

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DÉBORAH VICENTE OLIVEIRA

Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na
produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol

São Paulo

2014

DÉBORAH VICENTE OLIVEIRA

Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na
produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção de bacharelado em
Engenharia Química.

Área de Concentração:

Síntese de Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr.

José Luis Pires Camacho

São Paulo

2014

Nome: OLIVEIRA, Déborah Vicente

Título: Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de bacharelado em
Engenharia Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. José Luis Pires Camacho pela orientação ao longo da realização deste trabalho e pelos ensinamentos, não só para este estudo, mas durante todo curso de Engenharia Química, auxiliando com muita sabedoria e paciência quando precisei. À Denise Trigilio Tavares que me auxiliou nos ensaios para produção de biodiesel, que me ensinou sobre técnicas de laboratório e que me fez companhia por diversas manhãs.

Agradeço também aos meus pais, Emilia Vicente Oliveira e Marcos Aparecido de Oliveira, pelos ensinamentos ao longo de toda vida e pelo incentivo e amor durante os momentos mais difíceis da minha formação acadêmica. A minha irmã Gabriele Vicente Oliveira pelo companheirismo nos anos de estudo pré-vestibular e pela ajuda em qualquer momento de dificuldade.

Não menos importante, agradeço ao meu namorado, Caio Tanaka Rufato, que teve enorme paciência comigo, principalmente nos últimos meses do curso, e que foi meu companheiro e me apoiou e auxiliou nos últimos cinco anos.

Por fim agradeço aos meus amigos do curso de engenharia química: Gabriela Ferreira, Matheus Aoki, Victor Arieta, Ingrid Nakamura, Amanda Martinez, Alexandre Lima, Leandro Nogueira, Luan Merida, Luiza Biasoto e Bruna Espinoza pelos momentos de risada, pelas ajudas, pelos desesperos, pelos almoços, pelos estudos...enfim, pela amizade. E pelos meus amigos da Associação Atlética Acadêmica Politécnica que me ensinaram que a faculdade não é só estudos e que, indiretamente, me fizeram não desistir e me fizeram querer estar na Escola Politécnica da USP.

RESUMO

OLIVEIRA, D. V. Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

Cada dia mais aumenta-se a utilização de combustíveis renováveis devido a limitação das reservas de petróleo e ao aumento do preço de seus derivados. Dessa forma é de grande interesse a otimização e aumento da produção de biocombustíveis como o biodiesel. Como o Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, atrás somente dos Estados Unidos, e também é grande produtor de soja, é vantajoso estudar a utilização de óleo de soja e etanol como reagentes na produção de biodiesel. Para aumentar a produção do mesmo é importante entender a influência das variáveis da reação de transesterificação: proporção mássica entre óleo e álcool, tipo de catalisador, quantidade de catalisador, agitação, temperatura de reação e tempo de reação. Devido ao grande número de parâmetros, a escolha do foco do estudo é essencial e, por acreditar-se que a agitação e a quantidade de catalisador são fundamentais, estas foram as variáveis escolhidas para análise. Os demais parâmetros foram fixados em 1:6 de proporção mássica de óleo para álcool, hidróxido de sódio como catalisador, uma hora de reação e temperatura de 70°C. No estudo fez-se a reação de transesterificação variando a agitação de 400 rpm a 800 rpm e a massa de catalisador de 0,71% a 1,5% em relação a massa dos reagentes. Em seguida caracterizou-se o produto obtido, a partir do índice de refração e da densidade, para garantir que havia sido produzido biodiesel e utilizou-se o software STATISTICA para determinar, por meio do Projeto Fatorial, a influência das variáveis. Os resultados indicaram que a agitação não influenciou na formação de produto e que a quantidade de catalisador teve relação negativa com a produção de biodiesel.

Palavras-chave: biocombustível, biodiesel, agitação, catalisador, projeto fatorial.

ABSTRACT

OLIVEIRA, D. V. **Study of the influence of agitation and amount of catalyst in the production of biodiesel from soybean oil and ethanol.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

Every day increases the use of renewable fuels because of the limited oil reserves and the increase in the prices of its derivatives. Thus, it is of great interest to optimize and increase the production of biofuels such as biodiesel. As Brazil is the second largest ethanol producer in the world, behind only the United States, and is also a major producer of soybean, it is advantageous to study the use of soybean oil and ethanol as reagents in the production of biodiesel. To increase the production of it, it is important to understand the influence of the transesterification reaction variables: mass ration between oil and alcohol, type of catalyst, amount of catalyst, agitation, reaction temperature and reaction time. Due to the large number of parameters, choosing the focus of the study is essential and, as is believed that agitation and the amount of catalyst are fundamental, these were chosen for the variables analysis. The other parameters were fixed at 1:6 mass ratio of oil and alcohol, sodium hydroxide as catalyst, one hour of reaction at 70°C. In the study the transesterification reaction occurred by varying the agitation from 400 rpm to 800 rpm and the mass of catalyst from 0,71% to 1,5% of the reagents mass. Afterwards, the product obtained was characterized by its refractive index and density to ensure that biodiesel was really produced and STATISTICA software was used to determine, through the Factorial Design, the influence of the variables. The results indicated that the agitation had no effect on the product formation and that the amount of catalyst had a negative relation with the production of biodiesel.

Keywords: biofuel, biodiesel, agitation, catalyst, factorial design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução mensal da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP, da demanda compulsória mensal de biodiesel e da produção mensal de biodiesel (em mil m ³) nos últimos 12 meses. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).	2
Figura 2 - Evolução anual da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP, da demanda compulsória anual de biodiesel e da produção anual de biodiesel (em mil m ³) nos últimos 8 anos (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).	3
Figura 3 - Mapa do Brasil com as plantas de biodiesel autorizadas para operação pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).	4
Figura 4 - Capacidade nominal, demanda compulsória e produção mensal de biodiesel de setembro de 2013 por região brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).	5
Figura 5 - Porcentagens de matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil em 2010 e 2011 (FEDERAÇÃO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2012).	6
Figura 6 - Porcentagens de matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil em 2011 e 2012 (FEDERAÇÃO NACIONAL DO COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS E DE LUBRIFICANTES, 2013).	6
Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção do B100 no Brasil em setembro de 2013 (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).	7
Figura 8 - Produção de etanol anidro no Brasil de 1980 até 2013 (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR).	8
Figura 9 - Reação geral de transesterificação.	10
Figura 10 - Reação de formação de ésteres via transesterificação.	10
Figura 11 - Três etapas da reação de transesterificação (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA).	11
Figura 12 - Concentração dos reagentes e produtos das três etapas da reação progressiva de transesterificação.	12
Figura 13 - Composição percentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja e do sebo bovino (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA).	12
Figura 14 - Fórmula química de um monoálcool.	13
Figura 15 - Diagrama de energia potencial de uma reação com catálise heterogênea (SILVEIRA, 2011).	16
Figura 16 - Mecanismos da reação catalisada por bases (VALLE, 2009).	17
Figura 17 - Mecanismos da reação catalisada por ácido (VALLE, 2009).	19
Figura 18 - Mecanismos de transesterificação em meio heterogêneo (CORDEIRO, SILVA, <i>et al.</i> , 2011).	21
Figura 19 - Estrutura geral de um polipéptido (ROSSET, 2011).	21
Figura 20 - Representação gráfica do projeto fatorial completo. (a) Dois fatores e dois níveis em cada fator, (b) três fatores e dois níveis em cada fator (FILHO, 2008).	26
Figura 21 - Representação gráfica dos dois fatores e seus dois níveis (FILHO, 2008).	28
Figura 22 - Representação gráfica das respostas em função dos fatores A e B (FILHO, 2008).	29

Figura 23 - Esquema das etapas da produção de biodiesel.	31
Figura 24 – Equipamentos utilizados para a reação de transesterificação.	33
Figura 25 - Funis de separação com os produtos das reações e ácido clorídrico após agitação.....	34
Figura 26 - Diferença de turbidez durante o tempo de espera de separação. Esquerda – após agitação, centro – após 1 semana, direita – após 2 semanas.....	34
Figura 27 - Fase de biodiesel no funil de separação após retirar a solução de ácido clorídrico com impurezas.....	35
Figura 28 - Funil de separação com biodiesel e água destilada após agitação.	36
Figura 29 – Foto do biodiesel obtido em cada um dos ensaios e foto do óleo de soja.	37
Figura 30 - Refratômetro utilizado para medições.....	38
Figura 31 - Representação gráfica dos ensaios.	40
Figura 32 - Representação gráfica do projeto fatorial com resultados.	47
Figura 33 - Representação gráfica da superfície fornecida pelo programa STATISTICA.....	49
Figura 34 - Representação gráfica do contorno fornecida pelo programa STATISTICA.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis fixas do processo de produção de biodiesel.	30
Tabela 2 - Valores inseridos no programa STATISTICA, sendo Ri os valores dos resultados.....	39
Tabela 3 - Valores das variáveis e a qual ponto correspondem para cada um dos ensaios realizados.....	40
Tabela 4. Massa de biodiesel após primeira lavagem com ácido clorídrico um molar.	41
Tabela 5. Massa de biodiesel após a primeira lavagem com água destilada.....	42
Tabela 6. Diferença das massas da lavagem com ácido clorídrico e água destilada.	42
Tabela 7 - Massa de biodiesel após segunda lavagem com água destilada.....	43
Tabela 8 - Diferença de massas de biodiesel entre segunda e primeira lavagem com água destilada.	43
Tabela 9 - Índices de refração corrigidos e medidos para o biodiesel de cada ensaio.	45
Tabela 10 - Massa para 5 ml e densidade do biodiesel de cada ensaio.	46
Tabela 11 – Dados inseridos no programa STATISTICA.....	47
Tabela 12 - Dados calculados pelo programa STATISTICA.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Fecombustíveis	Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes
B2	Mistura de 2% de biodiesel com diesel de petróleo
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
R	Cadeias carbônicas
E_a	Energia de Ativação
ΔG	Variação global da energia livre de Gibbs
NBR	Norma Brasileira
c	Velocidade da luz no vácuo
v	Velocidade da luz no meio
n	Índice de refração
N	Quantidade necessária de experimentos no Projeto Fatorial
k	Quantidade de fatores no Projeto Fatorial
i	Fatores do Projeto Fatorial
N_i	Quantidade de níveis do fator i
R_x	Resultado do Projeto Fatorial
q_0	Desempenho médio do sistema
q_A	Efeito do fator A
q_B	Efeito do fator B
q_{AB}	Efeito da interação dos Fatores A e B

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Histórico	1
1.1.1	Biodiesel	1
1.1.2	Óleo de Soja	5
1.1.3	Etanol	7
1.2	Objetivos	8
1.3	Organização do Trabalho.....	9
2	Revisão Bibliográfica	10
2.1	Transesterificação	10
2.2	Variáveis da reação de transesterificação.....	13
2.2.1	Álcool.....	13
2.2.2	Agitação.....	14
2.2.3	Catalisadores.....	14
2.2.4	Tempo de reação.....	22
2.2.5	Temperatura da reação	22
2.3	Índice de refração	23
2.4	Densidade	24
2.5	Projeto fatorial	24
2.5.1	Bom senso.....	25
2.5.2	Um fator por vez	25
2.5.3	Projeto fatorial completo	26
2.5.4	Projeto fatorial fracionário.....	26
2.5.5	Projeto fatorial com replicações.....	27
2.5.6	Projeto fatorial 2^k e 2^2	27
3	Materiais e Métodos.....	30
3.1	Produção de biodiesel por catálise homogênea básica	31
3.2	Lavagem biodiesel	33
3.2.1	Lavagem com ácido clorídrico	33
3.2.2	Lavagem com água destilada	35
3.3	Caracterização do biodiesel	37
3.3.1	Índice de refração	37
3.3.2	Densidade	38
3.4	Projeto fatorial	38
3.5	Planejamento Experimental	39
4	Resultados e Discussão de Resultados.....	41

4.1	Produção de biodiesel.....	41
4.2	Caracterização do biodiesel.....	44
4.2.1	Índice de refração.....	44
4.2.2	Densidade.....	45
4.3	Projeto fatorial.....	47
5	Conclusões.....	53
6	Sugestões de trabalhos futuros.....	54
7	Referências Bibliográficas.....	55

1 Introdução

1.1 Histórico

1.1.1 Biodiesel

Com o passar dos anos aumenta-se cada vez mais a necessidade de se utilizar combustíveis renováveis, pois, as reservas de petróleo têm diminuído e o preço da gasolina, diesel e outros derivados de petróleo têm aumentado.

O biodiesel é um desses combustíveis renováveis e apresenta diversas vantagens quando comparado a outros combustíveis. Algumas delas são:

É energia renovável e a emissão dos gases veiculares é menos prejudicial ao meio ambiente. Além desse fato, no Brasil há muitas terras para cultivo de oleaginosas, um dos principais componentes para produção do biodiesel, tornando a produção mais competitiva;

É mais seguro que o diesel de petróleo, já que é necessária uma fonte de calor acima de 150°C para explodir o biodiesel enquanto para o diesel de petróleo necessita-se 45°C (FONTANA, 2011). Portanto, seu transporte e armazenamento são mais fáceis;

Sua combustão é mais completa, pois ele é oxigenado;

Não necessita de ajustes dos motores convencionais e dos sistemas de injeção;

O biodiesel pode ser usado em sua forma pura como combustível, chamado de B100, ou pode ser misturado em qualquer porcentagem ao diesel de petróleo, B1 até B99;

Por ser mais lubrificante que o diesel de petróleo, quando misturado a este, aumenta a vida útil dos motores. Por exemplo, mesclando 2% (B2) de biodiesel com diesel de petróleo, aumenta-se a lubricidade em aproximadamente 100% (FONTANA, 2011).

