os níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos e pelo fato dele atuar como fonte estratégica de energia renovável, sendo substituto do diesel e dos derivados do petróleo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Geração de resíduos e de efluentes tóxicos de difícil degradabilidade, derramamento de óleo cru e contaminação dos lençóis freáticos por gasolina e seus aditivos são algumas consequências da extração, do transporte e dos processos industriais de transformação do petróleo (RIBEIRO, 2010).

Os combustíveis não renováveis também emitem poluentes sob a forma de óxidos de enxofre, dióxido de carbono e monóxido de carbono durante o seu processamento e uso (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Do ponto de vista ambiental, o biocombustível é atrativo por ser fonte de energia renovável. Já pelo lado social, ele gera trabalho e renda para as famílias que vivem da agricultura por proporcionar uma nova opção de plantio (JORGE, 2011).

O nome Biodiesel foi introduzido nos Estados Unidos em 1992 pela National Soy diesel Development Board (atual National Biodiesel Board), que foi pioneira na comercialização de biodiesel nos Estados Unidos (SINGH; SINGH, 2010). As propriedades do biodiesel são comparáveis com as do diesel. Por isso, ele pode ser utilizado como um combustível, na forma pura ou em mistura, em motores de ignição por compressão (SHAHID; JAMAL, 2011).

O biodiesel é biodegradável, menos tóxico e com baixa emissão de gases, poeiras, monóxido de carbono e dióxido de carbono em relação ao diesel fóssil, o que o torna um combustível ecológico (STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011).

O uso do óleo vegetal adequado para os biocombustíveis é determinado pela geografia, clima e economia. Nos Estados Unidos o óleo de maior interesse é o da soja. Já nos países tropicais a matéria-prima primordial é o óleo da palma. Na Alemanha, a produção do biodiesel é feita com óleo de colza. No Brasil, os óleos mais comuns são: soja, milho amendoim, algodão, babaçu e palma (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

A maneira mais usada para produzir biodiesel é através de reação de transesterificação. A transesterificação é a conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos e glicerina,

através da reação com álcool de peso molecular baixo tais como metanol e etanol na presença de catalisador (ATADASHI et al., 2013; MOTASEMI; ANI, 2012).

A relação molar óleo/álcool é um fator de grande influência na reação. A adição de um excesso de álcool acelera a reação e favorece a formação dos produtos (ATADASHI et al., 2012). Mas, mesmo com o excesso de álcool, vários subprodutos são gerados, o que torna necessária uma etapa de purificação do biodiesel, que consiste em três etapas: decantação, lavagem e secagem (SILVA et al., 2007).

O biodiesel, enquanto combustível, necessita de algumas características técnicas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biodiesel deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (DANTAS, 2006).

É imprescindível no processo reacional da produção de biocombustível o estudo do efeito da agitação e mistura. Os estudos existentes na literatura são, em sua maioria, voltados para velocidade de agitação.

Transferência de massa em sistemas heterogêneos, mistura de líquidos, formação de emulsões, transferência de calor e uniformização de temperatura são alguns dos vários processos obtidos com o emprego das operações de agitação ou mistura. Vários tipos de impelidores podem ser usados para produzir agitação ou mistura em fluidos, fornecendo energia ao sistema por meio da rotação. A energia fornecida não depende somente do tipo de impelidor e de sua rotação, mas também das características físicas do fluido, da geometria do vaso e da posição relativa de todos os componentes do sistema de agitação (BATTAGLINI, 1998).

Impelidores são geralmente classificados por padrões de fluxo, aplicações e geometrias especiais. De um modo geral, existem dois padrões de fluxo principal: fluxo axial e fluxo radial (SOSSA, 2012).

Neste trabalho foi estudada a influência da velocidade de agitação, do tipo de impelidor e da presença de chicana no processo de produção de biodiesel de soja. As reações de transesterificação para a produção do biodiesel de soja, via catálise homogênea, foram realizadas em unidade piloto. Os reagentes utilizados nas reações foram: óleo de soja refinado, hidróxido de sódio P.A. e etanol anidro.

Foi realizado o estudo do processo reacional da produção de biodiesel de soja, visando novas concepções de reatores. O estudo objetiva verificar o efeito das variáveis de projeto presentes em um reator, mais especificamente, o efeito do tipo de impelidores, da agitação e

da chicana. O parâmetro de avaliação foi o rendimento em biodiesel analisado ao longo do tempo de reação, o qual foi determinado por cromatografia gasosa.

Para esta dissertação, inicialmente são definidos os objetivos. Em seguida é apresentada uma revisão bibliográfica sobre biocombustíveis, transesterificação, agitação e mistura. Na metodologia experimental são descritas a caracterização do óleo de soja e do biodiesel de soja e a produção do biodiesel. Os resultados dos experimentos realizados são discutidos e, por fim, vem a conclusão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Otimização do sistema de agitação e mistura no processo de produção do biodiesel de soja, via transesterificação etílica, com catálise alcalina.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterização do óleo de soja utilizado nos experimentos para conhecer as propriedades do óleo e para comparar com outros resultados da literatura;
- Avaliação do efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja;
- Caracterização do biodiesel de soja obtido para verificar a conformidade com as especificações da ANP.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo tem um papel muito importante no desenvolvimento industrial e nos setores de transporte e agrícola. Porém, a demanda mundial por energia cresce rapidamente devido ao uso excessivo de combustíveis. Por causa do limite dos reservatórios de petróleo e principalmente pelo sério problema associado ao aumento da emissão de poluentes, os pesquisadores estão buscando combustíveis alternativos (SHAHID; JAMAL, 2008).

A busca de soluções para os problemas da segurança no suprimento de energia e dos impactos ambientais causados pelo setor de transportes levou, através de atividades de pesquisa intensiva, ao desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos. Produzidos a partir da biomassa, os biocombustíveis líquidos podem ser utilizados como combustíveis em veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI; KALDELLIS, 2007).

A nomenclatura a qual se refere ao percentual de biodiesel é denominada de BXX, onde a sigla XX representa a percentagem em V/V do biodiesel puro à mistura com diesel. B100 é a denominação do biodiesel em seu estado puro (MONTEIRO et al., 2008).

A resolução ANP nº 7/2008 estabeleceu que desde Janeiro de 2010, é obrigatória a adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país na proporção de 5% em volume (BRASIL, 2008).

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, com uma longa cadeia de ácidos graxos e é normalmente feito a partir de recursos biológicos, tais como óleos vegetais, gorduras animais, ou até mesmo de óleos usados (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O uso do biodiesel tem as seguintes vantagens: não é tóxico, é proveniente de fontes renováveis, melhora a qualidade das emissões durante o processo de combustão (PATIL; DENG, 2009). Usado em sua forma pura, diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% (LOPES, 2008).

Atabani et al.(2012) cita outras vantagens do biodiesel: tem 10-11% de oxigênio, o que o torna um combustível com características de combustão alta; é não inflamável, facilmente disponível, biodegradável, sustentável, livre de enxofre e aromáticos, o que torna um combustível ideal para cidades com alto índice de poluição atmosférica; tem maior número de cetano (cerca de 60-65 dependendo do óleo vegetal) que o diesel de petróleo (53), que reduz o atraso da ignição; tem propriedades lubrificantes superiores e isso melhora a

lubrificação em bombas de combustível e unidades injetoras, o que diminui o desgaste do motor e aumenta sua eficiência; é seguro para o transporte, manuseio, distribuição, utilização e armazenamento, devido ao seu maior ponto de fulgor (acima de 100-170 °C) do que o diesel de petróleo (60-80 °C).

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos. Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (REDA; CARNEIRO, 2007).

Os óleos vegetais podem ser utilizados como combustível. No entanto, eles têm algumas desvantagens. A utilização direta em motores é problemática. Devido a alta viscosidade e baixa volatilidade, eles não queimam completamente e formam depósitos nos injetores de combustível do motor (FERELLA et al., 2010).

Parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para garantir a qualidade dos óleos vegetais. Dentre os mais comumente analisados, encontram-se densidade, índice de iodo, índice de peróxido, índice de saponificação, medição de cor, índice de acidez, índice de refração e medidas de viscosidade (PEREIRA, 2007).

### **3.1 Potenciais plantas oleaginosas para produção de biodiesel**

Por causa da crise energética mundial, do esgotamento das reservas de petróleo e das crescentes preocupações ambientais, é grande a demanda por fontes alternativas de combustíveis derivados do petróleo. O biodiesel é produzido a partir de diversas matérias-primas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas (GHANEI et al., 2011).

A ampla gama de matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel representa um dos fatores mais significativos de produção de biodiesel. Tanto quanto possível, a matéria-prima deve cumprir dois requisitos principais: baixos custos de produção e escala de produção. A disponibilidade de matéria-prima para a produção biodiesel depende do clima regional, localizações geográficas, as condições locais do solo e práticas agrícolas (ATABANI et al., 2012).

O pinhão manso produz de 1 a 6 toneladas de óleo por hectare cultivado. O dendê (ou palma), produz de 3 a 6 toneladas de óleo por hectare. As duas plantas, junto com a mamona

(cuja produtividade é de 0,5 a 0,9 t/ha), são cultivadas por médios e pequenos agricultores espalhados pelo país. Assim, o governo deseja manter as populações no campo e aumentar a renda dessas famílias, incentivando a produção do biodiesel (RIBEIRO, 2010).

O Brasil tem uma grande diversidade e produtividade de grãos que podem ser utilizados na fabricação de óleos vegetais (soja, mamona, dendê, algodão, canola, amendoim, pupunha e outras), apresentando uma grande abertura para uma alternativa energética, no caso da substituição do diesel por biocombustíveis. No Nordeste Brasileiro, podem ser cultivadas algumas oleaginosas como: mamona, amendoim, gergelim, babaçu e outras (LOPES, 2008).

O sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco destacam-se dentre as gorduras e óleos animais com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, as diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol (PEREIRA, 2007).

Dentre as oleaginosas já investigadas destaca-se a soja que não apresenta limitações técnicas e possui área de cultivo para suportar um programa de biodiesel para a formação de blends com diesel convencional (MA; HANNA, 1999).

A soja (*Glycine Max*) conhecida como a rainha dos grãos, tem o teor de óleo no grão em torno de 18% (TEIXEIRA, 2005a). A soja possui, em média, 40% de proteínas, 20% de lipídios (óleo), 5% de minerais e 34% de carboidratos. Devido a essas características, a produção do óleo de soja predomina no mercado brasileiro tornando-o o maior em todo o mundo. O óleo de soja pode ser produzido como bruto, refinado comestível e refinado industrial (PEREIRA, 2007).

Apesar de adaptar-se bem em uma ampla faixa de clima, as temperaturas ótimas para o melhor desenvolvimento da soja estão entre 20 e 35 °C. Suas necessidades hídricas são satisfeitas com precipitações pluviométricas anuais de 700 a 1200 mm, bem distribuídas. Regiões com excessiva umidade não são adequadas para o seu cultivo. O plantio de soja exige como premissas básicas a correção da acidez do solo e a não existência de solo compactado. A cultura da soja somente é economicamente viável em áreas que possibilitam a mecanização, com infraestrutura, recursos humanos e financeiros disponíveis (MOURAD, 2008).

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos para o óleo de soja segundo a ANVISA (BRASIL, 1999). Os ácidos graxos presentes em maiores quantidades são aqueles que possuem 18 átomos de carbono em sua cadeia seguidos daqueles que possuem 16 átomos de carbono.

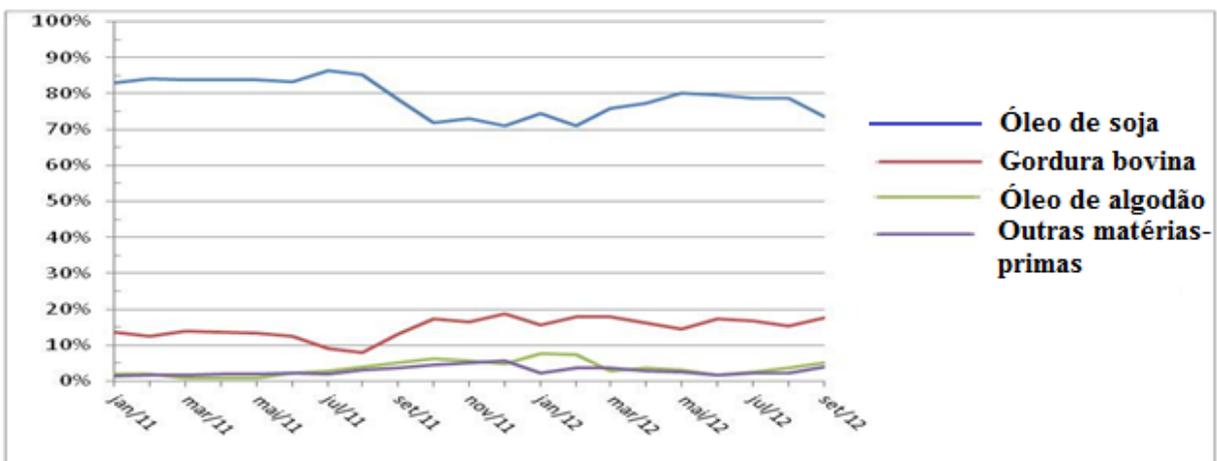
**Tabela 1 – Composição de ácidos graxos para o óleo de soja.**

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C < 14	-	< 0,1
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	7,0 - 14,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Esteárico	1,4 - 5,5
C 18:1	Oleico	19,0 - 30,0
C 18:2	Linoleico	44,0 - 62,0
C 18:3	Linolênico	4,0 - 11,0
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1	Eicosenóico	< 1,0
C 22:0	Behênico	< 0,5

Fonte: ANVISA (BRASIL, 1999).