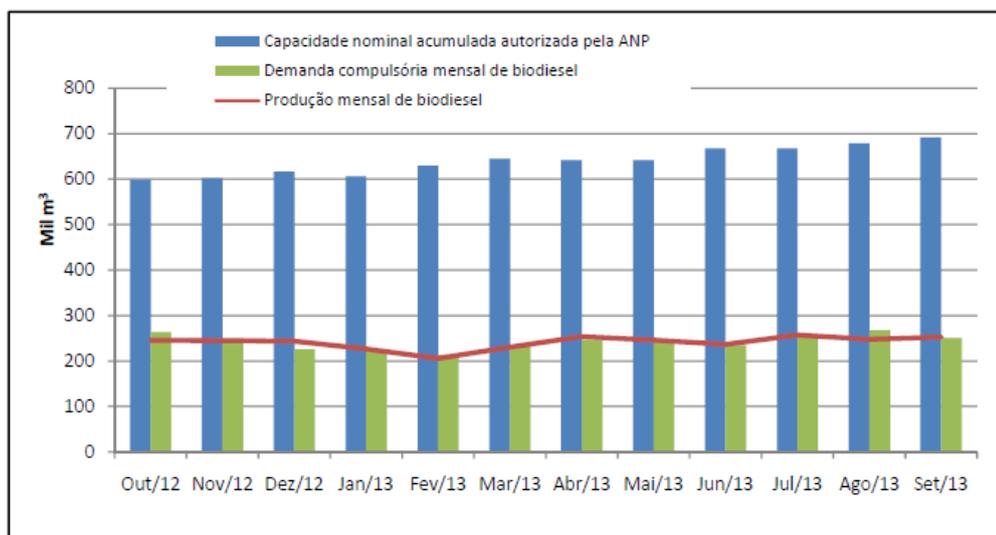
Atualmente, é obrigatória a adição de 5% de biodiesel, ou seja B5, em todo diesel rodoviário brasileiro e essa porcentagem deve aumentar, só não se sabe ao certo para qual valor e nem quando isso acontecerá. Segundo o Relatório Anual da Revenda de Combustíveis de 2012 da Fecombustíveis, já há pressão por parte dos produtores para que haja esse aumento, que ainda não foi realizado a pedidos do mercado, pois

a garantia dos motores só é mantida pela indústria automobilística para misturas até 5%.

De acordo com dados do relatório mensal do biodiesel de Outubro de 2013 da ANP, há 68 plantas autorizadas pela ANP para produção do biodiesel no Brasil e a capacidade total de produção é de 22.699,06 m³/dia.

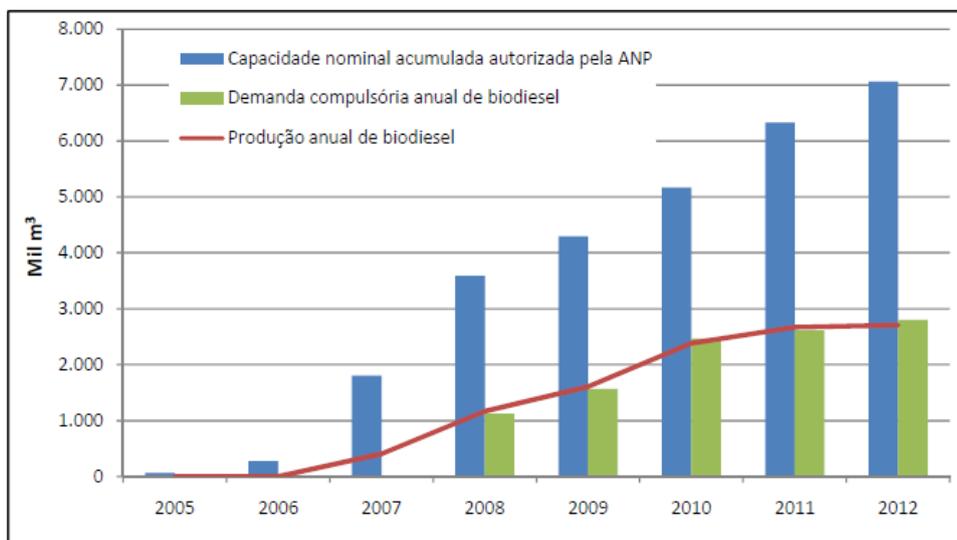
A capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP, a demanda compulsória de biodiesel e a produção de biodiesel dos últimos 12 meses (outubro de 2012 a setembro de 2013) e dos últimos anos estão representadas nos gráficos abaixo (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).

Figura 1 - Evolução mensal da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP, da demanda compulsória mensal de biodiesel e da produção mensal de biodiesel (em mil m³) nos últimos 12 meses. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).



Percebe-se pelo gráfico que os valores permaneceram praticamente constantes ao longo do ano, porém, a capacidade nominal está crescendo levemente, indicando as expectativas dos produtores de aumento da produção.

Figura 2 - Evolução anual da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP, da demanda compulsória anual de biodiesel e da produção anual de biodiesel (em mil m³) nos últimos 8 anos (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).



Analisando o gráfico da figura 2, nota-se crescimento muito elevado da capacidade nominal e da produção anual de biodiesel no Brasil. Esse comportamento explica porque a capacidade nominal mensal apresentou crescimento nos últimos meses. Além disso, a demanda compulsória anual apresentou grande crescimento de 2005 a 2010, havendo diminuição dessa taxa nos últimos anos.

A produção de biodiesel no Brasil não é dividida igualmente entre as regiões, sendo mais concentrada na região centro-sul do país. Isto pode ser observado na figura 3, que mostra o mapa das plantas de biodiesel autorizadas para operação e, também, no gráfico da figura 4 que representa os valores de capacidade nominal, produção mensal e demanda mensal por região brasileira.

Figura 3 - Mapa do Brasil com as plantas de biodiesel autorizadas para operação pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).

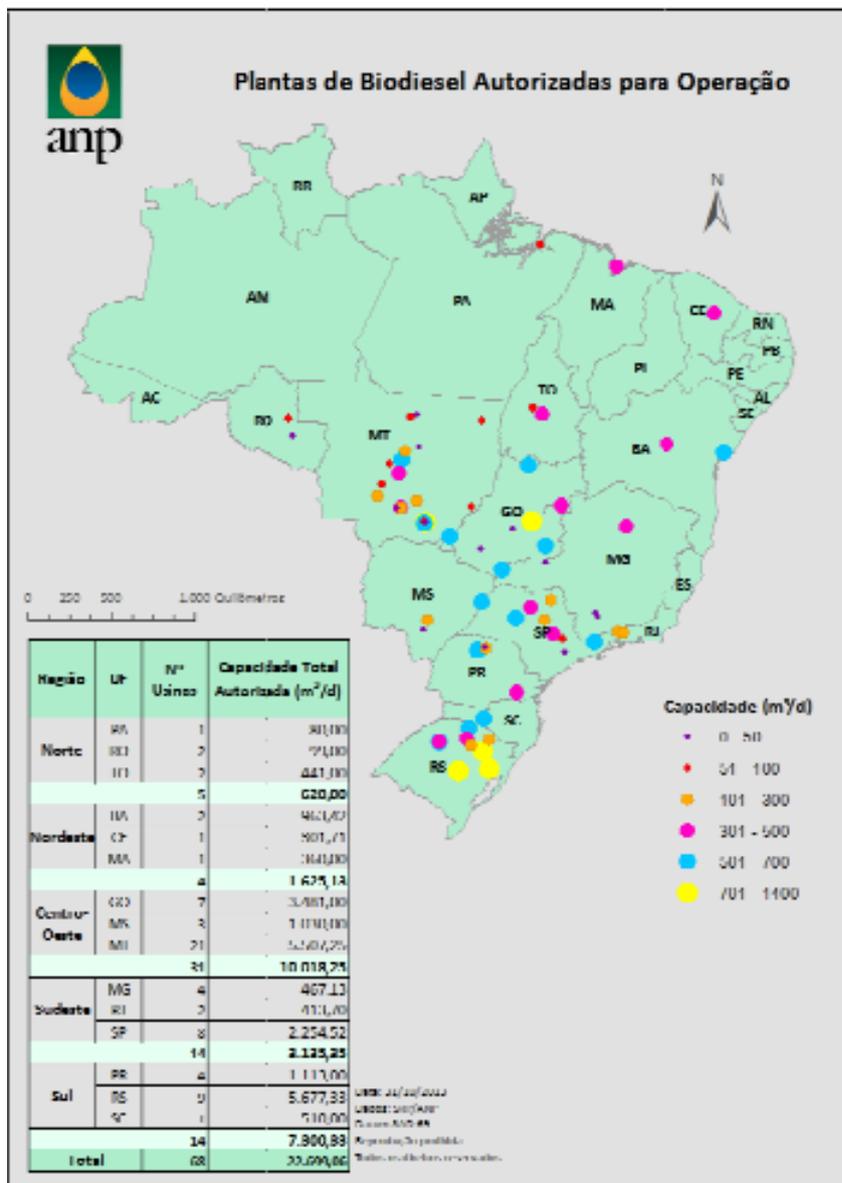
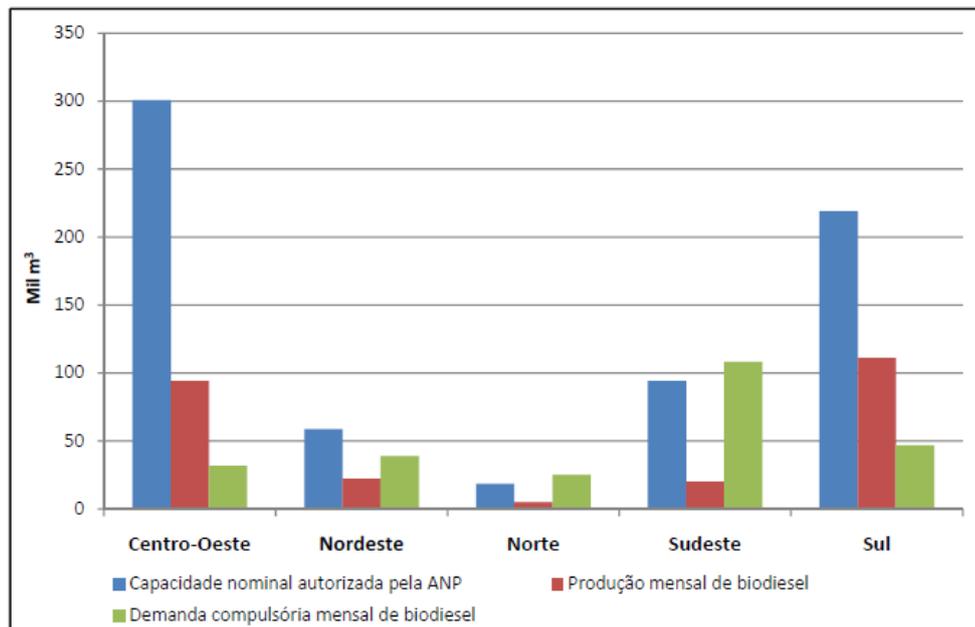


Figura 4 - Capacidade nominal, demanda compulsória e produção mensal de biodiesel de setembro de 2013 por região brasileira (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).



Percebe-se que as maiores capacidades produtivas e produções de biodiesel estão nas regiões Centro-Oeste e Sul do Brasil, porém a demanda compulsória é maior na região Sudeste. Nas regiões Norte, Nordeste e Sudeste, a demanda compulsória é maior do que a produção da região.

1.1.2 Óleo de Soja

Segundo dados do Relatório Anual de Revenda de Combustíveis de 2012 da Fecombustíveis, a soja é a principal matéria-prima para produção do biodiesel puro no Brasil, correspondendo, em 2011, a 80,6% de toda matéria prima utilizada. As demais matérias-primas são utilizadas em quantidade muito inferior, como se pode observar na figura 5.

Figura 5 - Porcentagens de matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil em 2010 e 2011 (FEDERAÇÃO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2012).

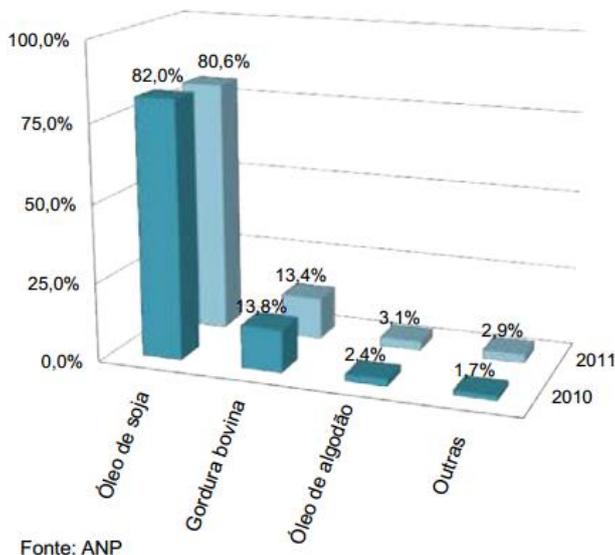
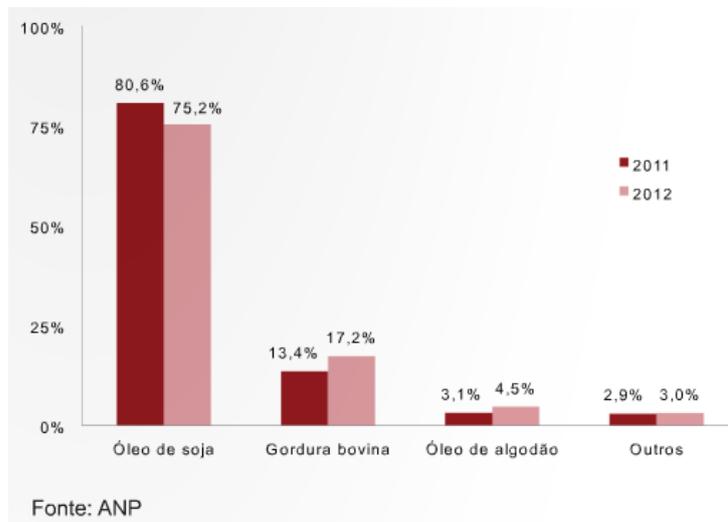
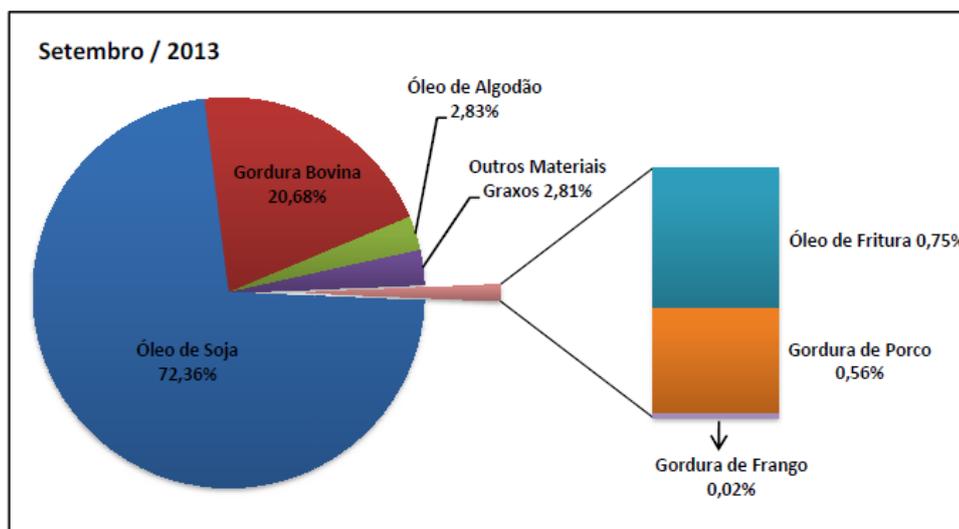


Figura 6 - Porcentagens de matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil em 2011 e 2012 (FEDERAÇÃO NACIONAL DO COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS E DE LUBRIFICANTES, 2013).