O número e o tamanho da cadeia refletem no ponto de fusão dos óleos; quanto maior o número de insaturações, menor o ponto de fusão, e quanto maior a massa molar, maior é o ponto de fusão. Para moléculas que não têm insaturações o tamanho da cadeia é o que determina as variações do ponto de ebulição. Por consequência disso, os óleos vegetais que possuem ácidos graxos com muitas insaturações são líquidos a temperatura ambiente (20°C). No entanto, cadeias que contém pouca ou nenhuma insaturação apresentam maior ponto de fusão, caracterizando-as como sólidas a temperatura ambiente (ALVES, 2010). Quanto maior o tamanho da cadeia do éster e o grau de saturação, maior a viscosidade (MACHADO, 2010).

A Figura 1 mostra o perfil nacional das principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel de janeiro de 2011 a setembro de 2012.

**Figura 1 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.**

Fonte: ANP, 2012.

### 3.2 Produção de biodiesel

A conversão de óleo bruto para a forma de éster é normalmente realizada para reduzir a viscosidade do óleo e eliminar problemas que surgem durante seu uso em motores a diesel (FERELLA et al., 2010).

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância na ausência de ar ou oxigênio a temperaturas superiores a 450 °C. Em algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. Catalisadores típicos para serem empregados na pirólise são o óxido de silício –  $\text{SiO}_2$  e o óxido de alumínio –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (LIMA, 2004).

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

Outro método para obtenção de biodiesel é através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, onde triacilglicerídeo reage com álcool, normalmente de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (PINZI et al., 2011).

#### 3.2.1 Transesterificação

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (STAMENKOVIC et al., 2007).

Em virtude do caráter reversível da reação, se faz necessário à utilização de um dos reagentes em excesso à reação (álcool), para favorecer a formação do produto desejado, em especial o biodiesel (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Os alcoóis mais utilizados na reação são o metanol e o etanol. O metanol, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação e é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A reação de transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido como em meio básico ou utilizando enzimas (PAOLA et al., 2009).

Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e metóxido de sódio. A maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH onde foram observados maior rendimento e seletividade (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2007).

Ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são geralmente preferidos como catalisadores ácidos (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

O uso de enzimas, tais como as lipases, para alcoólise de triglicerídeos vem sendo estudado, no sentido de se estabelecerem condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipos de microorganismos que geram as enzimas) que constituam características satisfatórias para alcoólise industrial das mais diversas fontes de triglicerídeos. Porém, estas enzimas são extremamente sensíveis ao metanol e etanol, ocorrendo uma rápida desativação. Já para alcoóis com três ou mais carbonos esta desativação não é verificada (SUAREZ et al., 2007).

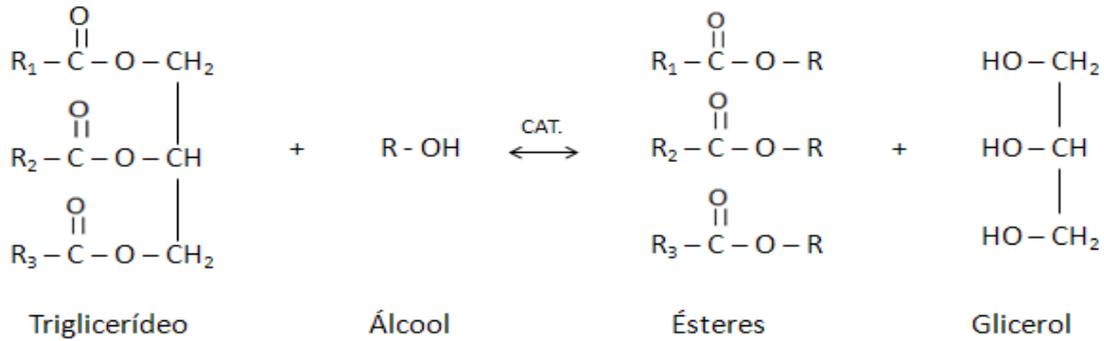
O processo envolvendo catalisadores básicos precisa de alta qualidade de matérias-primas, assim, o nível de ácidos graxos livres das matérias-primas não devem ser superior a 3% em peso, valor além do qual a reação não ocorre. Adicionalmente, o teor de água das matérias-primas é crítico e, como resultado, as matérias-primas utilizadas na transesterificação com catalise básica tem que ser anidras para minimizar a produção de sabão. Formação de sabões consome o catalisador, desativa-o e faz com que o processo de purificação de biodiesel se torne difícil (ATADASHI et al., 2012).

A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do óleo usado. Em geral, maiores temperaturas levam a maiores rendimentos em menor tempo, de modo que fica implícita a dependência da velocidade inicial da reação com a variação da temperatura e, conseqüentemente, com o seu rendimento final (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

Catalisadores heterogêneos também podem ser usados na reação de transesterificação. Estes catalisadores são facilmente removidos da mistura reacional no final da reação, tornando a operação de purificação mais simples (VICENTE et al., 1998).

A reação de um óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador, para produzir um éster e um subproduto, o glicerol, é a reação de transesterificação, como mostra a Figura 2 (DANTAS, 2006).

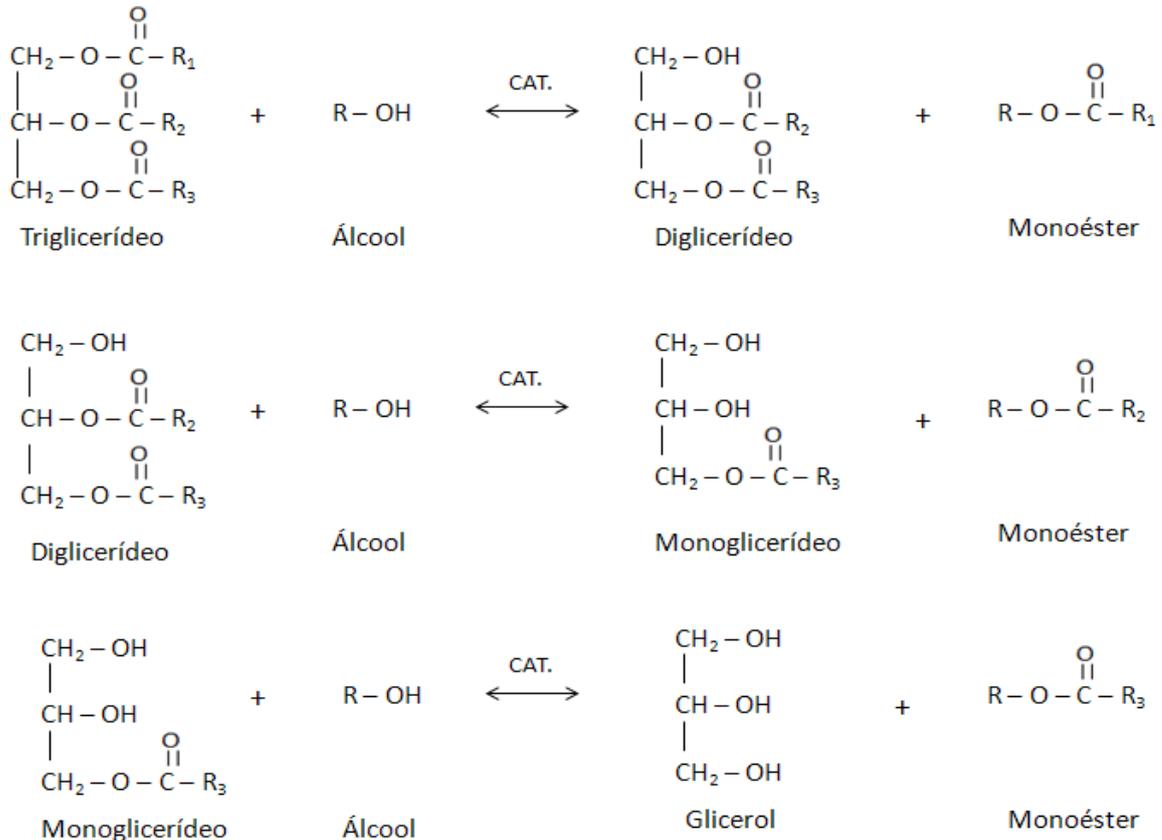
**Figura 2 – Transesterificação de triglicerídeos, onde  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e  $R$  a cadeia carbônica do álcool reagente.**



Fonte: Autora, 2012.

O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas e tem como intermediários os monoglicerídeos e os diglicerídeos. Em cada etapa um éster é produzido. A Figura 3 mostra em etapas a transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

**Figura 3 - Reação de transesterificação em etapas, onde  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e  $R$  a cadeia carbônica do álcool reagente.**



Fonte: Autora, 2012.

Na reação de transesterificação é necessário utilizar álcool em excesso para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos, dado o caráter reversível da reação. Mas, mesmo com o álcool em excesso, vários intermediários são gerados paralelamente a formação dos ésteres. Para aumentar a pureza do produto principal é necessária a remoção das impurezas, através da purificação do biodiesel. Esta consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual e sais de ácidos graxos (LOPES, 2008).

### 3.3 Agitação e mistura

O processo que diminui a heterogeneidade de um sistema é a agitação. Um sistema é considerado completamente misturado quando a chance de se encontrar um dado componente em um dado local é a mesma em qualquer ponto do tanque (NOVAES, 2008).

A maioria das operações na indústria requer agitação para cumprir uma das seguintes finalidades: mistura de líquidos, formação de dispersões, transmissão de calor e uniformização de temperatura (BATTAGLINI; RAZUK, 2010).

Num sistema em que a mistura é conseguida com a rotação de um impelidor, o grau de mistura depende da sua velocidade de rotação. No entanto, depende também da geometria do reator, das propriedades físicas do fluido e das características do reator (BRÁSIO et al., 2011).

O correto dimensionamento e otimização de tanques agitados requer uma compreensão de todas as variáveis que potencialmente afetam o desempenho destas unidades essenciais. A diversidade existente de cada uma destas variáveis proporciona um enorme número de possibilidades para resolver qualquer necessidade de mistura (SOSSA, 2012).

A necessidade de energia introduzida no sistema aumenta de forma diretamente proporcional à intensidade de agitação. Logo, é importante saber a intensidade além da qual não é mais possível melhorar os fluxos de transferência de massa, visando evitar ao máximo gastos energéticos desnecessário (NOVAES, 2008).

Noureddini e Zhu (1997) estudaram a transesterificação do óleo de soja com metanol. O efeito de variações na velocidade de agitação (150, 300 e 600 rpm) e da temperatura (de 30 a 70 ° C) sobre a taxa de reação foi estudado enquanto que a relação molar óleo/álcool (1/6) e a concentração de catalisador (0,20% com base na massa do óleo de soja) foram mantidas constantes. O catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio.

A curva obtida para a produção de ésteres metílicos e glicerol tem a forma sigmoidal. Isto indica uma reação de taxa lenta ou o atraso no início, que é seguido por um aumento súbito e finalmente uma taxa mais baixa de reação. Este é um comportamento típico para reações com a mudança de mecanismos.

O tempo de atraso diminuiu à medida que a velocidade de agitação foi aumentada. O efeito de mistura foi mais significativo durante a região de baixa velocidade da reação. Como uma única fase foi estabelecida, a mistura tornou-se menos expressiva e a taxa de reação foi essencialmente influenciada pela temperatura de reação.

Stamenkovic et al. (2007) apresentaram dados experimentais de medidas do teor de éster ao longo do tempo de reação durante cinco frequências de rotação (60, 90, 120, 150 e 200 rpm) para dois volumes da mistura de reação (410 e 820 ml). Foi utilizado óleo de girassol a 20 ° C e uma relação molar de metanol para óleo de 6:1. A reação foi catalisada por hidróxido de potássio.

Os experimentos de Stamenkovic et al. (2007) demonstraram que os parâmetros geométricos do sistema, como os volume da mistura de reação, influenciam na sua resposta, uma vez que afetam o grau de mistura conseguida. Em primeiro lugar, a formação de ésteres metílicos é dependente tanto da velocidade de agitação quanto do volume da reação, o que significa que a intensidade de agitação afeta o reação. O atraso no aparecimento dos ésteres metílicos torna-se mais curto com o aumento da velocidade de agitação e com a diminuição de volume de mistura de reação.

Em segundo lugar, independentemente da velocidade de agitação, as curvas de conversão são de forma sigmoidal, indicando que a reação começa a uma velocidade lenta, decorre a um ritmo mais rápido, em seguida, diminui novamente e finalmente alcança o equilíbrio. Ao final do experimento foi conseguido de 80-90% de conversão.

Sob condições de fluxo turbulento, a eficiência da mistura é facilmente aumentada pela utilização da placa retangular denominada chicana. Os efeitos do desempenho da chicana na mistura, tais como a quantidade de tempo e de energia para uma mistura completa, podem ser avaliados (HASHIMOTO; NATAMI; INOUE, 2011).

As chicanas são introduzidas no reator para provocar um distúrbio ou redirecionar o fluxo. As mais comuns são aquelas em que a largura é expressa como porcentagem do diâmetro do tanque (normalmente 1/12 a 1/10 do diâmetro). O tipo mais utilizado é o tipo chapa. As chicanas maximizam a transferência de potência para o fluido e evitam a entrada de ar no sistema de mistura causada pelo vórtice na superfície (JOAQUIM JUNIOR et al., 2007).

Aumentando a rotação do impelidor aumenta a intensidade do vórtice. Aumentando-se a viscosidade do fluido, a necessidade de uso de chicana diminui e, em altas viscosidades, a largura da chicana pode estar em valores da ordem de 1/20 do diâmetro do tanque (MARTINI, 2010).

A análise e melhoria nos processos de agitação de uma empresa foram estudadas por Martini (2010). Os formatos dos impelidores, as velocidades de agitação e a presença de chicanas foram avaliadas para 4 linhas de produtos: linhas de emulsão, linha B, dispersão de sílica e linha base. Para cada experimento, o objetivo principal foi a determinação do tempo mínimo de processo de homogeneização, o qual identificava o melhor impelidor.