Observando os gráficos acima, percebe-se que o óleo de soja continua como principal matéria-prima para a produção de biodiesel puro, porém sua porcentagem tem diminuído nos últimos anos, dando lugar principalmente a gordura bovina. Porém o crescimento desta é limitado devido às restrições do biodiesel originário do sebo, principalmente em regiões frias.

Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção do B100 no Brasil em setembro de 2013 (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013).



De acordo com o mesmo relatório, o governo brasileiro teme que a grande utilização de óleo de soja leve, para o mercado de combustíveis, a instabilidade das negociações deste produto no mercado internacional. Isso decorre do fato de 70% a 80% do custo total da produção de biodiesel ser decorrente do custo do óleo vegetal utilizado. Além disso, caso seja estabelecida maior porcentagem obrigatória de biodiesel no diesel de petróleo no Brasil, a oferta internacional da soja será afetada, principalmente se os valores estabelecidos forem elevados, como 20% ou 30%.

Outro fator preocupante é a baixa produtividade de óleo a partir da soja, pois apenas 19% da massa total desta oleaginosa é transformada em óleo. Para evitar esses problemas o governo tem incentivado a utilização de outras matérias primas, como: pinhão manso, girassol, canola, dendê, algas e principalmente palma, tendo criado, o Programa para Palma Sustentável em 2010 (FEDERAÇÃO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2012).

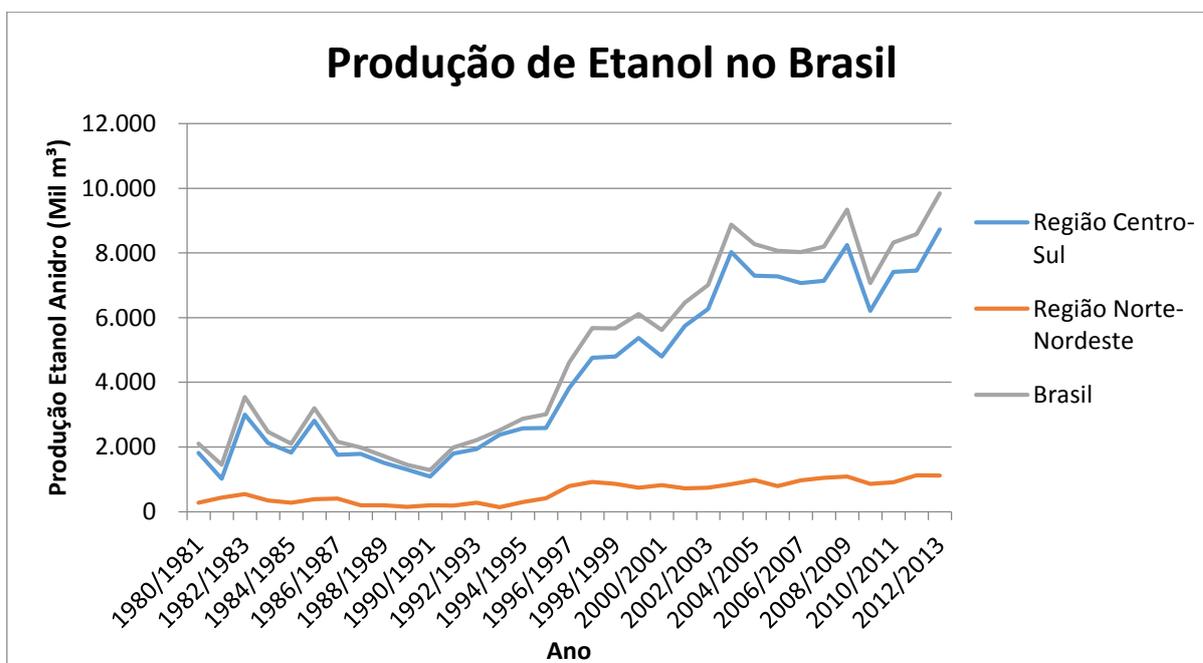
1.1.3 Etanol

A produção de etanol é feita a partir da fermentação de cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca, batata, entre outros, sendo um combustível renovável já que a matéria-prima é obtida de plantações. No Brasil, a principal matéria-prima é a cana-de-açúcar, devido à grande plantação desta e a maior produtividade no processo de produção do etanol.

A produção de etanol no Brasil tem aumentado ao longo dos anos, tendo apresentado maior crescimento de 1991 até 2005, como pode ser observado no gráfico da figura 9, que apresenta dados obtidos da UNICA. A produção concentra-se na região Centro-Sul do país, sendo que a maior parte desta produção é proveniente do interior do estado de São Paulo.

O aumento da produção foi incentivado pelo desenvolvimento dos carros flex, ou seja, os carros bicompostíveis, que funcionam tanto com gasolina como etanol. Uma segunda intensificação ocorreu pela produção desses carros em grande escala. Outro fator é o acréscimo de etanol na gasolina. No Brasil, essa porcentagem é muito maior que em outros países, aumentando o consumo interno.

Figura 8 - Produção de etanol anidro no Brasil de 1980 até 2013 (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR).



O Brasil foi, por muito tempo, o maior produtor de etanol do mundo, sendo ultrapassado recentemente pelos Estados Unidos, que produz etanol a partir do milho. Portanto, o país encontra-se, atualmente, em segundo lugar no ranking de produção mundial de etanol.

1.2 Objetivos

Este trabalho de conclusão de curso tem por objetivo determinar a influência de duas variáveis importantes no processo de produção do biodiesel: a agitação e a quantidade de catalisador.

Na reação de produção de biodiesel, são variáveis importantes a relação entre as massas de óleo vegetal e álcool a serem empregados, o tipo de catalisador (catalisador ácido ou alcalino e qual catalisador), o tempo de reação, a temperatura da reação, a agitação da mistura reagente e a porcentagem em massa empregada de catalisador sobre a massa de reagentes utilizada.

O estudo, então, pretende que se avalie a influência da agitação, da quantidade de catalisador e do efeito combinado destas duas variáveis.

Em específico, as influências das variáveis escolhidas serão analisadas para produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação entre óleo de soja e etanol, em proporção mássica 1:6, com catalisador hidróxido de potássio, que terá duração de 1 hora e que ocorrerá a 70°C.

1.3 Organização do Trabalho

O trabalho apresentado está organizado da seguinte maneira

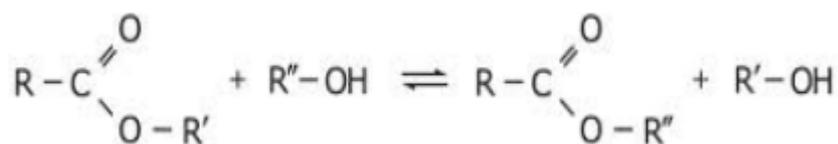
- 1) Explicação sobre a reação de transesterificação, as variáveis fixadas e variáveis escolhidas para análise;
- 2) Descrição do método usado para a reação;
- 3) Descrição do método usado para purificação;
- 4) Medições para caracterização do produto (biodiesel);
- 5) Análise da influência das variáveis: agitação e quantidade de catalisador.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Transesterificação

A reação química que leva a transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal com álcoois de cadeia curta em biodiesel é a reação de transesterificação. Esta reação, também conhecida como alcoólise, consiste na reação entre um éster e um álcool, formando-se outro éster e outro álcool.

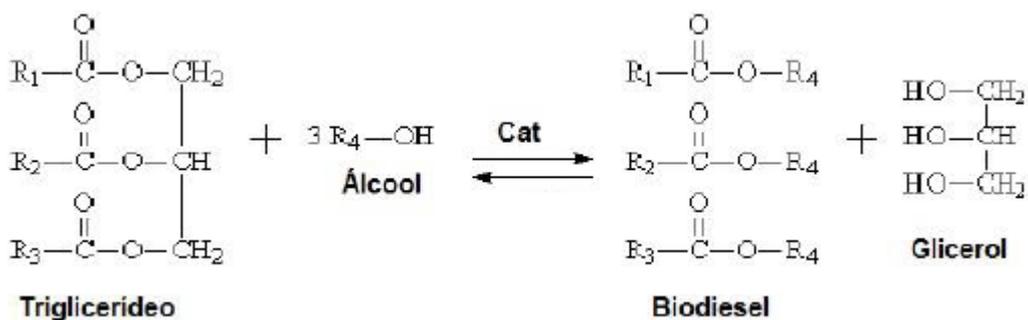
Figura 9 - Reação geral de transesterificação.



Todo óleo vegetal é composto de triglicerídeos, ou seja, uma molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo, e ácidos graxos livres. Os triglicerídeos são moléculas que apresentam três ésteres em sua composição.

No processo de transesterificação, os triglicerídeos reagem com o álcool, na presença de catalisador, e transformam-se em moléculas menores de ácido graxo, que compõem o biodiesel. Devido a presença de três ésteres nos óleos vegetais, necessita-se de três moléculas de álcool para a reação de transesterificação. O esquema geral da reação é apresentado a seguir.

Figura 10 - Reação de formação de ésteres via transesterificação



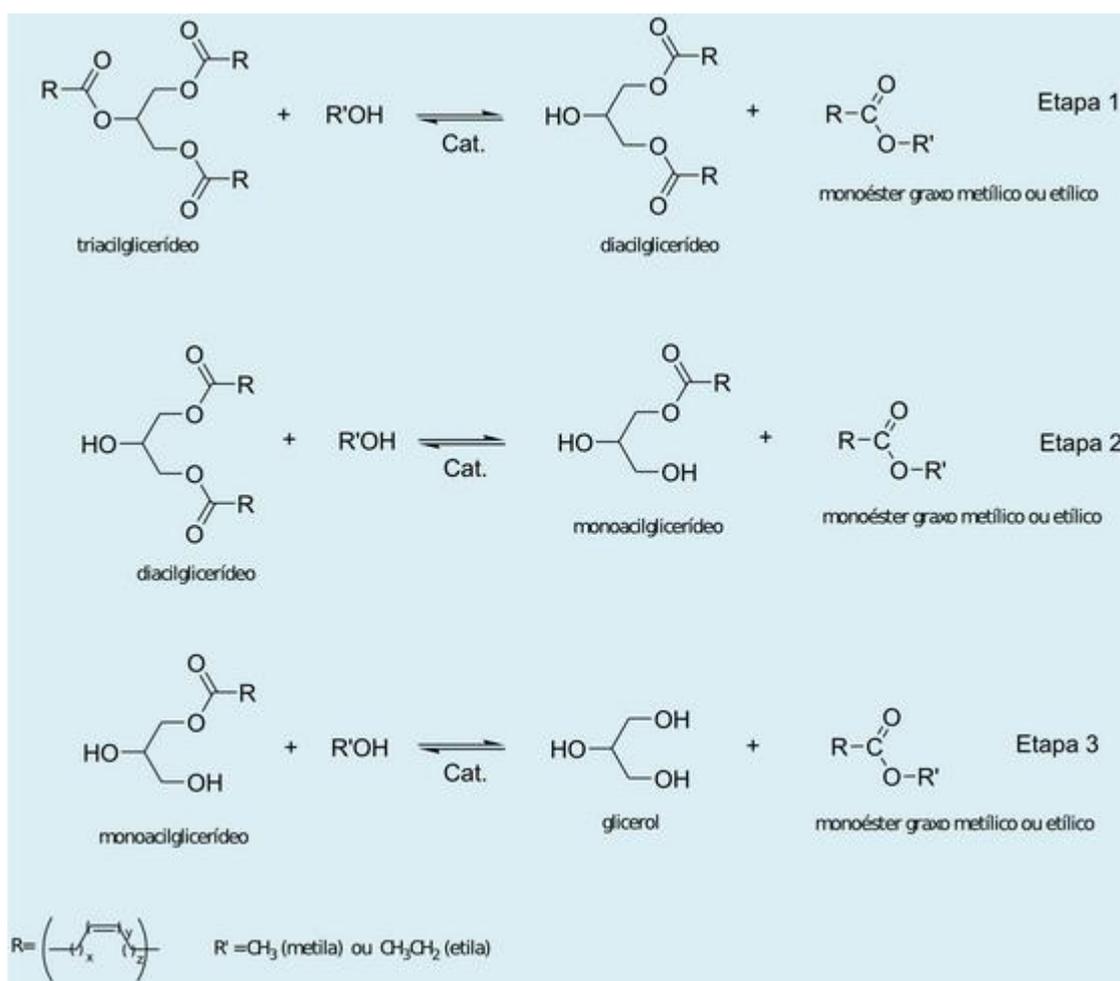
Os grupos R₁, R₂ e R₃ são as cadeias carbônicas do ácido graxo e o grupo R₄ é o grupo alquil do álcool.

Além da produção de biodiesel, a reação produz também glicerol ou glicerina, que, quando purificado, alcança valor de mercado superior ao do biodiesel devido às aplicações nos setores químico e farmacêutico.

A reação de transesterificação é reversível, sendo necessário utilizar excesso de álcool para estimulá-la na direção da produção de biodiesel, porém, também ocorre a separação de fase entre biodiesel e glicerol, o que diminui os choques moleculares e diminui a conversão de ésteres monoalquílicos em triglicerídeos.

Atualmente, entende-se que o mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais, além de ser formado o biodiesel, produto final desejado, são formados dialciglicerídeos e monoalciglicerídeos como produtos intermediários (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA).

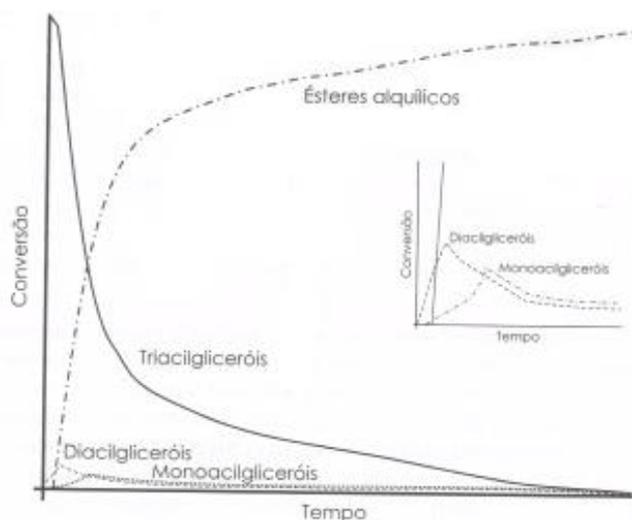
Figura 11 - Três etapas da reação de transesterificação (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA).



No gráfico seguinte, obtido de (KNOTHE, KRAHL, *et al.*, 2006), é possível ver qualitativamente a concentração dos reagentes e produtos das três etapas de uma

reação progressiva de transesterificação de acordo com a conversão em relação ao tempo. Os aspectos quantitativos apresentados podem variar substancialmente de uma reação para outra, dependendo das condições nas quais estas são realizadas.

Figura 12 – Concentração dos reagentes e produtos das três etapas da reação progressiva de transesterificação.



Os principais ácidos graxos presentes no óleo de soja e de sebo bovino, óleos utilizados em maior quantidade na produção de biodiesel no Brasil, são apresentados na figura abaixo.

Figura 13 - Composição percentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja e do sebo bovino (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA).

Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de óleo de soja	Estrutura	Porcentagem presente no glicerídeo ^a	Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de sebo bovino	Estrutura	Porcentagem presente no glicerídeo ^a
-	C<14	<0,1	Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Mirístico	C14:0	<0,5	Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0	Ácido Palmítoleico	C16:1	1,0 - 9,0
Ácido Palmítoleico	C16:1	<0,5	Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5	Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0	Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0	Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0			
Ácido Araquídico	C20:0	<1,0			
Ácido Eicosenoico	C20:1	<1,0			
Ácido Behênico	C22:0	<0,5			

^aRDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

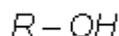
^aPhysical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

2.2 Variáveis da reação de transesterificação

2.2.1 Álcool

Álcool é toda substância que contém um ou mais grupos hidroxila (-OH) ligado diretamente a átomos de carbono saturados. A fórmula química de um monoálcool é apresentada na figura 14.

Figura 14 - Fórmula química de um monoálcool.



O álcool é um dos reagentes da reação de transesterificação e o tipo de álcool utilizado determina a composição do biodiesel, pois a cadeia R do álcool se ligará ao éster do triglicerídeo. Pode-se utilizar metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico na reação, porém os predominantemente utilizados são metanol e etanol por terem cadeia R menor, diminuindo o impedimento estérico (tensão provocada pela interação repulsiva quando átomos se aproximam muito um do outro) e aumentando o rendimento da reação (VIOMAR, 2013).

O metanol é o álcool mais utilizado em todo o mundo e isso se deve ao fato dele ser o álcool mais barato, de acordo com (KNOTHE, KRAHL, *et al.*, 2006) o metanol é 50% mais barato que o etanol nos Estados Unidos. No Brasil, entretanto, a disponibilidade de matéria prima e tecnologia favorecem a produção de etanol por processos fermentativos, permitindo a produção economicamente viável deste e tornando-o mais barato que o metanol.

Já se demonstrou que a utilização de álcoois de cadeia mais longa, sejam lineares ou ramificadas, na reação de transesterificação produz biodiesel com pontos de congelamento mais baixo em relação ao de ésteres metílicos. Ésteres iso-propílicos e iso-butílicos de sebo estavam incluídos nos ésteres produzidos e os ésteres metílicos correspondentes são sólidos a temperatura ambiente. A melhora de propriedades é importante porque facilita o uso em climas frios, já que não haveria o risco de solidificação do combustível e danificação do motor. Entretanto esse benefício pode ser adquirido, com menor custo, ao adicionar aditivos comerciais ao biodiesel (KNOTHE, KRAHL, *et al.*, 2006).

2.2.2 Agitação

A agitação é um dos parâmetros da reação de transesterificação comumente estudados com o objetivo de determinar o valor ótimo que maximize a produção de biodiesel.

Como os reagentes, álcool e óleo, são imiscíveis, diversos autores acreditam que um aumento da agitação deveria favorecer a formação dos ésteres. A explicação seria que uma agitação mais vigorosa faria com que o tamanho das partículas diminuísse e, conseqüentemente, aumentasse a superfície de contato entre os reagentes e o catalisador, aumentando também a interação entre eles. Porém, uma agitação muito elevada favoreceria a formação de sabões, o que não seria de interesse.

Para a reação de transesterificação pode-se utilizar agitação magnética, mecânica, por ultrassom, por micro-ondas, entre outras (VIOMAR, 2013).

2.2.3 Catalisadores

Os catalisadores são importantes para a produção de biodiesel, assim como para outras reações relevantes para a indústria química, pois a reação de transesterificação não seria economicamente viável se eles não fossem utilizados.

Para entender melhor o efeito destes compostos nas reações, é necessário apresentar alguns conceitos de termodinâmica e cinética de reações químicas.

A espontaneidade de uma reação, de acordo com a Termodinâmica, é determinada pela variação global da energia livre de Gibbs (ΔG). Quando a diferença entre as energias é positiva o processo é não espontâneo e, quando é negativa, o processo é espontâneo.

Embora se saiba que uma reação que possua ΔG menor que zero indique que, ao ocorrer, ela aumentará a entropia do universo (as variações de entropia são consideradas zero), e que, conseqüentemente, é favorável termodinamicamente, não são conhecidas informações a respeito da velocidade desta reação.

Um exemplo é a transformação de carbono diamante em carbono grafite, que apresenta variação global da energia livre de Gibbs igual a $-2,9$ KJ/mol, o que significa que a reação é espontânea. Entretanto, as condições para que ela ocorra são

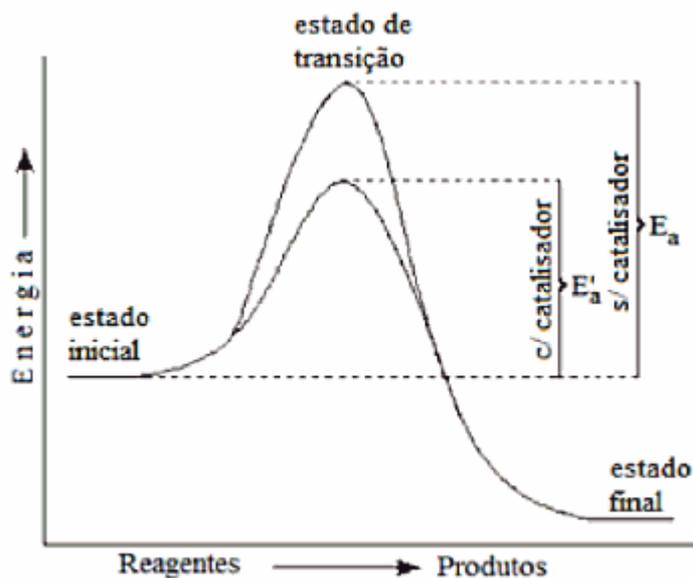
extremamente difíceis e, considerando o tempo de vida médio dos seres humanos, o diamante pode ser considerado eterno. O exemplo apresentado ilustra bem uma situação na qual uma reação tem ΔG menor que zero, porém sua velocidade é extremamente baixa, havendo a impressão de que a reação não ocorre (VIOMAR, 2013).

Catalisadores podem ser considerados como compostos capazes de direcionar e acelerar, termodinamicamente, as reações químicas. Entretanto eles não são consumidos e não alteram as condições de equilíbrio termodinâmico (SILVEIRA, 2011).

Para tornar as reações mais rápidas, o catalisador se liga às moléculas dos reagentes permitindo que estes reajam entre si e formem o produto. Posteriormente, o produto se separa do catalisador, que volta a sua forma original e pode se ligar a novas moléculas de reagente. Assim, determina-se a reação catalítica como cíclica, no qual o catalisador é utilizado e retorna inalterado ao final do processo.

Por não serem consumidos durante as reações e poderem catalisar diversas moléculas de reagente, os catalisadores podem ser adicionados em baixas quantidades ao meio reacional, o que é favorável para os processos químicos, pois, em muitos casos, os catalisadores apresentam custos elevados para a indústria.

Figura 15 - Diagrama de energia potencial de uma reação com catálise heterogênea (SILVEIRA, 2011).



Como se observa na Figura 15, para formar os produtos da reação e chegar no estado final, partindo no estado inicial, é necessário vencer uma barreira de energia, denominada energia de ativação, representada como E_a . Ao adicionar catalisador, é criado novo caminho para a reação, no qual é necessário ultrapassar menor barreira de energia, E_a' , o que torna a reação mais favorável e facilita a formação dos produtos.

Entretanto, a energia livre global de Gibbs, ou seja, a diferença entre os patamares do estado final e do estado inicial, não é afetada, o que mostra que reações termodinamicamente desfavoráveis não serão favorecidas.

Outro ponto importante a se destacar é que o catalisador acelera tanto a reação direta como a reação inversa, aumentando também a taxa de decomposição dos produtos nos reagentes.

Os catalisadores podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, de acordo com a fase que se apresentam, e ácidos e básicos, de acordo com seu mecanismo de atuação na reação. Também se classificam em biocatalisadores, que são células e enzimas. As enzimas consideradas catalisadores naturais são proteínas.

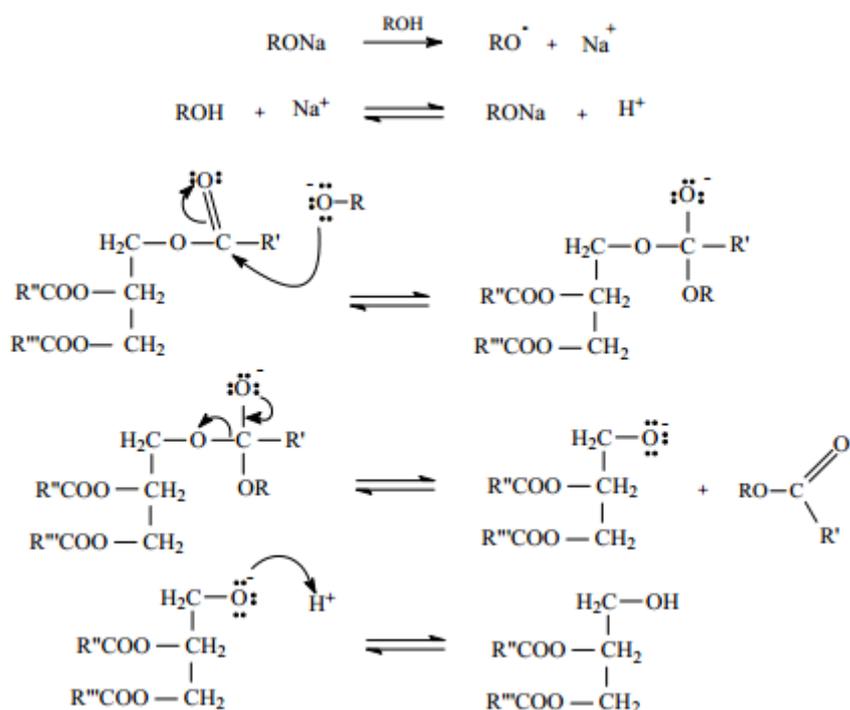
2.2.3.1 Catálise Homogênea

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador empregado é solúvel no meio reacional, ou seja, quando ele está na mesma fase dos reagentes.

No processo de transesterificação utiliza-se predominantemente catalisadores homogêneos e alcalinos (ou básicos) (KNOTHE, KRAHL, *et al.*, 2006), sendo que os mais comuns são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Os principais motivos para essa escolha são o maior rendimento obtido na reação, os menores custos do catalisador e a facilidade na execução das etapas do processo.

Segundo (VALLE, 2009), a catálise alcalina segue o mecanismo representado na figura abaixo.

Figura 16 - Mecanismos da reação catalisada por bases (VALLE, 2009).



O mecanismo apresentado representa a reação para um dos ácidos graxos do triglicerídeo, portanto é necessário que as etapas ocorram três vezes para que a molécula torne-se um glicerol, isto explica porque a relação entre álcool e óleo na reação de transesterificação é 3:1.

Os catalisadores homogêneos são, primeiramente, dissolvidos no álcool e, quando o óleo atinge a temperatura escolhida para a reação, eles são adicionados, iniciando imediatamente as etapas do mecanismo.

Uma desvantagem da catálise alcalina é a formação de sabão, causada pela neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo com o catalisador básico

durante a reação, o que dificulta a separação de biodiesel, glicerina e água de lavagem, além de consumir catalisador e contaminar o biodiesel.

Devido a esta limitação da reação transesterificação com catalisadores básicos, quando o óleo utilizado é de um óleo residual, ou seja, apresenta grande quantidade de ácidos graxos livres, como é o caso de óleos de fritura, surge como alternativa usar catalisadores ácidos. Alguns autores alegam que eles são mais tolerantes aos ácidos graxos livres e que, a partir de óleo de reuso e catalisador ácido, é possível produzir ésteres metílicos (CANAKCI e VAN GERPEN, 1999).

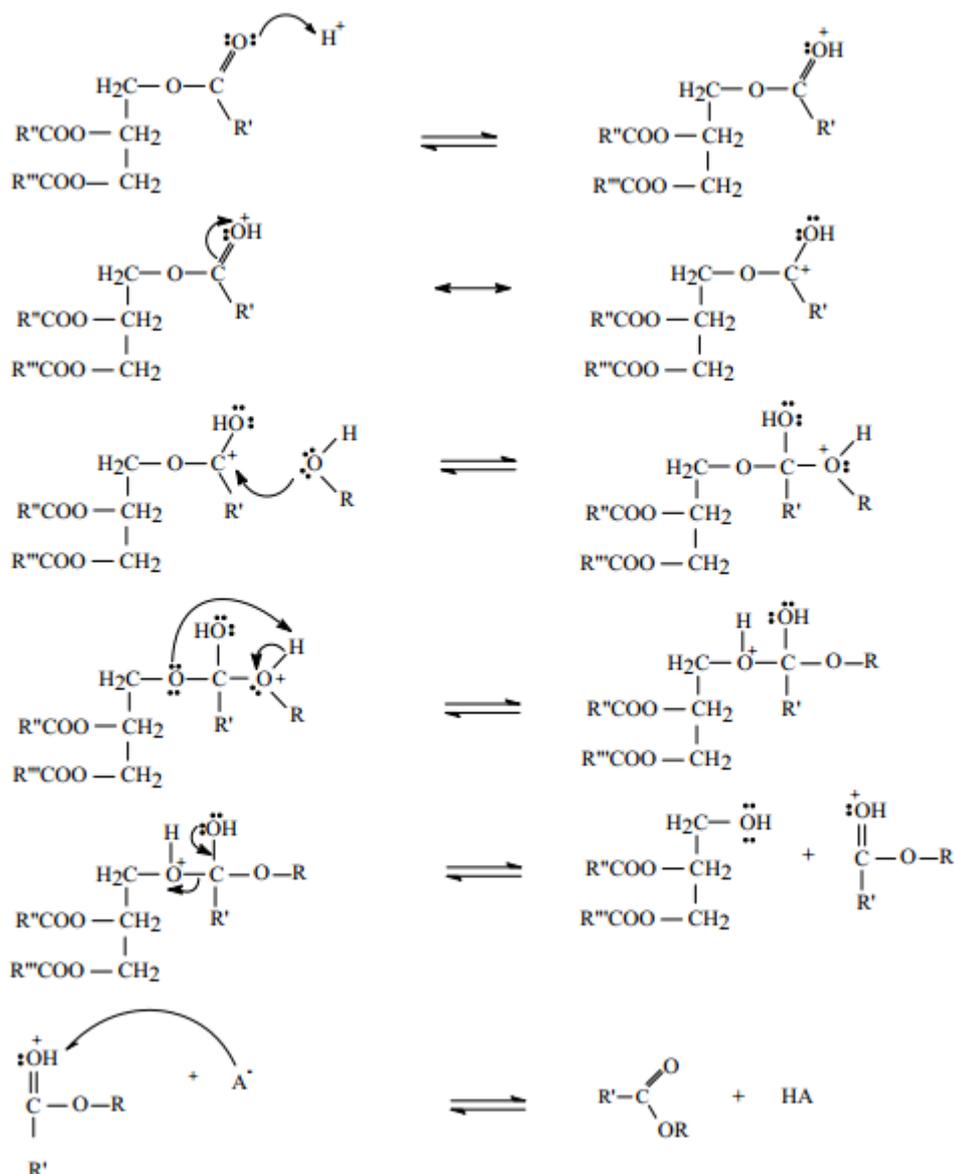
Em alguns trabalhos concluiu-se que a catálise ácida é muito lenta para a conversão convencional de triglicerídeos em biodiesel, mas que, na transformação de ácidos graxos livres, é razoavelmente eficiente e a velocidade da reação é suficiente para se tornar viável (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001). Entretanto, para acelerar a reação é necessário aquecimento e o tempo desta pode variar de minutos até algumas horas.