A linha base é uma gama de produtos de acabamento usados como veículo para tingimento. As emulsões são basicamente óleo/água usadas na formulação da linha base ou para comercialização direta. A dispersão de sílica é realizada na composição da linha base e a linha B é um detergente para uso em processos de ribeira. O vaso de mistura usado foi um Becker de 3,5 litros. Os impelidores avaliados foram: disco Cawles, turbina Rushton, alta eficiência, 4 pás de 45°, hélice naval e 2 pás de 10°. As velocidades de rotação foram: 500 e 1000 rpm (linha B), 1250 e 1750 rpm (dispersão de sílica) e 1500 e 2000 rpm (emulsões e linha base). As variáveis analisadas nos testes foram viscosidade, densidade e/ou aspectos visuais.

Para a linha B, o impelidor de alta eficiência foi o melhor, proporcionando menores tempos de homogeneização. Para todos os impelidores a presença de chicana aumentou o tempo de mistura a uma velocidade de rotação constante. Analisando a dispersão de sílica, os tempos de molhagem para os diferentes impelidores na ausência de chicanas não apresentaram diferenças significativas nas velocidades de rotação utilizadas. A presença de chicanas fez com que o tempo de molhagem aumentasse consideravelmente. Para o tempo de dispersão, a presença de chicanas em rotação constante diminuiu os tempos de processo. Para todos os impelidores, um aumento da rotação provocou uma diminuição nos tempos, onde o menor tempo foi verificado com impelidor tipo Rushton e disco Cawlesna.

Na linha de emulsões os impelidores disco Cawles e turbina Rushton geraram os melhores resultados de mistura e os tempos de processo foram reduzidos na presença de chicana e com maiores velocidades de rotação. Já para a linha base, o impelidor Rushton demonstrou ser mais eficiente que os demais impelidores testados. Houve uma diminuição do tempo de mistura para sistemas com presença de chicana e com maior velocidade de rotação em todos os impelidores.

Os impelidores são escolhidos de maneira a fazer com que o líquido percorra determinados caminhos dentro do recipiente, visando a finalidade da agitação desejada. A seleção de impelidores é baseada principalmente na viscosidade do fluido e, em menor grau, no tamanho do tanque (BATTAGLINI, 1998). A Tabela 2 apresenta as características de alguns impelidores.

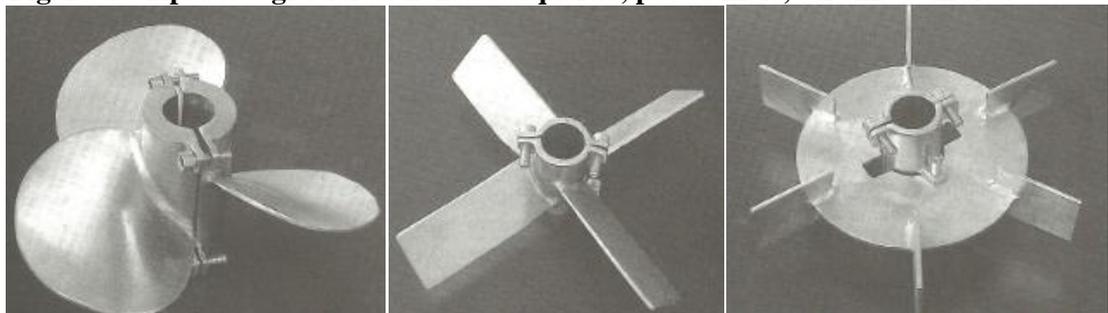
**Tabela 2 - Características de alguns impelidores.**

Tipo de impelidor	Faixa de viscosidade (Pa.s)	Rotação típica (rpm)	Utilização principal
Hélice	< 2	300 a 1750	Bombeamento
Pás	< 1000	20 a 150	Suspensão de sólidos
Turbina	< 50	100 a 350	Transferência de massa

Fonte: JOAQUIM JUNIOR et al., 2007.

Os impelidores, inicialmente, são classificados de acordo com o movimento que imprimem ao fluido em agitação. Existe escoamento axial, onde o líquido percorre um caminho paralelo à direção do eixo do agitador e escoamento radial, em que o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo do agitador. Quanto à forma, eles podem ser tipo hélice, pás e turbina, conforme mostra a Figura 4 (CUBAS, 2004).

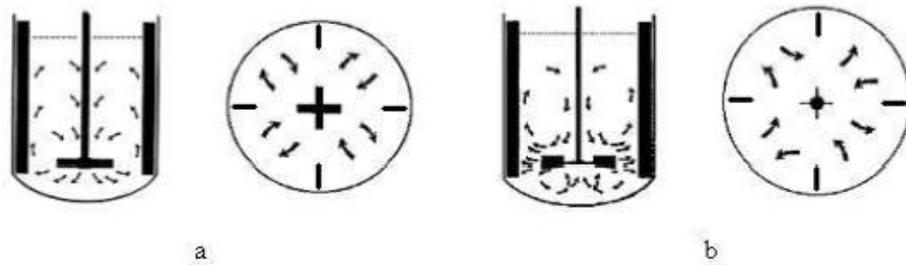
**Figura 4 - Tipos de agitadores: hélice à esquerda, pás ao meio, turbina à direita.**



Fonte: JOAQUIM JUNIOR et al. 2007.

Em reator com impelidor tipo hélice, o movimento do fluido é classificado como axial, Figura 5a, desta forma hélices são classificadas como impelidores do tipo axial. Este tipo de movimentação também pode ser observado para reatores operando com impelidor tipo pás inclinadas. O impelidor tipo turbina e o tipo pás produzem escoamento radial, Figura 5b (MICHELAN, 2006).

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



Fonte: MICHELAN, 2006.

A influência do tipo de vaso e do tipo de impelidor em vasos com glicerina e soluções de carbopol foi estudada por Sossa (2012). Os tanques de mistura estudados foram de forma cilíndrica e retangular, com capacidade volumétrica semelhante. Foram avaliados três impelidores de entrada lateral, cada um contendo três pás. O fluxo gerado pelos três impelidores é axial.

Sossa (2012) concluiu que impelidores que possuem maiores razões de passo (comprimento de uma rotação do impelidor) requerem uma maior energia e capacidade de bombeamento em comparação aos impelidores que possuem uma menor razão de passo.

Novaes (2008) estudou a influência da velocidade de agitação e do tipo de impelidor, em reator anaeróbio operado em batelada sequencial, escala piloto ( $1 \text{ m}^3$ ), com agitação mecânica e em duas configurações: uma com biomassa granulada (ASBR) e outra com biomassa imobilizada em suporte inerte de espuma de poliuretano (ASBBR), aplicadas ao tratamento de esgoto doméstico. No reator ASBR foi utilizada chicana para aumentar a turbulência.

Foram avaliados três tipos de impelidores (turbina com seis pás planas, turbina com seis pás inclinadas  $45^\circ$  e hélice com três pás) associados a duas intensidades de agitação (40 e 80 rpm), obtendo uma combinação de seis condições experimentais. Foram utilizados dois impelidores do mesmo tipo em cada um dos reatores.

No ASBBR o sistema na condição do impelidor hélice e intensidade de agitação igual a 80 rpm apresentou melhor eficiência na remoção de sólidos totais (38,7%) quando comparado às outras condições avaliadas. Quanto à remoção de matéria orgânica verificou-se que em média o ASBBR apresentou melhores eficiências com intensidade de agitação de 80 rpm. A análise da influência do tipo de impelidor no reator ASBBR foi baseada na intensidade de agitação de 80 rpm. As eficiências de remoção de matéria orgânica não apresentaram diferenças significativas com a mudança do tipo de impelidor. Porém, a

eficiência da remoção de sólidos totais foi superior na condição com impelidor do tipo hélice (38,7%), seguida dos impelidores tipo turbina de pás planas (28,4%) e pás inclinadas (27,1%).

No ASBR comparando o sistema quando operado com impelidor tipo turbina de pás planas constatou-se que quando ocorre o incremento da intensidade de agitação de 40 para 80 rpm, o reator ASBR tende a desestabilização. Para o impelidor tipo hélice, o aumento da intensidade de agitação e 40 rpm para 80 rpm resultou em uma melhoria na eficiência de remoção de matéria orgânica. Para o impelidor turbina de pás inclinadas, o aumento da intensidade de agitação de 40 para 80 rpm tendeu a desestabilizar o sistema.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta seção apresenta inicialmente a caracterização do óleo de soja refinado. Foram realizadas as seguintes análises: viscosidade, ponto de congelamento, densidade, índice de saponificação, índice de acidez e umidade.

Foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , que resultou em 8 experimentos para produção de biodiesel. As variáveis estudadas foram: o tipo de impelidor, a presença ou não de chicana e a velocidade de agitação.

Por fim foi apresentada a caracterização do biodiesel de soja. Foram analisadas a viscosidade, a densidade, o índice de acidez e a umidade.

### 4.1 Caracterização do óleo de soja

Foram determinados os seguintes parâmetros para o óleo de soja através de análises físico-químicas:

- ✓ Viscosidade;
- ✓ Ponto de congelamento;
- ✓ Densidade;
- ✓ Índice de acidez;
- ✓ Índice de saponificação;
- ✓ Umidade.

#### 4.1.1 Viscosidade

Viscosidade é o atrito interno de um fluido provocado pela interação entre suas moléculas. Deve-se exercer uma força para que uma camada de fluido deslize sobre outra devido à viscosidade. Tanto os líquidos como os gases são viscosos. Nos líquidos, com o aumento da temperatura, o coeficiente de viscosidade decresce.

A análise da viscosidade foi feita de acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM) D 445 (2006).

Foi ligado o banho termostático, controlando a temperatura em 40 °C. Quando a temperatura estabilizou em 40 °C, o viscosímetro de Ostwald de 200 foi imerso no banho. A unidade é mostrada na Figura 6. Foram medidos cerca de 8 mL da amostra para colocar na maior entrada do viscosímetro. Em seguida, o pipetador foi acoplado na menor entrada do

viscosímetro e a amostra foi puxada até passar do menisco superior. Retirou-se o pipetador para a amostra escoar. Quando a amostra passou pelo menisco superior o tempo começou a ser marcado com o cronômetro até que a amostra passasse do menisco inferior. Repetiu-se o procedimento três vezes e calculou-se a média dos tempos gastos.

**Figura 6 - Unidade para análise da viscosidade.**



Fonte: Autora, 2012.

A viscosidade da amostra foi calculada pela Equação 1:

$$v = t \times K \quad (1)$$

Onde:

$v$  é a viscosidade em cst;

$t$  é a média dos tempos em segundos;

$K$  é a constante do viscosímetro (para o viscosímetro de 200:  $K = 0,1125 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ).

#### 4.1.2 Ponto de Congelamento

Ponto de congelamento de um líquido ou de um sólido fundido é a mais elevada temperatura em que o mesmo se solidifica. O ponto de congelamento foi determinado de acordo com Lutz (2008).

Foram colocados cerca de 10 mL da amostra no tubo de ensaio que será colocado sob refrigeração. Em seguida o termômetro foi inserido na amostra, que foi levada ao refrigerador. Com o termômetro, agitou-se suavemente o líquido até que ele começasse a solidificar. Assim

que surgiu o primeiro cristal, indicando o início do congelamento, anotou-se a temperatura, tomada como ponto de congelamento.

#### 4.1.3 Densidade

Densidade é uma propriedade específica por ser uma característica própria de cada material. Densidade é a massa por unidade de volume. Os líquidos, por terem as partículas de suas moléculas mais distanciadas umas das outras, têm densidades bem menores em relação a dos sólidos. A análise da densidade foi feita de acordo com a ASTM D 4052 (2011).

Foi colocado um pouco da amostra no béquer e em seguida colocou-se o béquer no banho de água com gelo para atingir a temperatura de 25 °C. O densímetro Anton Paar modelo DMA 35 N foi colocado em contato com a amostra, como mostra a Figura 7, e o valor da densidade apareceu no visor do densímetro. Esse procedimento foi ser repetido três vezes para a temperatura de 25 °C. Em seguida, esperou-se até que a temperatura baixe para 20 °C, e novamente faz-se três leituras da densidade. A densidade a 20 °C e a 25 °C foi calculada fazendo a média aritmética dos três valores obtidos. Estas temperaturas foram escolhidas para os valores serem comparados com a ANVISA (BRASIL, 1999).

**Figura 7 - Unidade para determinar densidade.**



Fonte: Autora, 2012.

#### 4.1.4 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Este foi determinado segundo Lutz (2008).

Foram pesadas 2 g da amostra no erlenmeyer. Foram medidos 25 mL de solução de éter etílico – etanol (2:1) neutra para adicionar no erlenmeyer. Duas gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas. A solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M (padronizada) foi colocada na bureta e titulou-se até o aparecimento da coloração rósea.

O índice de acidez foi calculado através da Equação 2:

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

Onde:

*I.A.* é o índice de acidez em %;

*V* é o volume da solução de hidróxido de sódio, em mL, gasto na titulação;

*f* é o fator da solução do hidróxido de sódio;

*M* é a molaridade do hidróxido de sódio;

*m* é a massa da amostra, em g.

#### 4.1.5 Índice de Saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. O índice de saponificação foi determinado segundo Lutz (2008).

Foram pesadas de 4 a 5 g da amostra e adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH a 4% m/v. Foi preparado um branco (sem amostra) para proceder ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. O condensador de água foi conectado e a amostra foi deixada a temperatura de 70 °C, até a completa saponificação da amostra ou até que tenha passado 2 horas. Após o resfriamento do frasco, o condensador foi desconectado e adicionou-se 1 mL da solução de fenolftaleína. Titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5 M (padronizada) até o desaparecimento da cor rósea.

O índice de saponificação foi calculado pela Equação 3:

$$I.S. = \frac{28,05 \times f \times (V_B - V_A)}{m} \quad (3)$$

Onde:

$I.S.$  é o índice de saponificação;

$f$  é o fator da solução de HCl 0,5 M;

$V_B$  é o volume gasto na titulação do branco, em mL;

$V_A$  é o volume gasto na titulação da amostra, em mL;

$m$  é a massa da amostra, em g.

#### 4.1.6 Umidade

A água está presente em todos os alimentos, em maior ou menor proporção. A umidade, por definição, é a água contida no alimento e pode ser classificada em: umidade de superfície, que é a água presente na superfície externa do alimento e que é facilmente evaporada e umidade adsorvida, que é a água encontrada no interior do alimento sem combinar-se quimicamente com este. A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida.

A análise da umidade foi feita de acordo com a ASTM D 6304 (2007). A umidade foi determinada usando o equipamento Karl Fisher apresentado na Figura 8. O procedimento foi realizado em triplicata e a média dos valores encontrados foi calculada.

**Figura 8 - Equipamento determinador de umidade Karl Fisher.**



Fonte: Autora, 2012.

## 4.2 Obtenção do biodiesel de soja

O planejamento de experimentos tem como objetivo extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica. Deve ser definido que tipo de informação se está buscando, isto é, ao final dos experimentos o que se quer saber. Dependendo do que se queira, algumas técnicas serão mais vantajosas, enquanto outras serão simplesmente inócuas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos  $k$  fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator  $k$  está presente em apenas dois níveis. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes níveis desses fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados (SILVA, 2008).

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese do biodiesel resultante da reação e para avaliar a influência das variáveis escolhidas, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis estudadas nessa etapa foram: impelidor, chicana e velocidade de agitação. Os impelidores e a chicana utilizados foram construídos no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). Os parâmetros fixos foram: temperatura (70 °C); razão molar óleo/álcool (1/10); quantidade de catalisador (1,5%) e tempo reacional (30 min). Esses parâmetros foram escolhidos baseado no trabalho de Quintela *et al.* (2007) que fez 19 experimentos de produção de biodiesel de soja em diferentes condições e obteve 99% de rendimento utilizando estes parâmetros. Os limites associados a cada variável estão representados na Tabela 3. O limite inferior é representado por -1 e o limite superior por +1.

**Tabela 3 - Níveis dos parâmetros utilizados no planejamento fatorial completo.**

Nível	Chicana	Impelidor	Velocidade de agitação
-1	Sem	Tipo turbina	150rpm
+1	Com	Tipo pás inclinadas	350rpm

Fonte: Autora, 2012.

Os impelidores usados foram tipo turbina e tipo pás inclinadas. A Tabela 4 contém o número de pás e as dimensões para cada impelidor. As dimensões são especificadas na literatura em Joaquim Junior et al.(2007).

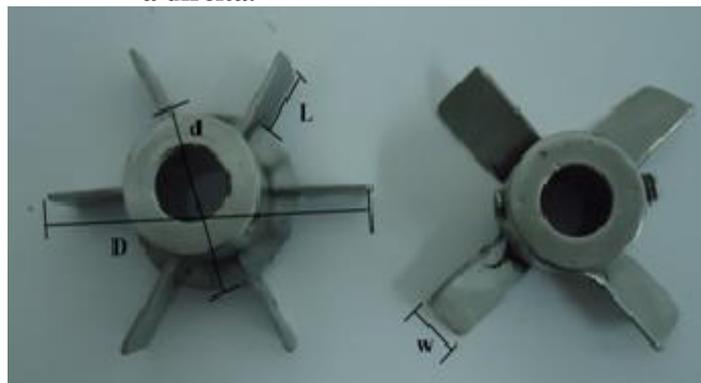
**Tabela 4 – Dimensões dos impelidores tipo pás inclinadas e tipo turbina.**

Impelidor	$n$	$L$	$w$	$d$	$D$
Turbina	6	$1/4D$ (1,25 cm)	$1/5D$ (1 cm)	$2/3D$ (3,33 cm)	5 cm
Pás inclinadas	4	$3/10D$ (1,5 cm)	$1/5D$ (1 cm)	-----	5 cm

$n$  – número de pás;  $L$  – comprimento da pá;  $w$  – largura da pá;  $d$  – diâmetro do disco;  $D$  – diâmetro do impelidor.  
Fonte: Autora, 2012.

A Figura 9 a seguir mostra as dimensões dos impelidores utilizados nos experimentos.

**Figura 9 – Impelidor tipo turbina a esquerda e tipo pás a direita.**



Fonte: Autora, 2012.

A matriz experimental para o planejamento  $2^3$  é apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5 - Matriz de planejamento.**

Experimento	Chicana	Impelidor	Vel. Agitação
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 maneira aleatória, logo a numeração não corresponde à ordem em que são realizados os experimentos e, em cada experimento, será produzido biodiesel etílico de soja.

O biodiesel de soja foi obtido através da reação de transesterificação utilizando etanol como agente alcoólico e hidróxido de sódio como catalisador. Inicialmente foram pesados 800 g de óleo de soja. Sabendo que o peso molecular do óleo de soja é 884 g/mol e o do etanol é 46 g/mol, foram pesados 416,3 g de etanol anidro (equivalente à razão molar óleo: álcool de 1:10) e 12 g de NaOH (equivalente a 1,5% da massa do óleo).

Em seguida, o NaOH e o etanol foram misturados até formar uma mistura homogênea. Enquanto isso, o óleo de soja era colocado no reator de vidro com capacidade de 2 L, equipado com camisa de circulação de água e agitação mecânica. A unidade é apresentada na Figura 10. O reator é conectado ao banho termostatizado (Modelo TE-184) para atingir a temperatura de 70°C. Após atingida esta temperatura, a mistura de catalisador e etanol foi adicionada ao óleo com agitação (150 rpm ou 350 rpm), monitorada por um multímetro digital (Modelo ET-14000). A reação durou 30 minutos.

**Figura 10 - Unidade para produção de biodiesel.**



Fonte: Autora, 2012.

Durante a corrida experimental foram retiradas amostras nos seguintes tempos:  $t_1 = 0,5$  min;  $t_2 = 1$  min;  $t_3 = 1,5$  min;  $t_4 = 2$  min;  $t_5 = 3$  min;  $t_6 = 4$  min;  $t_7 = 5$  min;  $t_8 = 10$  min;  $t_9 = 20$  min e  $t_{10} = 30$  min.

Para garantir que o processo reativo fosse encerrado no exato momento da coleta da amostra e consequente purificação do biodiesel, foram colocados 2,5 mL de ácido sulfúrico diluído 1:100 em 10 frascos e retiraram-se, a cada instante, as alíquotas de 10 mL da mistura reacional para adicionar nos frascos com o ácido. Depois houve a centrifugação, utilizando a centrífuga Petro Teste Modelo 6-15H, e separou-se a parte inferior da separação. O pH do biodiesel foi determinado; caso o pH não estivesse entre 5 e 7, o biodiesel era lavado com água destilada na metade da quantidade de ácido utilizada na lavagem anterior até que o pH ficasse nessa faixa. Após as lavagens, foi adicionado o sulfato de magnésio, agente secante, para remoção da umidade. O agente secante foi então removido do biodiesel através de filtração simples.

A purificação foi realizada a fim de retirar a glicerina formada e, retirar as impurezas do óleo. Ao adicionar ácido sulfúrico, há a separação das fases. A fase menos densa contém ésteres etílicos (biodiesel), excesso de álcool e catalisador não reagido. A fase mais densa é formada por glicerina, sabão, excesso de álcool e catalisador que não reagiu.

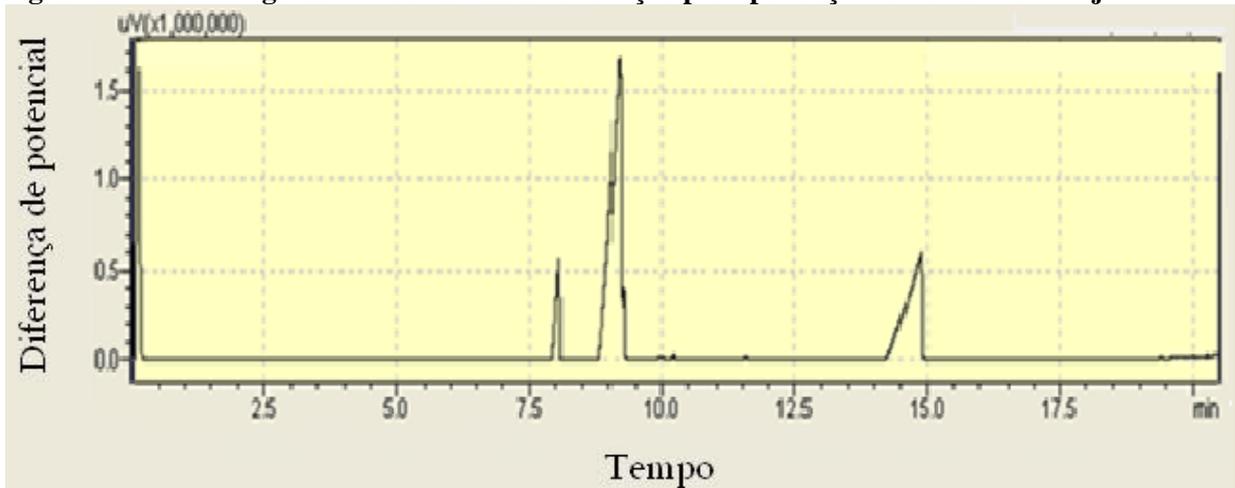
O rendimento do óleo em biodiesel é determinado por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID e uma coluna capilar de 2,3 m. A temperatura do detector é de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno é programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) é usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste.

A amostra a ser analisada é preparada a partir da mistura de aproximadamente 0,15 mL do biodiesel com 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais hexano). Com a seringa de vidro de 10 µL, retira-se uma alíquota de 1 µL para injetar no cromatógrafo. As análises foram feitas em duplicata.

Os cromatogramas típicos obtidos no início (30 segundos) e no final (30 minutos) da reação de produção de biodiesel de soja são apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

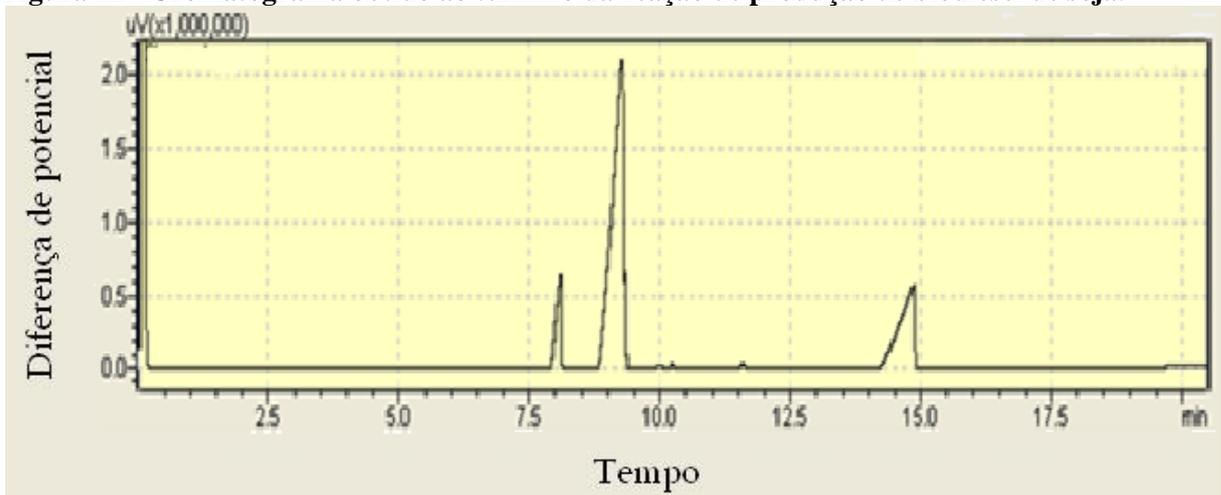
Para as Figuras 11 e 12, os primeiros picos são os ésteres alquílicos que contêm os ácidos graxos presentes em maior quantidade no óleo usado como matéria-prima. Como o óleo utilizado foi o óleo de soja, o primeiro pico, que é menor, representa os ésteres alquílicos que possuem os ácidos graxos com 16 átomos de carbono (palmítico e palmitoléico) e o segundo pico, o maior, representa os ésteres alquílicos que possuem os ácidos graxos com 18 átomos de carbono (esteárico, oléico, linoléico e linolênico). O último pico representa a tricapilina.

Figura 11 - Cromatograma obtido no início da reação para produção de biodiesel de soja.



Fonte: Autora, 2012.

Figura 12 - Cromatograma obtido ao término da reação de produção de biodiesel de soja.



Fonte: Autora, 2012.

O rendimento em ésteres é calculado através da equação 4:

$$Rendimento(\%) = \frac{m_{tricapilina} \times A_s \times f \times 100}{A_{tricapilina} \times m_s} \quad (4)$$

Onde:

$m_{tricapilina}$  é a massa do padrão interno;

$A_s$  é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra;

$f$  é o fator de resposta;

$A_{tricapilina}$  é a área do pico referente ao padrão interno;

$m_s$  é a massa da amostra.

### **4.3 Caracterização do biodiesel de soja**

Para o biodiesel de soja foram determinados, utilizando a mesma metodologia utilizada para analisar o óleo de soja, os seguintes parâmetros: viscosidade, densidade, índice de acidez e umidade.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados para a caracterização do óleo de soja e do biodiesel de soja e também discute os resultados da avaliação do tipo de impelidor, da presença ou não de chicana e da velocidade de agitação na produção do biodiesel.

### 5.1 Caracterização do óleo de soja

A Tabela 6 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas do óleo de soja.

**Tabela 6 - Propriedades físico - químicas do óleo de soja.**

Características	Valores encontrados	Valores da literatura
Viscosidade, 40°C (cst)	39,01	32,7*
Ponto de congelamento (°C)	< -8	-12,2**
Densidade relativa, 20°C	0,919	0,919-0,925***
Densidade relativa , 25°C	0,916	0,916-0,922***
Índice de acidez (g de ac. oleico/100g)	0,16	< 0,3***
Índice de saponificação	180	189-195***
Umidade (%)	0,068	<0,05****

FONTE: \*DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; \*\*MA; HANNA, 1999; \*\*\*ANVISA (BRASIL, 1999); \*\*\*\*TEIXEIRA, 2005b.

Os valores encontrados estão semelhantes aos valores encontrados na literatura. O índice de saponificação ficou um pouco abaixo do valor da literatura, enquanto a viscosidade e a umidade ficaram pouco acima do valor da literatura. As análises foram realizadas em duplicata e algumas em triplicata.