Os catalisadores ácidos mais usados são ácido sulfúrico, ácido sulfônico e ácido clorídrico segundo (CANAKCI e VAN GERPEN, 1999) e o mecanismo da reação de transesterificação ácida é apresentado na figura 17 a seguir.

Esse tipo de catalisador é mais corrosivo que os catalisadores básicos e, por isso, também é menos utilizado.

Ambos catalisadores podem danificar as partes metálicas do motor dos automóveis devido a corrosão. A catálise básica também pode produzir altos níveis de cinzas não combustíveis. Dessa maneira, é essencial que seja feita lavagem do biodiesel após a reação, porém, esse procedimento aumenta os custos da produção e gera um efluente que deve ser tratado para não contaminar o meio ambiente (CANAKCI e VAN GERPEN, 1999) e (VIOMAR, 2013).

Figura 17 - Mecanismos da reação catalisada por ácido (VALLE, 2009) (VALLE, 2009).



2.2.3.2 Catálise Heterogênea

Na catálise heterogênea o catalisador encontra-se em fase distinta dos reagentes. São possíveis diversas combinações de fases, mas a mais comum é o catalisador no estado sólido e os reagentes e produtos em fases líquidas.

Os catalisadores são macromoléculas com superfícies irregulares. Em determinados locais da superfície, chamados de sítios ativos, é onde ocorrem as reações (SANTOS, 2007). De acordo com (VIOMAR, 2013) é na interface das fases que ocorre a transesterificação e a velocidade da reação está relacionada com a superfície de contato.

Existem dois tipos de adsorção, a adsorção física e a química. No primeiro ocorre um processo parecido com a condensação e não há alteração química das moléculas que se adsorvem. No segundo há formação de ligações químicas.

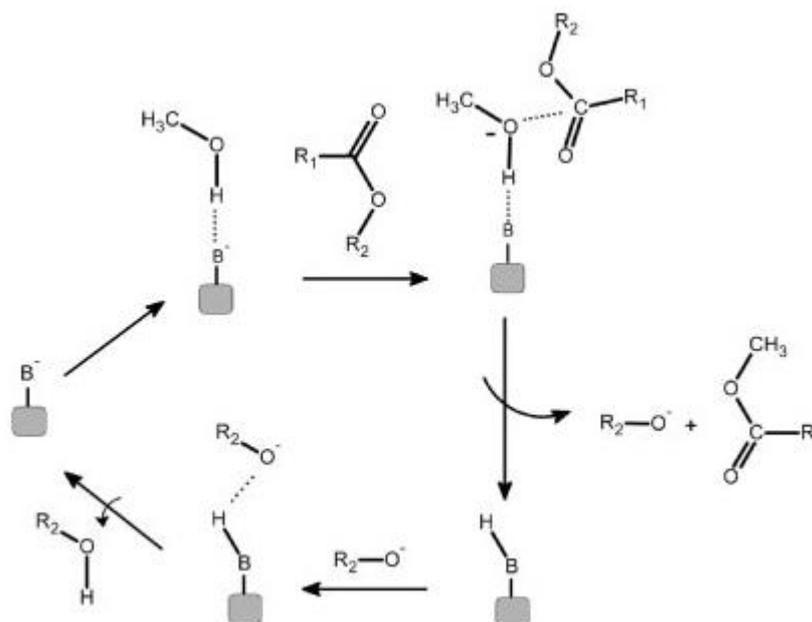
A interação entre a superfície do catalisador e os reagentes é um fenômeno de adsorção e a adsorção química consiste na primeira etapa da reação catalítica porque enfraquece as ligações químicas dos reagentes, permitindo que possam se transformar em produtos.

Os principais catalisadores heterogêneos utilizados são resinas de troca iônica, sais inorgânicos, óxidos metálicos, zeólitas e compostos de coordenação. Pode-se classificar os catalisadores em condutores, que são os metais, em semicondutores, que são os óxidos não estequiométricos e sulfuretos a temperaturas elevadas, e em isoladores, que são óxidos estequiométricos e funcionam como bases e ácidos (SANTOS, 2007).

A catálise heterogênea apresenta vantagens significativas em comparação com a homogênea, como a maior facilidade para separação dos produtos, reduzindo o potencial corrosivo do biodiesel e eliminando os custos da purificação, maior facilidade em reciclar o catalisador ao longo de sua vida útil e a redução de material descartado, o que representa enorme vantagem ambiental (KNOTHE, KRAHL, *et al.*, 2006), (CORDEIRO, SILVA, *et al.*, 2011) e (VIOMAR, 2013).

A reação de transesterificação e a reação de esterificação podem ser aceleradas pelos catalisadores heterogêneos, o que, assim como catalisadores homogêneos ácidos, facilita a utilização de óleos com elevado teor de ácidos graxos livres (VIOMAR, 2013). O mecanismo de reação por catálise heterogênea é mostrado na figura 18.

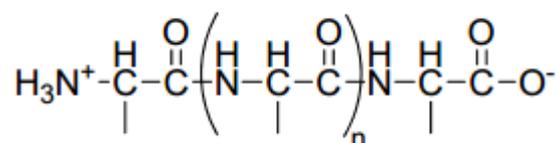
Figura 18 - Mecanismos de transesterificação em meio heterogêneo (CORDEIRO, SILVA, *et al.*, 2011).



2.2.3.3 Biocatálise

A biocatálise utiliza enzimas (proteínas) como catalisador. Enzimas são macromoléculas formadas por aminoácidos unidos por ligações peptídicas. O grupo amino de um aminoácido se liga ao grupo carboxílico de outro aminoácido por ligações covalentes, formando cadeias polipeptídicas extensas, que assumem arranjo espacial e estrutural complexos (ROSSET, 2011).

Figura 19 – Estrutura geral de um polipeptídeo (ROSSET, 2011).



As enzimas podem aumentar a velocidade de reações em até 10^{12} vezes e são extremamente versáteis na catálise de reações que ocorrem em situações amenas, com temperatura normalmente ambiente e pH próximo de 7 (neutro).

Cada enzima é utilizada comumente para catalisar apenas uma reação ou um conjunto de reações intimamente ligados e costuma ser específica para cada substrato. A velocidade das reações enzimáticas depende da concentração do substrato, porque influencia no número de colisões entre a enzima e o mesmo, porém, o aumento da concentração tem um limite e, mesmo que se aumente além dele, a

velocidade não mudará. Também depende do pH e da concentração da enzima (ROSSET, 2011).

A enzima utilizada com mais frequência é a lipase, por causa da sua seletividade, estabilidade e facilidade na manipulação. Diferentemente das outras catálises apresentadas, o mecanismo de atuação consiste na transformação do triglicerídeo em ácidos graxos a partir da hidrólise e, posteriormente, a reação destes com os álcoois para formação dos ésteres monoalquílicos (VIOMAR, 2013).

As vantagens da biocatálise são rendimentos do teor de éster acima de 90%, não formar sabões, facilitar a separação do biodiesel da glicerina e diminuir o custo de tratamento de águas residuais. As desvantagens são o elevado custo das enzimas, uma possível perda da atividade catalítica das mesmas por haver contaminantes na matéria prima, o fato de ser um processo lento e contaminação do produto com atividade enzimática residual indesejável (ROSSET, 2011) e (GAZZONI, 2011).

2.2.4 Tempo de reação

O tempo de reação é fundamental para determinar a produção de biodiesel. Ao fixar os demais parâmetros, o tempo total determinará quanto dos reagentes serão convertidos em produto.

Tempos muito baixos, como, por exemplo de alguns minutos, levarão a conversões pequenas. Porém, aumentar indefinidamente o tempo também não será benéfico, já que, a partir de determinado valor a reação terá alcançado conversão máxima e, um tempo total mais elevado só resultaria em custos maiores sem que houvesse incremento da produção de biodiesel. Alguns autores como Viomar (2009) realizaram estudos que indicam que o tempo deve ser de algumas horas.

2.2.5 Temperatura da reação

Sabe-se que a temperatura é um fator importante na reação de transesterificação para produção de biodiesel, entretanto não há consenso na literatura de qual é a temperatura ideal.

Autores divergem em relação ao valor ótimo da temperatura, por exemplo, Taketa et al. (2009) realizou estudos em que concluiu-se que a temperatura ideal é em torno de

50°C, já Aver et al. (2011) determinou que deve ser próximo dos 30°C e Knothe et al. (2006) encontrou valor ideal de 70°C.

Para a reação utilizando etanol como reagente, a limitação da temperatura é sua temperatura de ebulição (78°C). Isto ocorre porque, acima deste ponto, o etanol evapora e, conseqüentemente, a quantidade diminui, alterando a massa de álcool em relação ao óleo, que já se sabe que deve ser maior.

2.3 Índice de refração

Para explicar o que é o índice de refração é necessário introduzir, primeiro, o que ocorre com a luz quando muda de meio.

Ao passar de um meio para outro diferente, a luz muda sua velocidade de propagação. Isto é esperado, pois, quando a densidade de um meio aumenta, mais difícil será para a luz se propagar nele. Portanto, ao atravessar de um meio menos denso para um meio mais denso, a luz diminui sua velocidade.

No vácuo, a luz atinge a velocidade máxima possível e denomina-se c está velocidade. Em qualquer outro meio, a luz terá velocidade (v) menor que c . Dessa maneira, escreve-se a equação (1).

$$c = nv \text{ ou } n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Ao coeficiente n se dá o nome de índice de refração e é uma das grandezas físicas que caracteriza o meio. O índice de refração para o vácuo é 1 e o índice de refração para a água, a 20°C, é 1,3330 (MALONEY, 2008).

Os valores desse parâmetro alteram consideravelmente quando a substância está em estado sólido, líquido ou gasoso. Também pode variar com a pressão e temperatura (INSTITUTO DE FÍSICA DA USP, 2007).

O valor estabelecido pela ANVISA para o índice de refração do biodiesel é entre 1,466 e 1,470 (TOSE e SOARES, 2011). A ANVISA considera biodiesel com alto grau de pureza para evitar que haja problemas nos motores dos veículos, portanto, este valor de índice de refração é um valor rigoroso.

2.4 Densidade

Densidade, ou massa específica, é a quantidade de massa existente em um determinado volume. Ela pode ser medida para líquidos, sólidos ou gases. A densidade de água é 999,97 Kg/m³, porém costuma-se utilizar que seja 1000 Kg/m³ para facilitar cálculos.

De acordo com a norma de especificação provisória brasileira, ANP 255 (divulgada em 16 de setembro de 2003), a massa específica do biodiesel a 20°C deve ser considerada como a densidade do óleo diesel automotivo na mesma temperatura. Esse valor pode ser obtido na norma ANP 310 (publicada em 27 de dezembro de 2001), que diz que a massa específica deve estar entre 820 e 860 Kg/m³, seguindo padrão NBR 7148 ou NBR 14065 para medição.

2.5 Projeto fatorial

Projeto fatorial é uma técnica estatística que visa estudar o comportamento de um sistema, medido por uma ou mais variáveis de interesse, e que pode ser influenciado por variáveis controláveis e variáveis não controláveis (FILHO, 2008).

Em estatística, para se determinar o comportamento de um sistema, utiliza-se o processo da experimentação, no qual são chamadas de variáveis resposta as variáveis que medem o comportamento do sistema, as variáveis manipuladas são chamadas de fatores e os valores destes fatores são chamados de níveis (FILHO, 2008).

Um projeto fatorial significa fazer todas as combinações possíveis de variações dos fatores em um experimento completo (MONTGOMERY, 2012). Um exemplo dado é, se há x níveis para o fator X e y níveis para o fator Y, cada experimento terá xy respostas.

Um projeto fatorial pode ser abordado de diferentes maneiras. Algumas delas estão listadas abaixo e serão explicadas nas próximas seções (FILHO, 2008).

- Bom senso;
- Um fator por vez;
- Projeto fatorial completo;
- Projeto fatorial fracionário;
- Projeto fatorial com replicações.

2.5.1 Bom senso

O Bom Senso costuma ser empregada quando o experimentador possui grandes conhecimentos a respeito das variáveis envolvidas e do processo estudado. Assim, começa-se o estudo escolhendo valores para os diferentes fatores e determinando um cenário inicial, para o qual tem-se uma ideia das respostas que obtidas.

Esta técnica é muito utilizada no dia a dia e, quando o usuário possui experiência em relação às variáveis e ao sistema, normalmente, obtém-se bons resultados. Entretanto, apresenta desvantagens como ter que realizar diversos testes, a partir da escolha inicial, para determinar-se as condições ótimas ou ter ensaios inibidos pelo primeiro resultado obtido (FILHO, 2008).

2.5.2 Um fator por vez

A técnica de um fator por vez, ou projeto experimental simples, consiste em iniciar o experimento com valores típicos de todos os fatores e obter um resultado. Em seguida, escolhe-se um fator para variar o nível, mantendo os demais constantes. Varre-se todo intervalo de valores para este fator e obtém-se respostas. Ao final, o fator escolhido assume um valor fixo e outro fator é variado. Este procedimento é realizado até que tenha-se variado pelos níveis de todos os fatores.

Está técnica é amplamente realizada, porém desconsidera a interação, ou seja, a influência de vários fatores entre si, que é fundamental para experimentação. Um fator interage com outro, quando a resposta obtida para um nível do primeiro varia de acordo com o nível do segundo.

Não se recomenda utilizar o método de um fator por vez porque a maioria dos fatores apresenta interação com os demais e, dessa maneira, as conclusões da experimentação seriam incorretas (FILHO, 2008).

2.5.3 Projeto fatorial completo

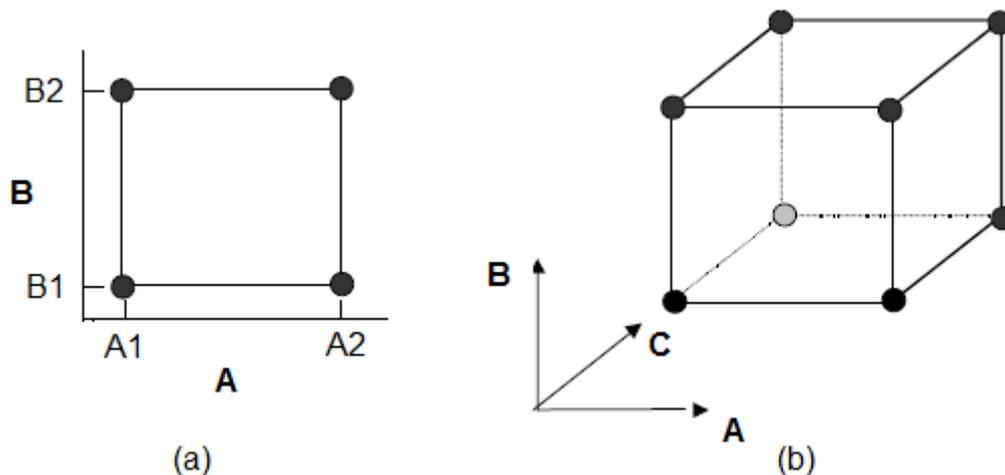
No projeto fatorial completo é possível estudar as interações entre os fatores e, ao invés de variar um fator por vez, eles são variados juntos. Nessa estratégia são feitas todas as combinações entre os níveis de cada um dos fatores.

Para determinar a quantidade de experimentos necessários (N), utiliza-se a fórmula da equação (2), na qual k é quantidade de fatores e N_i é a quantidade de níveis do fator i (FILHO, 2008).

$$N = \prod_{i=1}^k N_i \quad (2)$$

É possível representar graficamente um projeto fatorial completo. Na figura 20, há a representação para um projeto com dois fatores e dois níveis em cada fator (a) e um projeto com três fatores e dois níveis para cada fator (b).

Figura 20 – Representação gráfica do projeto fatorial completo. (a) Dois fatores e dois níveis em cada fator, (b) três fatores e dois níveis em cada fator (FILHO, 2008).



A vantagem desta estratégia é a análise dos resultados de todas as combinações possíveis dos fatores e seus níveis, permitindo determinar o efeito de fatores primários e secundários, assim como suas interações. O custo é a principal desvantagem, pois, como são analisadas todas as combinações, são realizados diversos experimentos (FILHO, 2008).

2.5.4 Projeto fatorial fracionário

O projeto fatorial fracionário é quando realiza-se somente parte de todos os experimentos que seriam necessários para o projeto fatorial completo devido ao

elevado número de experimentos resultante das combinações de fatores e seus níveis. Um exemplo obtido em Filho (2008) é quando se tem dez fatores, cada um com dois níveis, para o qual seriam necessários $2^{10} = 1024$ experimentos, tornando inviável o projeto pelo custo e tempo.

Nesta estratégia, para um nível x_1 do fator X são feitos experimentos para alguns dos níveis dos outros fatores e para o nível x_2 realizam-se os experimentos para os demais níveis dos outros fatores.

2.5.5 Projeto fatorial com replicações

Ao realizar a mesma experiência mais de uma vez, podem ser encontrados valores de respostas diferentes, mesmo que todas as condições tenham tentado ser mantidas iguais. Esta diferença é chamada de erro experimental e pode ser quantificada ao realizar-se mais de uma medida para a mesma combinação de níveis dos fatores.

A estratégia de projeto fatorial com replicações consiste em realizar r repetições para cada combinação dos níveis de fatores. Assim, projetos fatoriais completos que já tenham grande número de experimentos, terão um número ainda maior, o que pode inviabilizar utilizar esta estratégia (FILHO, 2008).

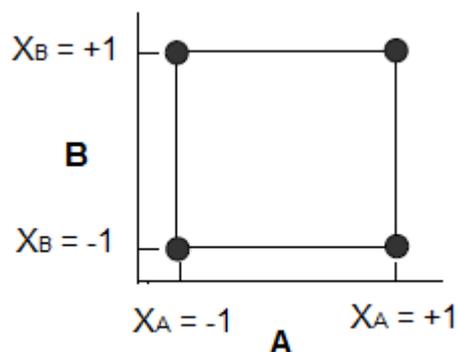
2.5.6 Projeto fatorial 2^k e 2^2

O projeto fatorial 2^k é uma particularidade das estratégias de projeto fatorial vistas acima, na qual, para todos os fatores, são analisados dois níveis. Neste trabalho de conclusão de curso são analisadas duas variáveis: agitação e quantidade de catalisador, em dois pontos (níveis) cada uma, o que condiz com um projeto fatorial 2^2 , que é um caso especial e o mais simples do projeto fatorial 2^k .

No projeto fatorial 2^2 há dois fatores (A e B) com dois níveis cada um (X_A e X_B) e estes níveis assumem os valores $X_A = -1$, $X_A = +1$, $X_B = -1$ e $X_B = +1$. A equação geral que representa o resultado obtido em cada experimento é:

$$r = q_0 + q_A X_A + q_B X_B + q_{AB} X_A X_B \quad (3)$$

Figura 21 - Representação gráfica dos dois fatores e seus dois níveis (FILHO, 2008).



Nestas equações, q_0 representa o desempenho médio do sistema, q_A é o efeito do fator A, q_B é o efeito do fator B e q_{AB} é a interação entre o fator A e o B.

Aplicando-se os valores possíveis para X_A e X_B obtém-se o sistema de equações abaixo.

$$r_1 = q_0 - q_A - q_B + q_{AB} \quad (4)$$

$$r_2 = q_0 + q_A - q_B - q_{AB} \quad (5)$$

$$r_3 = q_0 - q_A + q_B - q_{AB} \quad (6)$$

$$r_4 = q_0 + q_A + q_B + q_{AB} \quad (7)$$

Pode-se arrumar o sistema acima para que as variáveis q_0 , q_A , q_B e q_{AB} fiquem em função das respostas obtidas experimentalmente e conclui-se que as expressões obtidas são combinações lineares das respostas (FILHO, 2008).

$$q_0 = \frac{(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)}{4} \quad (8)$$

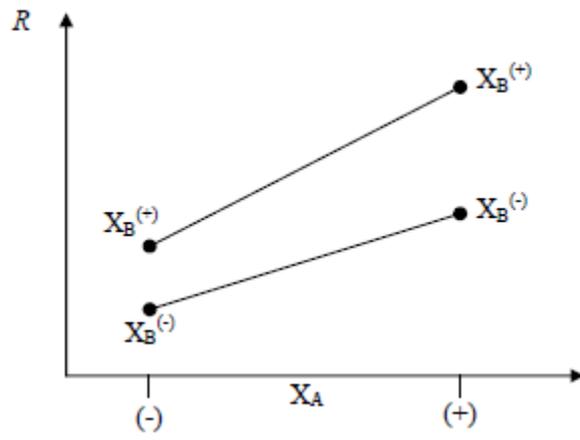
$$q_A = \frac{(-r_1 + r_2 - r_3 + r_4)}{4} \quad (9)$$

$$q_B = \frac{(-r_1 - r_2 + r_3 + r_4)}{4} \quad (10)$$

$$q_{AB} = \frac{(r_1 - r_2 - r_3 + r_4)}{4} \quad (11)$$

Para verificar-se graficamente os efeitos dos fatores, pode-se construir um gráfico com o valor das respostas no eixo y e o valor dos níveis de um dos fatores no eixo x. Para representar o outro fator, são plotados 4 pontos que representam, dois a dois, os níveis do segundo fator, conforme pode-se observar na figura 22.

Figura 22 - Representação gráfica das respostas em função dos fatores A e B (FILHO, 2008).



3 Materiais e Métodos

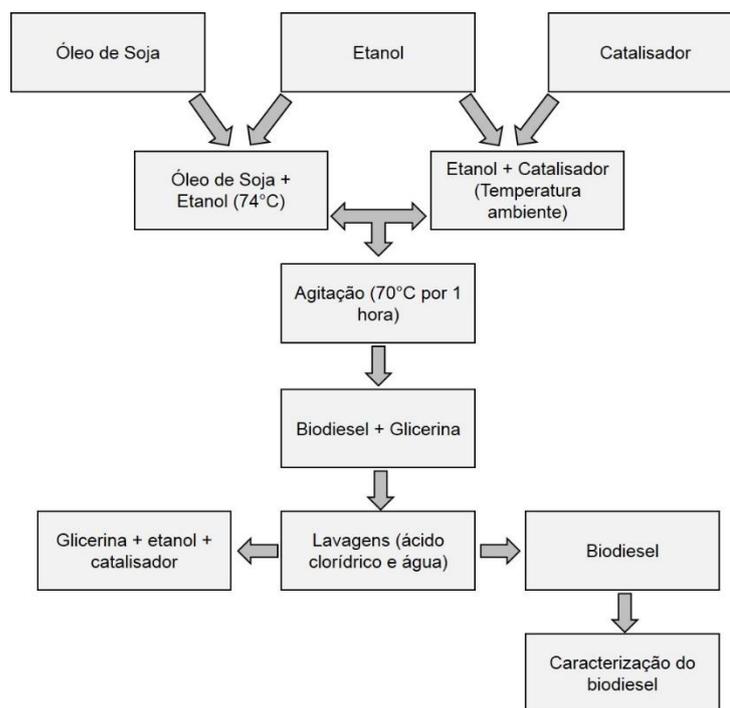
Para estudar a influência da agitação e quantidade de catalisador na produção de biodiesel é necessário fixar as demais variáveis do processo. Portanto, o tempo total da reação, a temperatura, o tipo de óleo e álcool utilizados, a proporção mássica entre eles e o tipo de catalisador utilizado foram definidos e seguiram os dados apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis fixas do processo de produção de biodiesel.

Variáveis	Definições
Tempo de reação	1h
Temperatura	70°C
Óleo	Óleo de Soja
Álcool	Etanol
Proporção mássica óleo e álcool	1:6
Catalisador	KOH

As etapas da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação até a obtenção do produto final separado são esquematizadas na figura 23 e serão explicadas mais detalhadamente nas próximas seções do texto.

Figura 23 - Esquema das etapas da produção de biodiesel.



3.1 Produção de biodiesel por catálise homogênea básica

A partir da definição de que a proporção mássica de óleo e etanol seria de 1:6, determinou-se que seriam utilizadas 30g de óleo e, conseqüentemente, 180g de etanol. Esses valores foram escolhidos levando em consideração o tamanho do béquer utilizado (600 ml), que, por sua vez, dependia do tamanho das pás do agitador mecânico disponível para os ensaios.

Após pesar os reagentes, separou-se aproximadamente 50 ml do etanol e juntou-se os 130 ml restantes ao óleo, colocando a mistura para aquecimento no reator, um béquer aberto. Também foi ligado o agitador mecânico, que era mantido em valores constantes durante toda a reação.

Para determinar o número de rotações por minuto do agitador, fez-se testes com o agitador mecânico disponível, escolhendo um valor mínimo para o qual era possível verificar que havia agitação na mistura e um valor máximo para o qual não havia respingo de reagentes para fora do reator. O valor escolhido como mínimo foi 400 rpm e como máximo foi 800 rpm.

A massa do catalisador básico variou entre 0,71% e 1,5% da massa total dos reagentes (210g), o que corresponde, respectivamente, a 1,5g e 3,15g. O hidróxido de potássio foi adicionado aos 50 ml que haviam sido separados de etanol e mexeu-se até que o catalisador fosse dissolvido completamente no álcool.

Quando o catalisador estivesse completamente dissolvido e a mistura óleo de soja e etanol chegasse a 74°C, adicionava-se o álcool com catalisador no óleo com etanol e iniciava-se a contagem de tempo. A mistura óleo-etanol foi aquecida até 74°C, pois, o catalisador dissolvido em etanol estava a temperatura ambiente e, ao misturá-los, a temperatura do reator aproximava-se dos 70°C definidos para a reação.

Como o equipamento de aquecimento utilizado não tinha precisão para determinar a temperatura e mantê-la constante, aquecia-se a mistura de etanol e óleo lentamente para impedir que valores muito elevados (acima de 78°C) fossem atingidos e o etanol evaporasse.

Além disso, para melhorar o controle da temperatura, colocou-se o béquer utilizado como reator dentro de uma panela com água e esta era mantida em contato com o aquecedor. Assim, caso a temperatura da reação ultrapassasse os 70°C determinados, adicionava-se água em temperatura ambiente à panela e, caso a temperatura diminuísse, aumentava-se a regulagem do aquecedor.

Para verificar a temperatura ao longo da reação, utilizou-se um termômetro de mercúrio, que era inserido na mistura do reator aleatoriamente ao longo do tempo.

Após decorrer 1 hora, desligava-se o agitador e o aquecedor e retirava-se da panela o béquer com os produtos finais. A mistura obtida era transferida para um erlenmeyer devidamente identificado com o número do ensaio realizado. Em seguida este era tampado e guardado no laboratório para aguardar a etapa seguinte do processo, que só seria iniciada após a finalização de todos os ensaios.

Na figura 24 é possível ver os equipamentos utilizados para agitação e aquecimento da reação, assim como o béquer utilizado como reator e a panela com água, que ajudava a estabilizar a temperatura.

Figura 24 – Equipamentos utilizados para a reação de transesterificação.



3.2 Lavagem biodiesel

Após o término da reação de transesterificação, além do biodiesel, produto final desejado, há outros componentes no reator. Estes são glicerina, produto da reação, catalisador, óleo de soja e etanol que não foram consumidos e etanol que foi colocado em excesso. Portanto é necessário fazer lavagens para retirar essas impurezas do biodiesel.

3.2.1 Lavagem com ácido clorídrico

A primeira lavagem realizada após o fim da reação foi com ácido clorídrico 1 molar (HCl 1M) para que ele reagisse com o catalisador básico, neutralizando-o e retirando-o do biodiesel. Além disso, o etanol e a glicerina também se ligam à solução de ácido clorídrico e são removidos.

Para fazer a lavagem colocou-se o conteúdo que havia sido guardado no erlenmeyer em um funil de separação. Em seguida adicionou-se aproximadamente o mesmo volume (200 ml) de ácido clorídrico e, após tampar o funil, agitou-se para que se misturassem. A tampa foi retirada e os funis foram colocados em suportes.

Figura 25 - Funis de separação com os produtos das reações e ácido clorídrico após agitação.



Esperou-se duas semanas para garantir que houvesse separação completa das fases. O tempo foi determinado observando-se os funis e a turbidez da solução de ácido clorídrico com as impurezas e o biodiesel.