O valor da viscosidade do óleo é superior ao valor da viscosidade de diesel, 1,9-4,1 cst (MA; HANNA, 1999). Por isso é realizada a transesterificação, pois o biodiesel tem a viscosidade mais próxima da viscosidade do diesel.

Na análise do ponto de congelamento, o óleo de soja ficou sob refrigeração até a temperatura de -8 °C e não foi observada a formação de cristais.

Uma provável explicação para as diferenças nos valores obtidos e os valores da literatura é a diferença na pureza do óleo. As metodologias usadas também podem ter sido diferentes.

## 5.2 Caracterização do biodiesel de soja

A Tabela 7 apresenta os valores das propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja obtido no experimento 2, que obteve 99,8% de rendimento ao fim da reação.

**Tabela 7 - Propriedades físico-químicas para o biodiesel de soja.**

Características	Valores encontrados	Valores da literatura
Viscosidade, 40°C (cst)	5,0625	3,0-6,0*
Densidade, 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8734	0,850-0,900*
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,08	<0,5*
Umidade (%)	0,1	<0,05*

FONTE: \*ANP (BRASIL, 2008).

Para o biodiesel de soja, os valores da viscosidade e da densidade estão de acordo com os valores da ANP. Já os valores do índice de acidez e da umidade foram elevados.

## 5.3 Obtenção do biodiesel de soja

A Tabela 8 a seguir apresenta os resultados dos rendimentos em porcentagem obtidos nas corridas experimentais nos tempos  $t_1 = 0,5$  min;  $t_2 = 1$  min;  $t_3 = 1,5$  min;  $t_4 = 2$  min;  $t_5 = 3$  min;  $t_6 = 4$  min;  $t_7 = 5$  min;  $t_8 = 10$  min;  $t_9 = 20$  min e  $t_{10} = 30$  min.

**Tabela 8 - Rendimentos médios (%) obtidos nas corridas experimentais.**

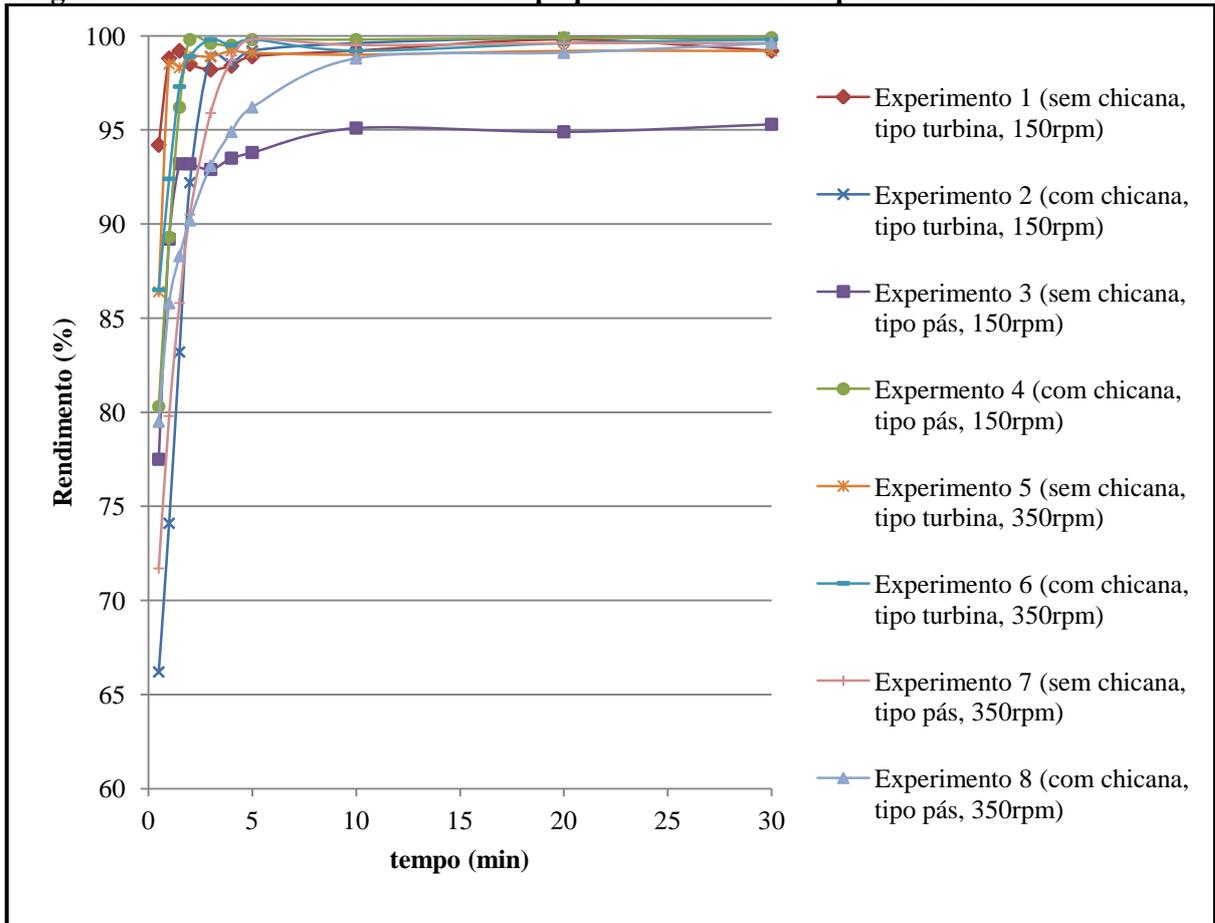
Número do experimento	$t_1$ 0,5	$t_2$ 1	$t_3$ 1,5	$t_4$ 2	$t_5$ 3	$t_6$ 4	$t_7$ 5	$t_8$ 10	$t_9$ 20	$t_{10}$ 30
1	94,2	98,8	99,2	98,5	98,2	98,4	98,9	99,2	99,8	99,2
2	66,2	74,1	83,2	92,2	98,9	98,5	99,2	99,6	99,9	99,8
3	77,5	89,2	93,2	93,2	92,9	93,5	93,8	95,1	94,9	95,3
4	80,3	89,3	96,2	99,8	99,6	99,5	99,8	99,8	99,9	99,9
5	86,4	98,5	98,3	98,9	98,9	99,2	99,1	99,0	99,2	99,2
6	86,5	92,4	97,3	98,9	99,8	99,5	99,8	99,2	99,6	99,8
7	71,7	79,8	85,8	90,5	95,9	98,7	99,8	99,5	99,6	99,6
8	79,5	85,8	88,3	90,2	93,1	94,9	96,2	98,8	99,1	99,6

Fonte: Autora, 2012.

A Figura 13 apresenta os valores com os rendimentos apresentados na Tabela 5 em função do tempo para as 8 corridas experimentais.

Observa-se que inicialmente os valores dos rendimentos variaram, mas em aproximadamente 4 minutos todos os experimentos já obtiveram valores de rendimentos altos, e esses valores não alteraram significativamente após esse tempo.

**Figura 13 - Gráfico de rendimento x tempo para as 8 corridas experimentais.**

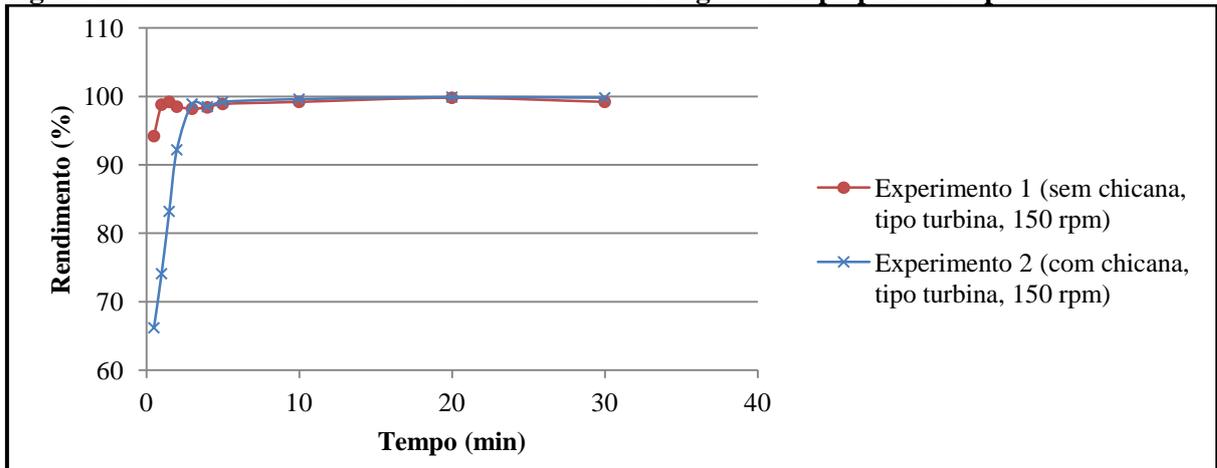


Fonte: Autora, 2012.

As Figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam os gráficos comparativos para avaliar a influência da presença de chicana nas reações.

Para os experimentos 1 e 2, Figura 14, com velocidade de agitação de 150 rpm e impelidor tipo turbina, observa-se que a chicana teve influência nos primeiros minutos da reação, onde no experimento 2, que é na presença de chicana, o rendimento inicial foi menor. Ao longo do tempo a presença de chicana não teve influência significativa nos valores dos rendimentos.

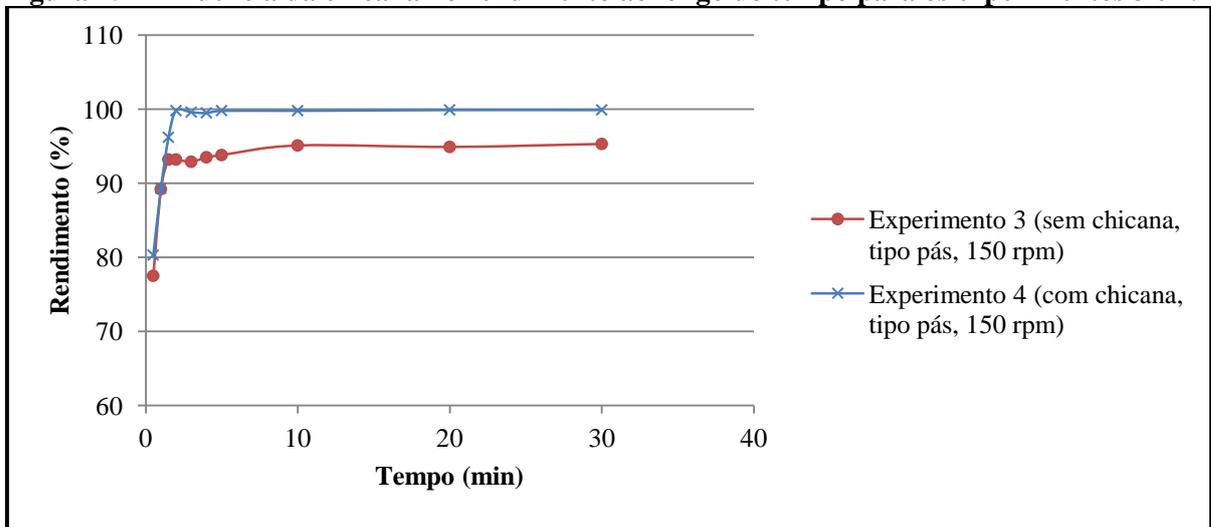
**Figura 14 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 2.**



Fonte: Autora, 2012.

Na Figura 15, para o impelidor tipo pás com velocidade de 150 rpm e sem chicana (experimento 3) foi obtido um rendimento inicial menor ao comparar os experimentos 3 e 4. A presença de chicana (experimento 4) proporcionou um aumento em torno de 5% para todos os ensaios analisados a partir de 2 minutos de amostragem.

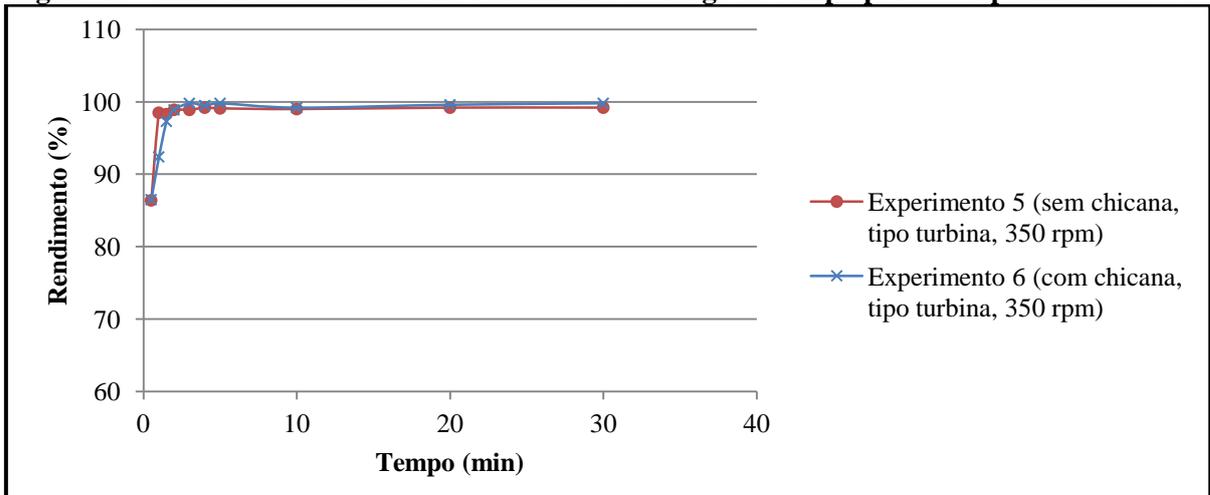
**Figura 15 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 3 e 4.**



Fonte: Autora, 2012.