A figura 26 mostra a diferença entre a turbidez imediatamente após a mistura de ácido clorídrico e agitação, após uma semana de separação e após duas semanas, que foi quando foram separadas as fases.

Figura 26 - Diferença de turbidez durante o tempo de espera de separação. Esquerda – após agitação, centro – após 1 semana, direita – após 2 semanas.

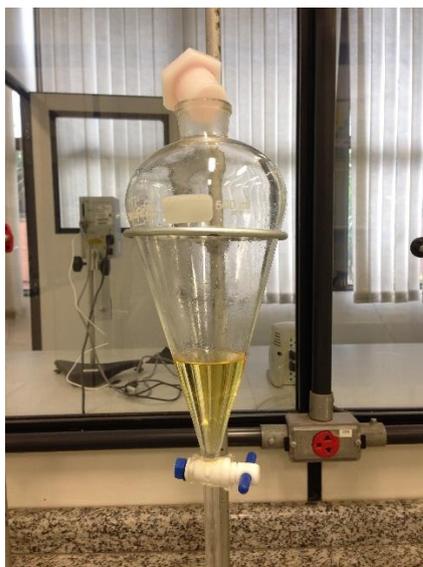


Para realizar a separação após decorridas as 2 semanas, foi retirada do funil a solução de ácido clorídrico com impurezas até chegar próximo do limite das duas fases. Devido a retirada de líquido, houve ligeira mescla das fases, portanto, esperou-se alguns

minutos para que se separassem novamente e, então, terminou-se de retirar a solução de ácido.

Quando só havia a fase do biodiesel no funil, esta foi retirada em um béquer para ser pesada e determinar-se a massa do biodiesel separado.

Figura 27 - Fase de biodiesel no funil de separação após retirar a solução de ácido clorídrico com impurezas.



3.2.2 Lavagem com água destilada

Após pesar o biodiesel retirado da primeira separação, ele foi colocado novamente no funil de separação e foi adicionado aproximadamente o mesmo volume (30 ml) de água destilada.

Seguiu-se o mesmo procedimento de tampar, agitar e destampar o funil, que foi realizado na outra separação e o funil foi colocado novamente no suporte para iniciar a separação.

Na figura 28 é possível observar como ficou a mistura água destilada e biodiesel no funil após agitação. Percebe-se que, apesar de a fase da água estar translúcida, a fase do biodiesel contém uma parte esbranquiçada, indicando que ainda há impurezas.

Figura 28 - Funil de separação com biodiesel e água destilada após agitação.



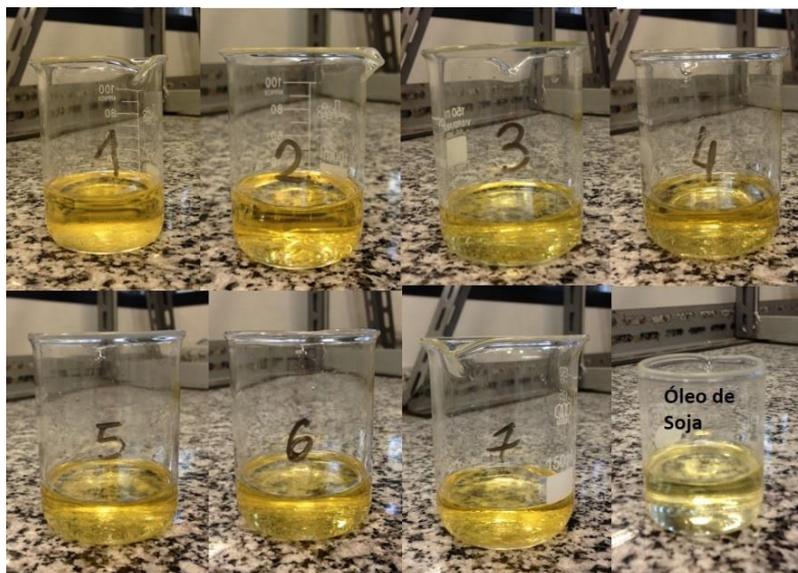
Esperou-se uma semana para que a fase do biodiesel estivesse completamente límpida, indicando que a separação já poderia ser realizada. Após esse tempo retirou-se, como na lavagem com ácido clorídrico, somente uma parte da fase de água e esperou-se alguns minutos para que a mescla ocorrida se desfizesse. Então removeu-se o restante da fase inferior.

O biodiesel foi novamente coletado em um béquer e pesado. Como percebeu-se grande variação de massa em relação à pesagem anterior, decidiu-se realizar nova lavagem com água destilada.

Na segunda lavagem com água destilada, a separação das fases durou mais uma semana e, seguiu-se os mesmos procedimentos para separar o biodiesel da água com impurezas.

Ao final, os béqueres com biodiesel foram novamente pesados e, como a variação de massa foi pequena, não foram feitas mais lavagens. Na figura 29 é mostrado o biodiesel obtido para cada um dos ensaios realizados e, também, um béquer com óleo de soja, mostrando a diferença.

Figura 29 – Foto do biodiesel obtido em cada um dos ensaios e foto do óleo de soja.



3.3 Caracterização do biodiesel

Ao observar a figura 29, percebe-se nitidamente a diferença entre o produto obtido nos ensaios e o óleo de soja, o que é um forte indício de que foi produzido biodiesel. Entretanto, isto não é suficiente para afirmar que o produto é de fato biodiesel. Portanto, foram medidos o índice de refração e a densidade para fazer a caracterização do material produzido.

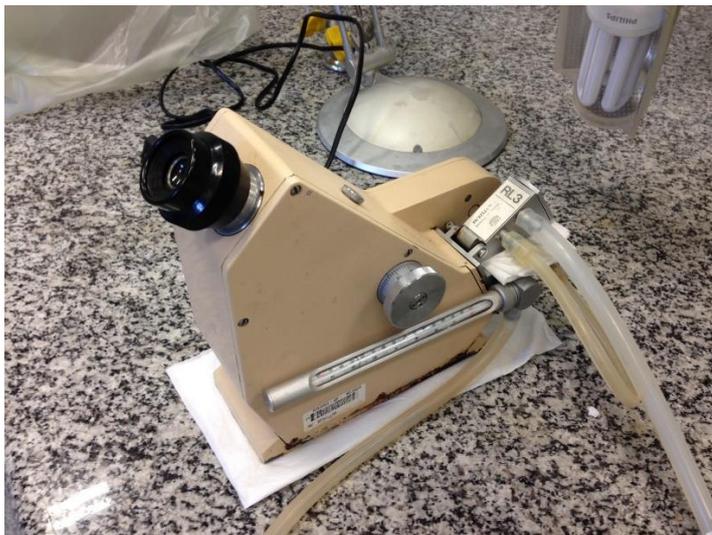
3.3.1 Índice de refração

Primeiramente foi medido o índice de refração da água. Para fazer a medida, colocou-se água destilada no refratômetro mostrado na figura 30 e ajustou-se, com ambos botões, a imagem observada para que ficasse nítida e na posição indicada para fazer a medição. Depois dos ajustes, observou-se o valor dado na escala, com precisão de 4 casas decimais.

Após obter o valor para a água, fez-se o mesmo procedimento para o biodiesel resultante de cada ensaio. Entre cada medição, a amostra de biodiesel era retirada com papel higiênico e limpava-se o local com álcool.

Ao final mediu-se a temperatura da água e do biodiesel.

Figura 30 - Refratômetro utilizado para medições.



3.3.2 Densidade

A densidade do biodiesel foi medida colocando-se 5 ml de amostra em uma proveta e pesando-a, a pesagem foi feita com precisão de duas casas decimais. Escolheu-se essa quantidade de biodiesel devido ao pequeno volume total de produto disponível, aproximadamente 30 ml.

Após a pesagem, basta dividir a massa obtida, em gramas, pelo volume, para se obter a densidade em g/ml. Para transformar o valor obtido em g/L ou Kg/m³ é só multiplicar por mil.

3.4 Projeto fatorial

O projeto fatorial 2^k foi o método escolhido e utilizado para analisar a influência da agitação, da quantidade de catalisador e da interação destas variáveis na produção de biodiesel pela reação de transesterificação.

Para realizar os cálculos e obter as visões gráficas, utilizou-se o programa STATISTICA da Statsoft com o método Design Expert. A tabela de valores inserida no programa foi a tabela abaixo, na qual r_i, com i = 1, 2, ...7, representa os resultados de massa de biodiesel obtidos nos ensaios 1 a 7 respectivamente.

Tabela 2 - Valores inseridos no programa STATISTICA, sendo Ri os valores dos resultados.

	Agitação	Catalisador	Massa
1	-1,000	-1,000	r1
2	-1,000	1,000	r2
3	1,000	-1,000	r3
4	1,000	1,000	r4
5	0,000	0,000	r5
6	0,000	0,000	r6
7	0,000	0,000	r7

3.5 Planejamento Experimental

Como dito anteriormente, para verificar a influência da agitação e da quantidade de catalisador na produção de biodiesel pela reação de transesterificação, variou-se a agitação de 400 rpm a 800 rpm e a quantidade de catalisador de 0,71% a 1,5% da massa total de reagentes.

Para cada variável temos um ponto de valor mínimo, chamado de (-1) e um ponto de valor máximo chamado de (+1). Ao fazer as combinações desses pontos dois a dois, obtemos 4 ensaios. Além destes ensaios, foram feitos outros três, com valores de agitação e quantidade de catalisador no ponto intermediário, chamado de (0), dos valores escolhidos. Os valores para os três ensaios adicionais correspondem a agitação de 600 rpm e massa de catalisador de 1,10% da massa total dos reagentes. Estes ensaios são utilizados para calcular o erro pelo desvio padrão.

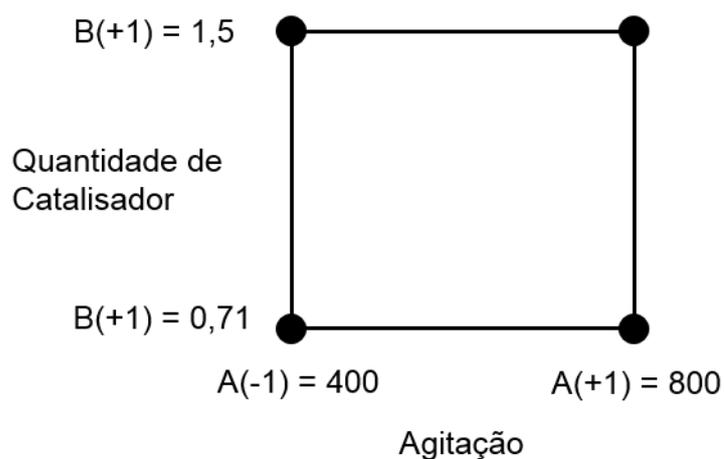
Na tabela 3, estão descritos os sete ensaios realizados e os valores das variáveis em cada um deles, assim como se são (-1), (+1) ou (0).

Tabela 3 - Valores das variáveis e a qual ponto correspondem para cada um dos ensaios realizados.

Ensaio	Massa catalizador/massa total de reagentes (%)		Agitação (rpm)	
1	0,71	(-1)	400	(-1)
2	1,50	(-1)	400	(+1)
3	0,71	(+1)	800	(-1)
4	1,50	(+1)	800	(+1)
5	1,10	(0)	600	(0)
6	1,10	(0)	600	(0)
7	1,10	(0)	600	(0)

Graficamente podemos representar os ensaios realizados como na figura 31.

Figura 31 - Representação gráfica dos ensaios.



4 Resultados e Discussão de Resultados

Na tabela 3 foram apresentados os sete ensaios e os valores das variáveis analisadas em cada um para produção de biodiesel por catálise homogênea básica. Os demais parâmetros do processo, que são fixos, foram determinados na tabela 1.

Nesta seção serão apresentados resultados das massas de biodiesel obtidas após a reação e as etapas de lavagem dos produtos e os resultados de índice de refração e densidade obtidos na etapa de caracterização do produto final para os sete ensaios. Serão apresentados, também, os valores calculados, pelo método do Projeto Fatorial, das influências das variáveis.

4.1 Produção de biodiesel

Após o término da reação de transesterificação, o produto final desejado, biodiesel, sai misturado com glicerina, que é produto secundário da reação, e impurezas, que são os reagentes não consumidos e o catalisador. Portanto, é necessário fazer as etapas de lavagem descritas na seção de Materiais e Métodos para obter somente biodiesel e poder estudar a influência das variáveis.

A primeira lavagem, com ácido clorídrico um molar, foi realizada com tudo que se encontrava no reator ao final da reação de transesterificação e, após a separação de fases encontrou-se a massa de biodiesel apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Massa de biodiesel após primeira lavagem com ácido clorídrico um molar.

Ensaio	Massa biodiesel (g)
1	32,96
2	32,92
3	32,51
4	32,23
5	33,07
6	33,17
7	33,46

Em seguida lavou-se, com água destilada, o biodiesel obtido da primeira lavagem para continuar retirando possíveis impurezas presentes. Na tabela 5 estão os valores encontrados ao final desta etapa.

Tabela 5. Massa de biodiesel após a primeira lavagem com água destilada.

Ensaio	Massa biodiesel (g)
1	30,51
2	29,63
3	30,5
4	29,35
5	30,15
6	30,27
7	30,35

Para saber se a lavagem com água destilada ainda havia retirado quantidade significativa de impurezas do biodiesel, calculou-se a diferença em gramas e a diferença percentual entre as massas da segunda e da primeira lavagem. Os valores calculados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Diferença das massas da lavagem com ácido clorídrico e água destilada.

Ensaio	Diferença de massa (g)	Varição de massa
1	-2,45	-7%
2	-3,29	-10%
3	-2,01	-6%
4	-2,88	-9%
5	-2,92	-9%
6	-2,9	-9%
7	-3,11	-9%

Como a variação nas massas representou valores entre 6% e 10%, considerados elevados, ainda havia grande quantidade de impurezas para serem retiradas do biodiesel após a lavagem com ácido clorídrico. Para verificar se a quantidade de

impurezas ainda era significativa após a última etapa, realizou-se segunda lavagem com água destilada e as massas obtidas após este procedimento estão na tabela 7.

Tabela 7 - Massa de biodiesel após segunda lavagem com água destilada.

Ensaio	Massa biodiesel (g)
1	30,32
2	29,21
3	30,27
4	29,21
5	29,8
6	30,23
7	30,03

Novamente foram comparados os valores de massa da segunda e da primeira lavagem com água destilada para saber se a quantidade de impurezas ainda era grande e se seria necessário continuar com o procedimento. A nova diferença calculada está apresentada na tabela 8.

Tabela 8 - Diferença de massas de biodiesel entre segunda e primeira lavagem com água destilada.