Na Figura 16, a presença de chicana não se mostrou muito determinante para os experimentos 5 e 6 (velocidade de 350 rpm e impelidor tipo turbina), pois os valores dos rendimentos foram muito próximos para esses experimentos ao longo do tempo, isto mostra que para altas velocidades de agitação o efeito da chicana é pouco expressivo.

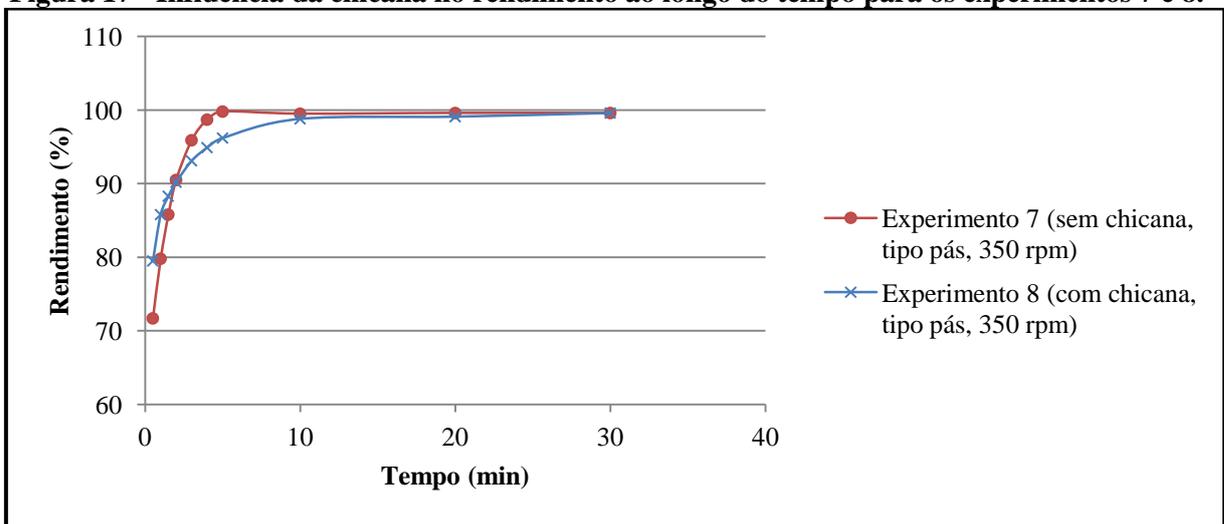
**Figura 16 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 5 e 6.**



Fonte: Autora, 2012.

Nos experimentos 7 e 8,, Figura17, com velocidade de 350 rpm e impelidor tipo pás, a presença ou não de chicana não teve influência significativa, pois os valores dos rendimentos ao longo do tempo para esses experimentos foram próximos. Isto mostra, como já citado, que a presença de chicana para agitação de 350 rpm, independente do tipo de impelidor, pouco afeta o rendimento da reação.

**Figura 17 - Influência da chicana no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 7 e 8.**



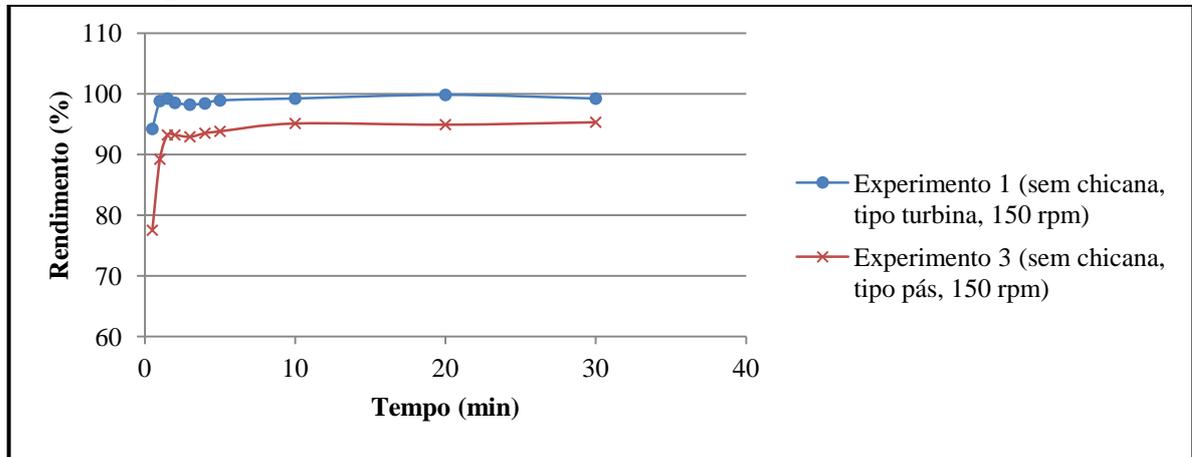
Fonte: Autora, 2012.

Os gráficos comparativos para avaliar a influência do tipo de impelidor nas reações são mostrados abaixo, Figuras 18, 19, 20 e 21.

Na Figura 18, avaliando-se os experimentos com velocidade de agitação de 150 rpm e sem chicana, foi observado que o experimento 1 (impelidor tipo turbina) obteve maiores

rendimentos ao ser comparado com o experimento 3 (impelidor tipo pás), mostrando que o impelidor tipo turbina, para estas condições, apresenta melhores resultados.

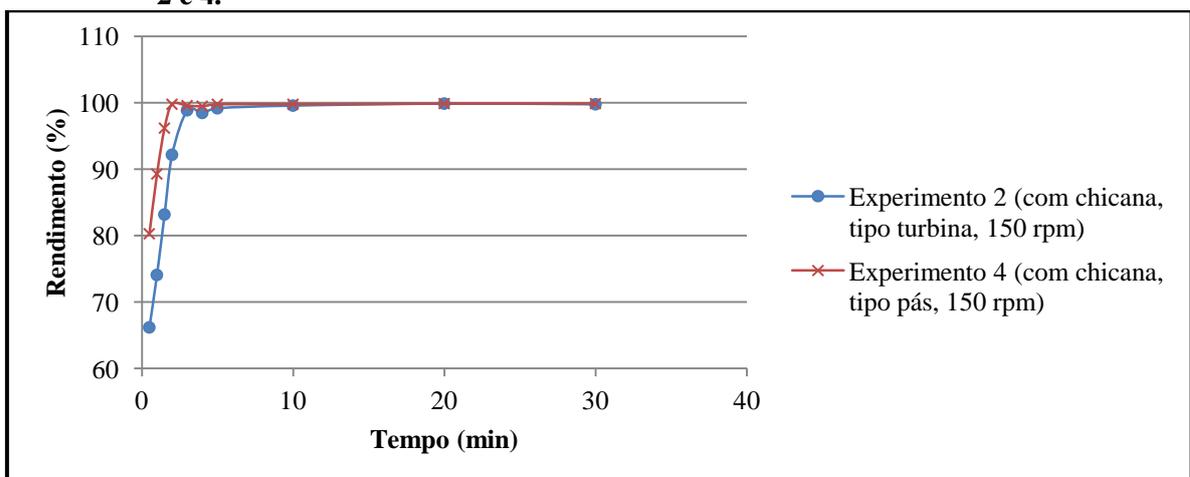
**Figura 18 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 3.**



Fonte: Autora, 2012.

Na Figura 19, para os experimentos 2 e 4, com chicana e velocidade de agitação de 150 rpm, um maior rendimento inicial foi observado quando se usou impelidor tipo pás (experimento 4), mas a partir de 4 minutos os rendimentos foram próximos para os dois experimentos. Isto mostra que o tipo de impelidor na presença de chicana é expressivo no início da reação.

**Figura 19 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 2 e 4.**

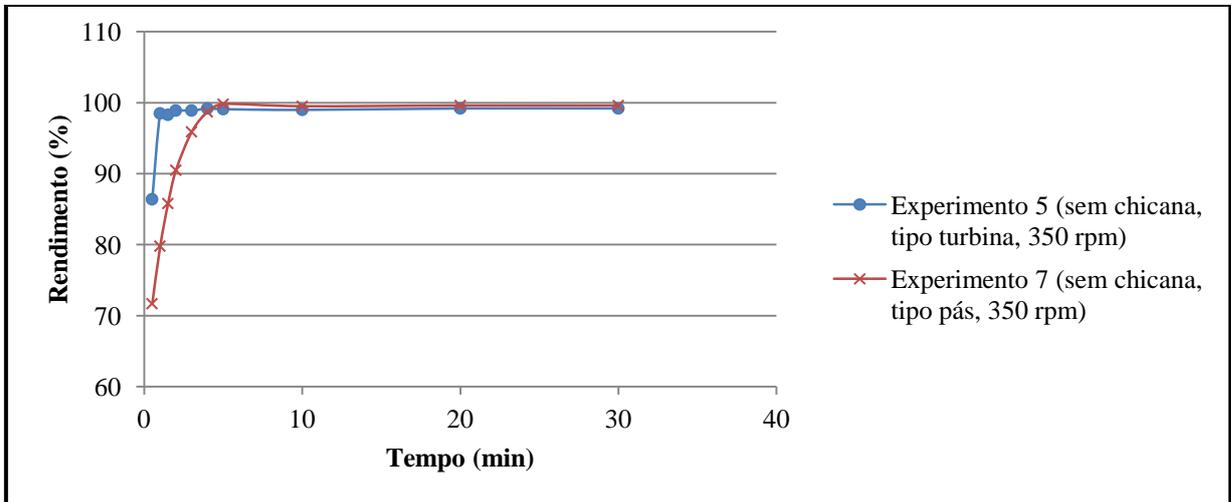


Fonte: Autora, 2012.

Comparando os experimentos sem chicana e com velocidade de agitação de 350 rpm, Figura 20, nos primeiros minutos o experimento 5 (impelidor tipo turbina) obteve maiores

rendimentos se comparado ao experimento 7 (impelidor tipo pás). A partir de 4 minutos, o tipo de impelidor usado não exerceu influência expressiva sobre os rendimentos obtidos.

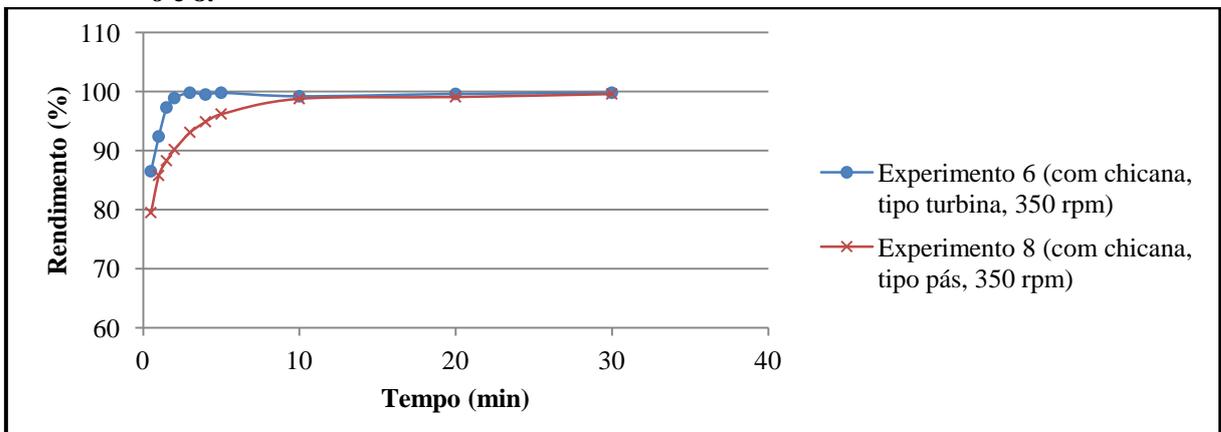
**Figura 20 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 5 e 7.**



Fonte: Autora, 2012.

Para os experimentos com chicana e velocidade de agitação de 350 rpm, Figura 21, o experimento com impelidor tipo turbina (experimento 6) obteve maiores valores de rendimento ao longo do tempo quando comparado ao experimento com impelidor tipo pás (experimento 8). Em torno de 10 minutos os valores dos rendimentos para esses dois experimentos foram próximos.

**Figura 21 - Influência do impelidor no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 6 e 8.**

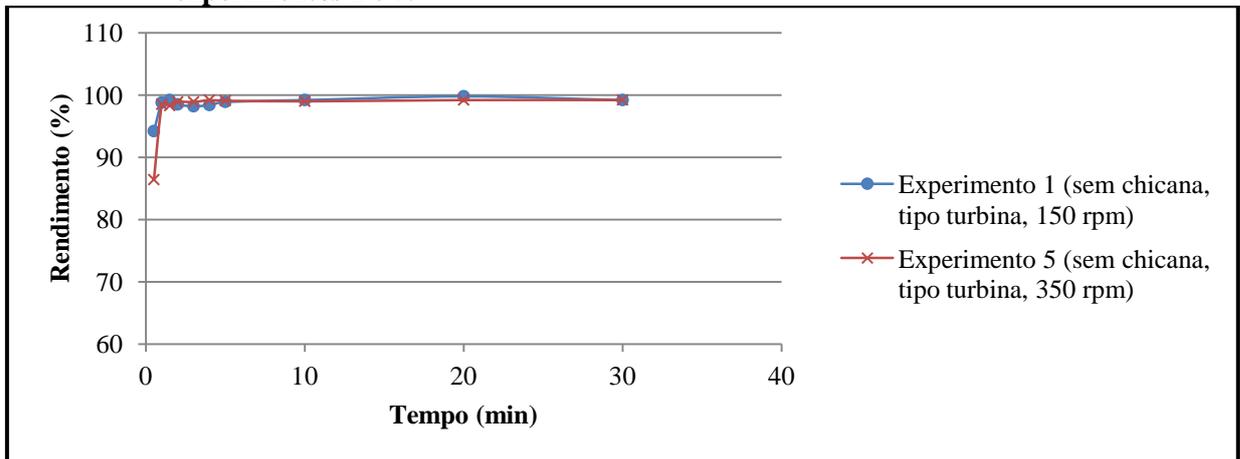


Fonte: Autora, 2012.

Os gráficos comparativos para avaliar a influência da velocidade de agitação nas reações são mostrados nas Figuras 22, 23, 24 e 25.

Para reações com impelidor tipo turbina e sem chicana, Figura 22, o experimento 1 (150 rpm) obteve maior rendimento no primeiro minuto quando comparado ao experimento 5 (350 rpm). Mas depois a variação na velocidade de agitação foi pouco expressiva.

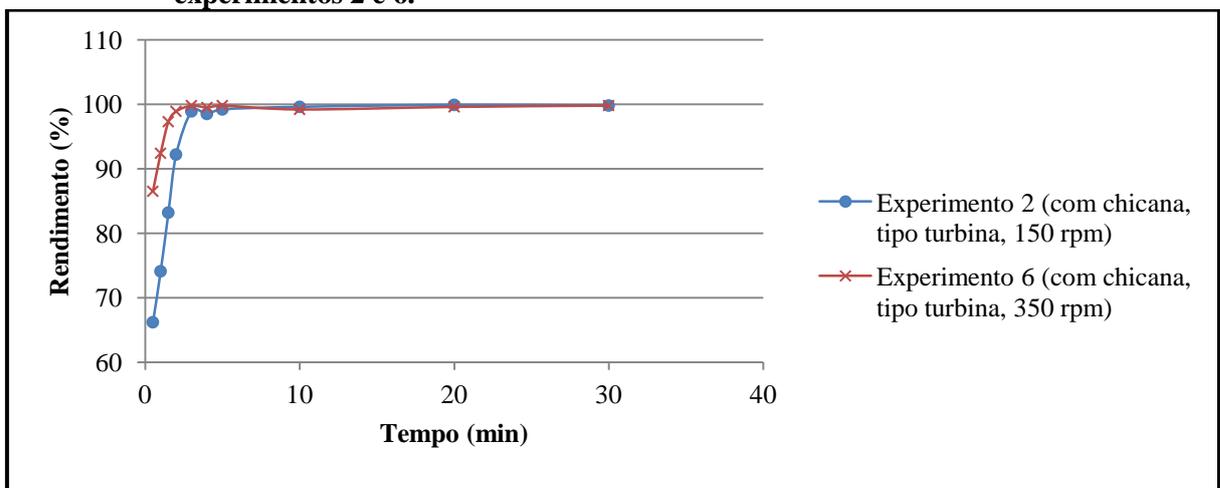
**Figura 22 - Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 1 e 5.**



Fonte: Autora, 2012.

Para os experimentos 2 e 6, Figura 23, com chicana e impelidor tipo turbina, nos primeiros minutos o experimento 6 (350 rpm) obteve maiores rendimentos, mas a partir dos 4 minutos os rendimentos são semelhantes ao longo do tempo para os dois experimentos, mostrando que a velocidade de agitação é pouco expressiva para estas condições.

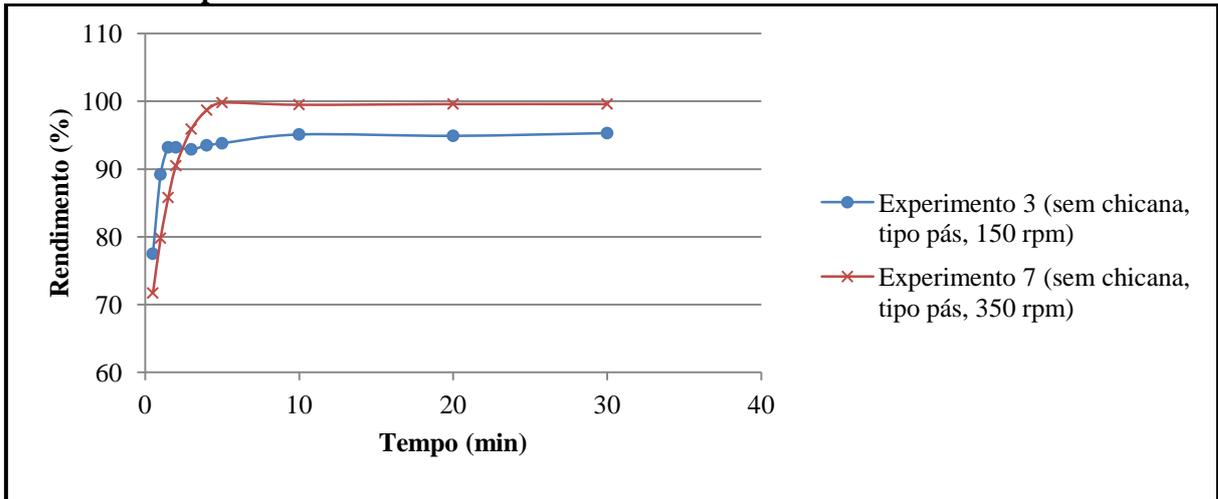
**Figura 23 - Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 2 e 6.**



Fonte: Autora, 2012.

Na Figura 24, para os experimentos realizados sem chicana e com impelidor tipo pás, observou-se que o experimento 7 (350 rpm) obteve maiores rendimentos na maior parte do tempo quando comparado ao experimento 3 (150 rpm). Isto mostra que para estas condições maior velocidade de agitação leva a maiores rendimentos.

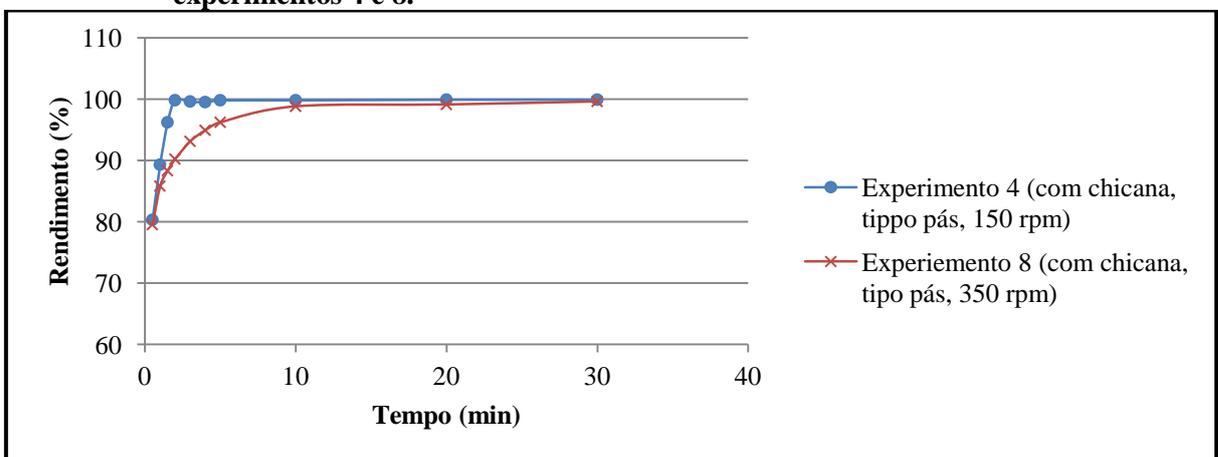
**Figura 24 - Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 3 e 7.**



Fonte: Autora, 2012.

A Figura 25, para as reações com chicana e impelidor tipo pás, os valores dos rendimentos foram próximos ao longo do tempo para os experimentos 4 (150 rpm) e 8 (350 rpm), mas nos primeiros minutos o experimento 4 obteve maiores valores de rendimento, mostrando que inicialmente a presença de chicana é mais expressiva com velocidade mais baixa.

**Figura 25 - Influência da velocidade de agitação no rendimento ao longo do tempo para os experimentos 4 e 8.**



Fonte: Autora, 2012.

Devido a grande dificuldade de análise dos efeitos advindos da interação entre as variáveis estudadas no processo de agitação e mistura, foi utilizado o planejamento fatorial completo  $2^3$ , tendo sido consideradas 3 variáveis (tipo de impelidor, presença ou não de chicanas e velocidade de agitação) canalizadas em dois níveis extremos, resultando em 8 experimentos. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para o cálculo dos efeitos foi utilizado o software Statistica 9.0. Todos os resultados encontrados estão na faixa de 95% de confiança.

Foram calculados os efeitos principais para chicana, impelidor e velocidade de agitação, Figura 26. Também foram encontrados os efeitos de interação entre chicana e impelidor, chicana e velocidade de agitação e impelidor e velocidade de agitação.

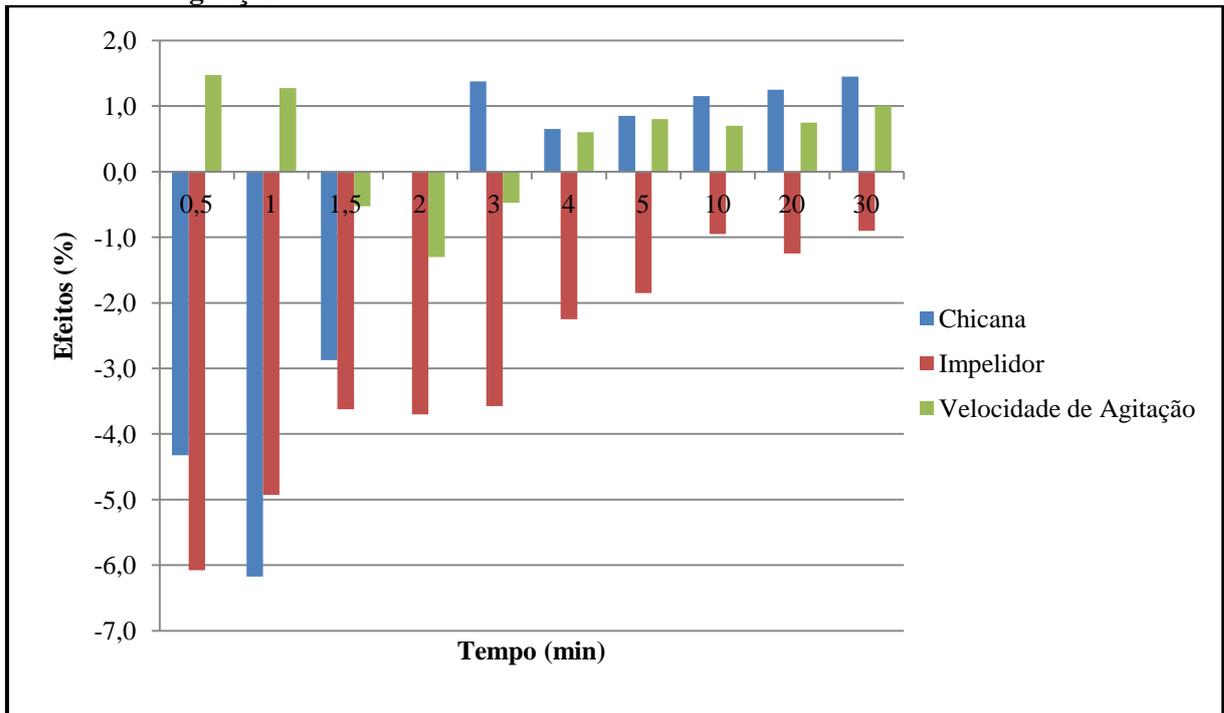
Os efeitos foram avaliados nos tempos  $t_1 = 0,5$  min;  $t_2 = 1$  min;  $t_3 = 1,5$  min;  $t_4 = 2$  min;  $t_5 = 3$  min;  $t_6 = 4$  min;  $t_7 = 5$  min;  $t_8 = 10$  min;  $t_9 = 20$  min e  $t_{10} = 30$  min.

Os efeitos representam a influência que cada variável exerce sobre a resposta do sistema (rendimento). Observando a Figura 26, em 0,5 minuto, 1 minuto e 1,5 minuto o efeito decresce 4,5%, 6% e 3%, respectivamente, quando passa do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana). Em 2 minutos a chicana não exerce efeito sobre os rendimentos. Depois dos 3 minutos o rendimento aumenta muito pouco quando passa do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana). No início da reação, a ausência de chicana leva a maiores rendimentos, e após os 3 minutos, a presença ou não de chicana é pouco expressiva.

Ainda de acordo com a Figura 26, passando do nível inferior (impelidor tipo turbina) para o nível superior (impelidor tipo pás) o efeito decresce em todos os tempos. No tempo 0,5 minutos (30 segundos) decresce, em média, 6% e esse valor vai diminuindo ao longo do tempo e em 30 minutos o rendimento decresce 1%. O impelidor tipo turbina leva a melhores rendimentos ao longo de toda a reação.

Os efeitos tiveram valores muito pequenos quando se muda de nível a velocidade de agitação, como apresenta a Figura 26, e, na maior parte do tempo, o rendimento aumenta com o aumento da velocidade, devido ao fato do aumento da velocidade favorecer o choque entre as moléculas de óleo e álcool durante o processo reacional.

**Figura 26 - Efeitos principais ao longo do tempo para chicana, impelidor e velocidade de agitação.**



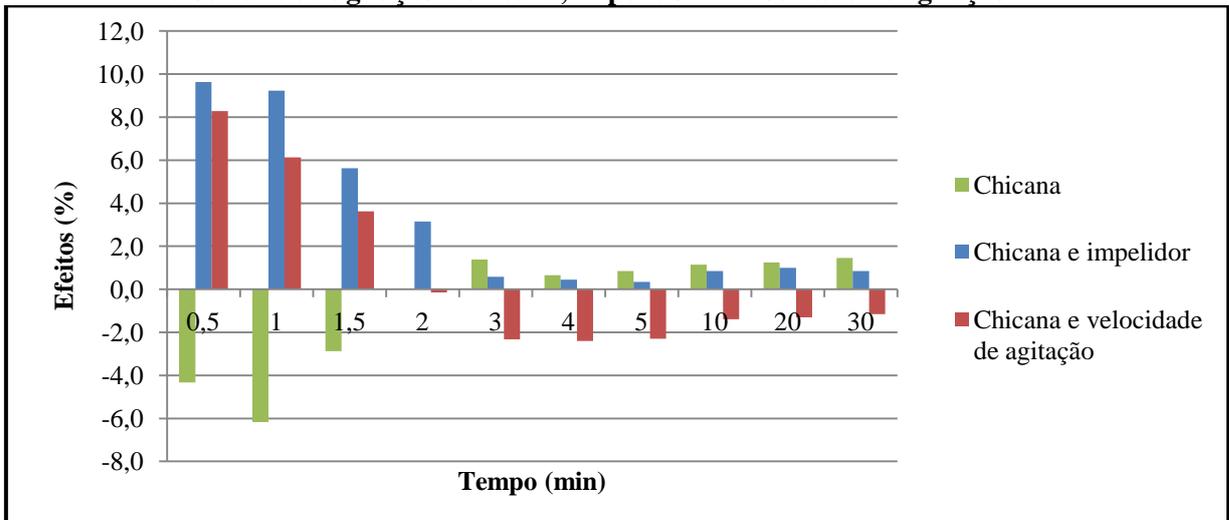
Fonte: Autora, 2012.

Os efeitos de interação entre chicana e impelidor, e chicana e velocidade de agitação comparados ao efeito principal da chicana são mostrados na Figura 27.

Na Figura 27 é possível observar que os efeitos de interação são maiores do que o efeito principal para a chicana. Quando se passa a variável chicana do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana) e a variável impelidor do nível inferior (tipo turbina) para o nível superior (tipo pás) o efeito positivo é mais expressivo até os 2 minutos. Em 0,5 minutos (30 segundos) ele aumenta 9% e esse aumento vai decrescendo até que em 2 minutos o aumento é de 3%. Ao analisar o efeito de interação entre chicana e impelidor, a presença de chicana e o impelidor tipo pás levaram a maiores rendimentos.

Ainda analisando a Figura 27, passando do nível inferior (sem chicana e 150 rpm) para o nível superior (com chicana e 350 rpm) o efeito é positivo, mas vai decaindo ao longo do tempo e nos tempos 0,5, 1 e 1,5 minutos, tem os valores de 8%, 6% e 4%, respectivamente. Depois de 2 minutos essa interação já não é expressiva sobre os rendimentos. A presença de chicana e a velocidade de agitação de 350 rpm levam a maiores rendimentos nos primeiros minutos da reação.

**Figura 27 – Efeito principal da chicana e efeito de interação de chicana e impelidor e chicana e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação.**

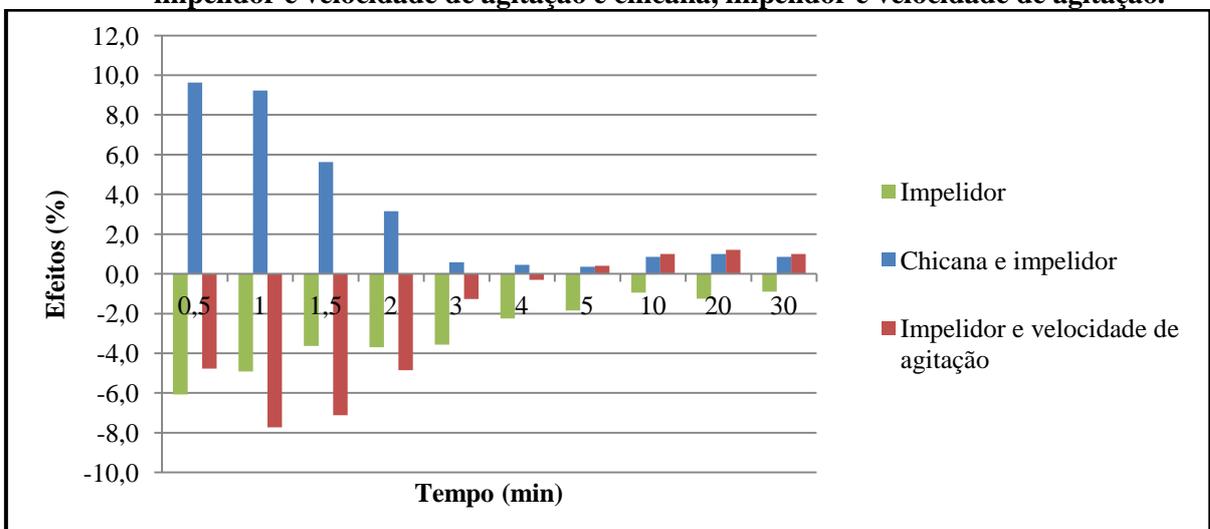


Fonte: Autora, 2012.

Os s efeitos de interação de impelidor e chicana, e impelidor e velocidade de agitação comparados ao efeito principal do impelidor são mostrados na Figura 28.

Analisando a Figura 28 foi possível observar que para o impelidor, tanto o efeito principal como os efeitos de interação tem valores expressivos. Passando a variável impelidor do nível inferior (tipo turbina) para o nível superior (tipo pás) e a variável velocidade de agitação do nível inferior (150 rpm) para o nível superior (350 rpm) o efeito é negativo e vale 5%, 8%, 7% e 5% em 0,5, 1, 1,5 e 2 minutos, respectivamente. O efeito negativo do impelidor é potencializado pela velocidade de agitação de 150 rpm.

**Figura 28 – Efeito principal do impelidor e efeito de interação para chicana e impelidor e impelidor e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação.**

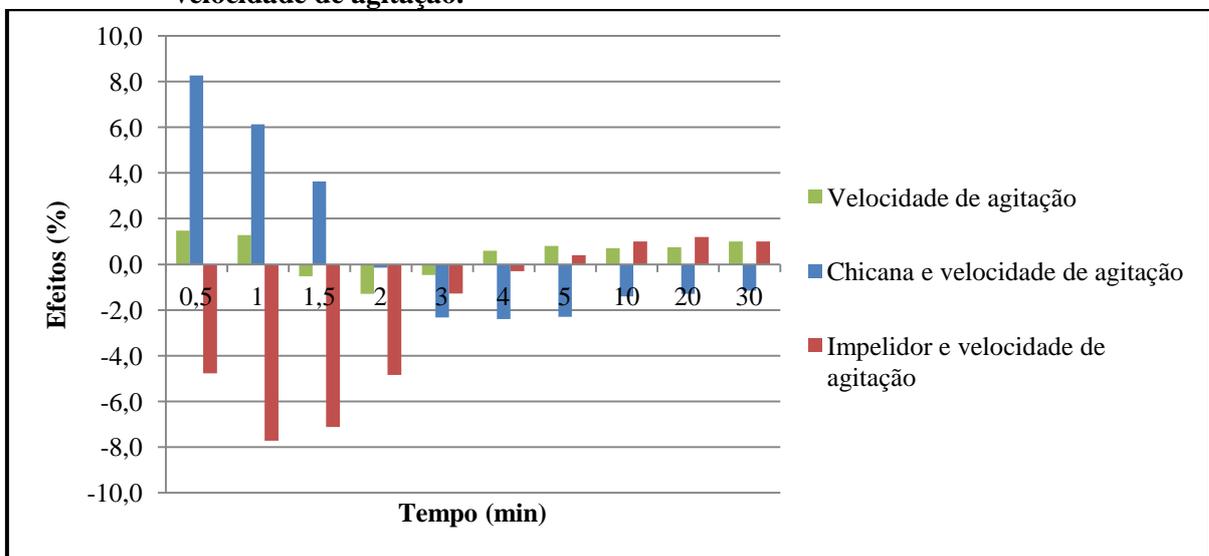


Fonte: Autora, 2012.

Os efeitos de interação de velocidade de agitação e chicana, e velocidade de agitação e impelidor comparados ao efeito principal da velocidade de agitação são mostrados na Figura 29.

Na Figura 29 observa-se que para a velocidade de agitação os efeitos de interação foram mais expressivos que o efeito principal. O efeito positivo da velocidade de agitação nos tempos 0,5 e 1 minuto é potencializado pela presença de chicana. Nos tempos 1,5, 2 e 3 minutos, a velocidade de agitação de 150 rpm potencializa o efeito negativo do impelidor.

**Figura 29 – Efeito principal da velocidade de agitação e efeito de interação para chicana e velocidade de agitação e impelidor e velocidade de agitação e chicana, impelidor e velocidade de agitação.**



Fonte: Autora, 2012.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da presença e ausência de chicana, do tipo de impelidor e da velocidade de agitação.

A utilização do planejamento experimental mostrou ser uma ferramenta fundamental na análise dos resultados. Através do planejamento foi possível aperfeiçoar mais de uma resposta ao mesmo tempo, viabilizando assim a avaliação da interação entre mais de uma variável.

Para todos os experimentos realizados, no início da reação, foram obtidos diferentes rendimentos. Em 5 minutos de reação foram obtidos melhores rendimentos. Ao término da reação, com exceção de um único experimento, todos os demais alcançaram rendimentos próximos a 100%.

Como os parâmetros fixos utilizados já eram otimizados, ao estudar agitação e mistura, em pouco tempo já foram obtidos rendimentos elevados.

Durante o processo de produção de biodiesel, o efeito de cada uma das variáveis altera-se ao longo do tempo.

Analisando os efeitos principais, nos primeiros minutos de reação, melhores rendimentos foram obtidos nas reações realizadas sem chicanas, com impelidor tipo turbina e na velocidade de agitação de 350 rpm.

Para os efeitos de interação entre chicana e impelidor, melhores rendimentos foram obtidos com impelidor tipo pás na presença de chicana. Na interação entre chicana e velocidade de agitação, a velocidade de agitação de 350 rpm tem o efeito potencializado pela presença de chicana. Já na interação entre impelidor e velocidade de agitação, o impelidor tipo turbina tem o efeito potencializado pela velocidade de agitação de 150 rpm.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Agitação e mistura podem ser utilizadas em diferentes condições operacionais. Uma menor razão molar óleo:álcool, uma menor quantidade de catalisador e menores temperaturas podem ser estudadas para obter, possivelmente, uma redução dos custos operacionais.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para a produção de biodiesel**. 2010. 62f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em tecnologia em biocombustíveis) - Faculdade de tecnologia de Araçatuba, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Araçatuba, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4052**: Density and relative density of liquids by digital density meter, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 445**: Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity), 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6304**: Test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric karl fisher titration, 2007.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de biodiesel**, Out. 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> . Acesso em: 8 jan. 2013.
- ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070-2093, 2012.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 14-26, 2013.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3456– 3470, 2012.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas, SP: Ed. da Unicamp, 2007.
- BATTAGLINI, N. M. P.; RAZUK, P. C. Contribuição ao estudo sobre agitação de fluidos de alta viscosidade e não-newtonianos. In: SIMPÓSIO INTERCÂMBIO BRASIL-JAPÃO EM SUSTENTABILIDADE: UM DESAFIO DA HUMANIDADE, 3., Campo Grande, MS, 2010.
- BATTAGLINI, N. M. P. **Avaliação do comportamento de impelidores especiais em misturas de fluidos**. 1998. 133f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 1998.

BRASIL. Resolução n° 7, de 19.03.2008 – **DOU 20.3.2008**. ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 Jan. 2012.

BRASIL. Resolução n° 482 de 23. 09. 1999 – **DOU n° 196-E 13.10.1999**. Sessão 1, p. 82-87. ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 1 Mar. 2012.

BRÁSIO, A. S. R.; ROMANENKO, A.; SANTOS, L. O.; FERANDES, N. C. P. Modeling the effect of mixing in biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6508–6514, 2011.

CUBAS, S. A. **Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias**. 2004. 129f. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n.3, p.776-792, 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. 2006. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

FERELLA, F.; CELSO, G. M.; MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIO, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, v. 89, p. 36–42, 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p. 19 - 23, 2005.

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 Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

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

GHANEI, R.; MORADI, G. R.; TAHERPOURKALANTARI, R.; ARJMANDZADEH, E. Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1593–1598, 2011.

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.; MUNHEZ, J. R.; URENIA, L. C. **Agitação e mistura na indústria**. Ed. LTC, 2007.

JORGE, I. C. A. **Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona-etanol-glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição de fases**. 2011. 58f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2011.

KONDILI, E.M., KALDELLIS, J.K. Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 2137-2151, 2007.

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.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria legislativa, Brasília, DF, 2004. Disponível em: <<http://www2.camara.gov.br>>. Acesso em: 11 mar. 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596 -1608, 2009.

LOPES, A. C. O. **Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja Via Rota Eólica**. 2008. 57f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2008.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

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

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. 2010. 180f. Tese (Doutorado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

MARTINI, T. L. **Influência dos impelidores e condições de mistura na produção de insumos químicos para o setor coureiro**. 2010. 39f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em engenharia química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MICHELAN, R. **Influência do Tipo de Impelidor sobre o Desempenho do Reator Anaeróbio em Batelada Sequencial com Biomassa Granulada Tratando Esgoto Sintético**. 2006. 211f. Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4719–4733, 2012.

MOURAD, A. L. **Avaliação da Cadeia Produtiva de Biodiesel Obtido a partir da Soja.** 2008. 141f. Tese (Doutorado em planejamento de sistemas energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

NOVAES, L. F. **Estudo da influência da agitação e da estratégia de alimentação sobre o desempenho de um ASBR em escala piloto aplicado ao tratamento de esgoto sanitário.** 2008. 162f. Tese (Doutorado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 74, n. 11, 1997.

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

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, p. 1302–1306, 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.** 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2007.

PINZI, S.; MATA-GRANADOS, J. M.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; CASTRO, M. D. L.; DORADO, M. P. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1059–1065, 2011.

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., Aracaju, SE, 2007.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações, **Revista Analytica**, n. 27, p. 60-67, 2007.

RIBEIRO, L. M. O. **Estudo do processo de produção de biodiesel de óleo de coco catalisado enzimaticamente.** 2010. 70f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732– 4745, 2011.

SHAHID, E.M., JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 2484-2494, 2008.

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

SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 83f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, M. G. S., LOPES, A. C. O., CARVALHO, S. H. V., SOLETTI, J. I. Estudo do processo de extração líquido-líquido, na purificação de ésteres etílicos (biodiesel), obtidos a partir do óleo de soja. CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP, 33., Aracaju, SE, 2007.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2002.

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

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.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3131-3155, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TEIXEIRA, L. C. Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v.26, n.229, p.18-27, 2005a.

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

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 29-35, 1998.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1754-1761, 2007.