Ensaio	Diferença de massa (g)	Variação de massa
1	-0,19	-1%
2	-0,42	-1%
3	-0,23	-1%
4	-0,14	0%
5	-0,35	-1%
6	-0,04	0%
7	-0,32	-1%

Dado que a variação foi muito pequena, máximo de 1%, concluiu-se que a quantidade de impurezas era baixa no produto obtido e decidiu-se que não seria preciso fazer mais procedimentos de lavagem. Esta decisão só pode ser tomada porque o biodiesel foi produzido com o intuito de avaliar as influências da agitação e da quantidade de catalisador na reação de transesterificação, sendo que o produto seria descartado ao

final dos ensaios. Caso a finalidade fosse venda do biocombustível, ele deveria ser mais purificado para evitar problemas nos motores, aumentar sua eficiência e para se adequar às normas da legislação.

Após o final destes procedimentos, determinou-se que as massas dos produtos dos ensaios são as representadas na tabela 7. Os resultados serão utilizados para calcular as influências das variáveis a partir do método do Projeto Fatorial.

4.2 Caracterização do biodiesel

Escolheram-se dois parâmetros para analisar o produto da reação de transesterificação e analisar se realmente havia sido produzido biodiesel. Estes parâmetros foram índice de refração e densidade.

Caso os valores obtidos experimentalmente não fossem condizentes com os valores encontrados na literatura, não seria possível afirmar que produto obtido na reação era biodiesel e, portanto, não seria possível analisar a influência das variáveis na produção do mesmo, conforme desejado.

4.2.1 Índice de refração

Primeiro, mediu-se o índice de refração da água destilada a temperatura ambiente (19°C) e obteve-se índice de refração 1,3336. A partir de dados da literatura (MALONEY, 2008) sabe-se que, para 20°C, esse parâmetro vale 1,3330. Como as temperaturas do experimento e da bibliografia são muito próximas e não foi possível encontrar dados a respeito do índice de refração para 19°C, adotou-se como referência os valores a 20°C.

Para verificar se as medições feitas no refratômetro estão corretas, compara-se o valor medido com o valor de referência. Como o refratômetro devia ter medido 1,3330 ao invés de 1,3336, a medição apresentou erro de +0,0006. Para corrigir as demais medidas feitas no refratômetro, deverá ser subtraído este erro de qualquer medição realizada, obtendo-se, assim, o índice de refração correto.

A tabela 9 apresenta os valores de índice de refração, medidos no refratômetro, do produto obtido em cada ensaio, assim como os respectivos valores corrigidos ao subtrair-se o erro de +0,0006.

Tabela 9 - Índices de refração corrigidos e medidos para o biodiesel de cada ensaio.

Ensaio	Índice de refração (medido)	Índice de refração (corrigido)
1	1,4587	1,4581
2	1,4607	1,4601
3	1,4586	1,4580
4	1,4604	1,4598
5	1,4591	1,4585
6	1,4592	1,4586
7	1,4592	1,4586

Mediu-se também o índice de refração do óleo de soja utilizado como reagente da reação de transesterificação e obteve-se 1,4752. Corrigindo o valor ao subtrair o erro obtém-se índice de refração 1,4746.

A primeira análise que pode ser feita a partir dos valores obtidos é que o índice de refração para os produtos de todos os ensaios é menor do que o índice de refração do óleo de soja, reagente da reação de transesterificação. Portanto, conclui-se que a reação de fato ocorreu, porque o produto obtido é diferente do reagente. Entretanto ainda não é possível afirmar que o produto é biodiesel.

Ao comparar os índices de refração obtidos com os valores aceitos pela ANVISA, entre 1,466 e 1,470 (TOSE e SOARES, 2011), percebe-se que os valores encontrados estão abaixo do intervalo aceitável, porém estão próximos. Esta diferença provavelmente se deve ao fato de não haver sido feita purificação por lavagem até que não se variasse mais a massa do biodiesel. Dessa maneira, as impurezas presentes devem ter diminuído o índice de refração do produto obtido. Porém pode-se concluir que foi, de fato, produzido biodiesel na reação de transesterificação.

4.2.2 Densidade

A densidade foi calculada a partir de um volume fixo e uma massa de biodiesel pesada para este volume. As medições foram feitas a temperatura ambiente (19°C).

O volume escolhido foi 5 ml e as massas obtidas para este volume dos produtos dos sete ensaios, estão relatadas na tabela 10. Na tabela está também o valor da

densidade, calculada dividindo-se a massa (em gramas) pelo volume (em mililitros) e multiplicando-se por mil para obter o dado em g/L ou Kg/m³.

Tabela 10 - Massa para 5 ml e densidade do biodiesel de cada ensaio.

Ensaio	Massa Biodiesel (g)	Densidade (g/L ou Kg/m³)
1	4,36	872
2	4,32	864
3	4,4	880
4	4,38	876
5	4,37	874
6	4,4	880
7	4,4	880

Seguiu-se o mesmo procedimento para medir a densidade do óleo de soja utilizado como reagente da reação de transesterificação e obteve-se massa de 4,63 gramas e densidade de 926 g/l (ou Kg/m³).

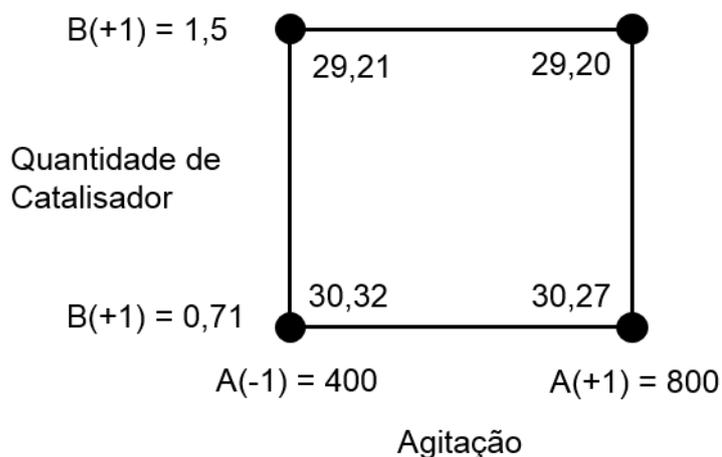
Comparando os valores de densidades dos produtos dos ensaios com o da Norma ANP 310, que determina que a massa específica do biodiesel deve estar entre 820 Kg/m³ e 860 Kg/m³, percebe-se que os valores obtidos experimentalmente estão um pouco acima (máximo de 2,3%) dos permitidos pela legislação. Esta diferença pode haver sido ocasionada por impurezas ainda presentes no produto, como, por exemplo, óleo de soja, que tem densidade maior que o biodiesel e, assim, quando presente no produto final, aumenta sua massa específica. Além disso, sabe-se que os padrões exigidos são rigorosos e caracterizam biodiesel com altíssima pureza para que os motores não sejam danificados com seu uso.

Portanto, conclui-se que foi, de fato, produzido biodiesel nas reações de transesterificação por catálise homogênea básica, mas que o produto final não está dentro das especificações brasileiras e que, provavelmente, deveria ser mais purificado para obedecer o padrão determinado por lei.

4.3 Projeto fatorial

A partir das massas obtidas após as lavagens e após concluir-se que foi realmente produzido biodiesel, é possível utilizar o projeto fatorial para estudar o efeito da agitação e da quantidade de catalisador. Na figura 32 encontra-se a representação gráfica do projeto fatorial com os resultados das massas de biodiesel dos ensaios 1 a 4.

Figura 32 - Representação gráfica do projeto fatorial com resultados.



Os valores das massas foram colocados no formato da tabela 11 e inseridos no programa STATISTICA para utilizar o método o método Design Expert.

Tabela 11 – Dados inseridos no programa STATISTICA.

Ensaio	Agitação	Catalisador	Massa
1	-1,000	-1,000	30,320
2	-1,000	1,000	29,210
3	1,000	-1,000	30,270
4	1,000	1,000	29,200
5	0,000	0,000	29,800
6	0,000	0,000	30,230
7	0,000	0,000	30,040

Os dados calculados pelo programa estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Dados calculados pelo programa STATISTICA.

	Regressn				-95,%	+95,%
	Coeff.	Std.Err.	t(3)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
Mean/Interc.	29,86714	0,102572	291,1812	8,93E-08	29,54071	30,19357
(1)AGIT	-0,015	0,13569	-0,11055	0,918957	-0,44683	0,416828
(2)CATAL	-0,545	0,13569	-4,01649	0,027708	-0,97683	-0,11317
1 by 2	0,01	0,13569	0,073697	0,94589	-0,42183	0,441828

Na segunda coluna, Regressn Coeff., estão os valores dos coeficientes da equação geral do resultado (equação (3)), sendo $q_0 = 29,87$, $q_A = -0,015$, $q_B = -0,545$ e $q_{AB} = 0,01$. Logo, a equação com seus coeficientes é:

$$R = 29,87 - 0,015X_A - 0,545X_B + 0,01X_AX_B \quad (12)$$

Na coluna p, verifica-se quais variáveis tem maior influência sobre o resultado, sendo que quanto mais próximo de zero o valor, maior a sua influência. Assim, a média é o que mais influencia ($p = 8,93 \cdot 10^{-8}$) e depois a quantidade de catalisador ($p = 0,028$). Agitação e a interação entre as duas variáveis apresentam valores próximos de um, $p = 0,919$ e $p = 0,946$ respectivamente, o que indica que elas não tem influência no resultado final.

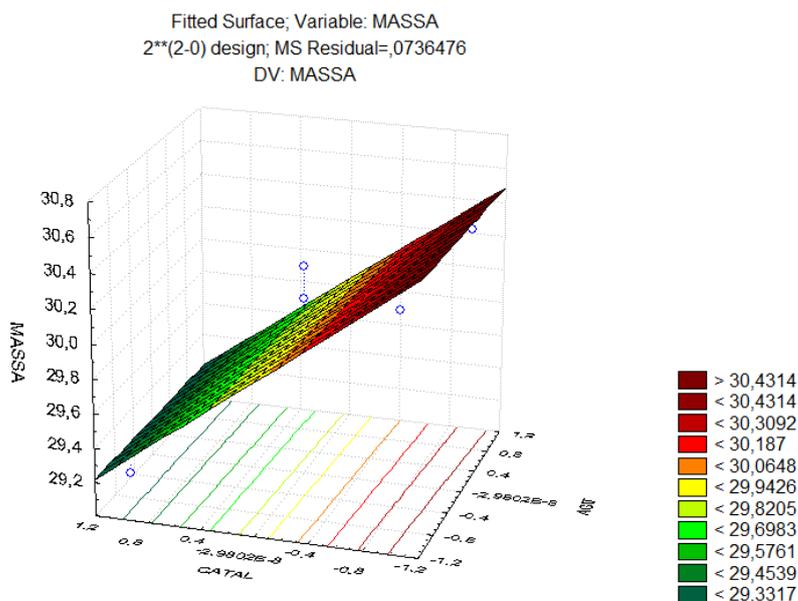
Outros dados que se pode analisar são -95% Cnf.Limit e +95% Cnf.Limit. Se no intervalo destes valores estiver o zero, significa que a variável em questão não apresenta influência no resultado, porém, se os ambos os valores forem maiores ou menores que zero, a variável influencia o resultado. Observando a tabela, percebe-se que a média apresenta valores maiores que zero e que a variável quantidade de catalisador apresenta valores menores que zero, já as outras duas possuem valores tanto menores, quanto maiores.

O programa também proporciona visões gráficas que representam as massas para diferentes valores das variáveis, podendo ter a visão de uma superfície e a visão do contorno. Estes gráficos são apresentados respectivamente nas figuras 33 e 34.

No primeiro gráfico, o de superfície, observa-se uma superfície plana e descendente no sentido do aumento de uma das variáveis e constante no sentido da outra. Isto significa que somente a variação de uma delas altera o valor final e ela influencia

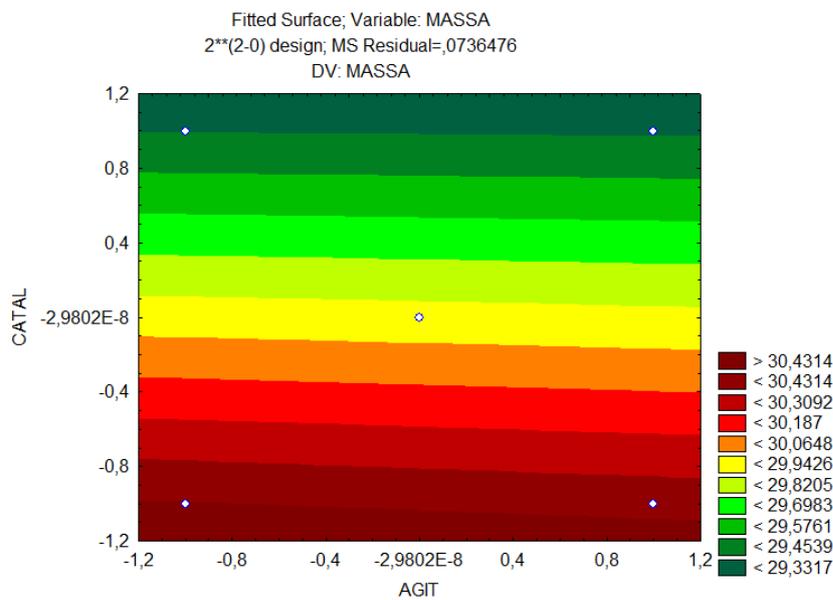
negativamente, ou seja, quando tem seu valor aumentado, a resposta final diminui. Já a outra variável, por não alterar a superfície do gráfico, indica que não afeta a produção de biodiesel. As variáveis descritas acima são, nesta ordem, quantidade de catalisador e agitação.

Figura 33 - Representação gráfica da superfície fornecida pelo programa STATISTICA.



Na figura 34, o dégradé de cores mostra que a variável quantidade de catalisador, conforme tem seu valor aumentado, diminui a massa de biodiesel produzida (linhas vão do vermelho ao verde), concluindo-se, como antes, que tem influência negativa. As cores serem praticamente paralelas mostram que, para qualquer valor que a variável agitação assumir, a massa de biodiesel vai ser a mesma para um valor fixo de quantidade de catalisador, levando a conclusão que esta variável não altera os resultados.

Figura 34 - Representação gráfica do contorno fornecida pelo programa STATISTICA.



O resultado de que a agitação não influencia na massa de biodiesel produzida para uma quantidade de catalisador fixa e os demais parâmetros da reação com os valores determinados contradiz o que se esperava, pois, os reagentes, óleo de soja e etanol, são imiscíveis por um ser apolar e o outro polar. Assim, um aumento na agitação deveria formar partículas menores e aumentar a superfície de contato entre eles, favorecendo a reação. Enquanto agitações muito elevadas também deveriam ser prejudiciais por favorecer a produção de sabão.

Uma possível explicação para esse comportamento é que se observou que a mistura etanol-óleo de soja era imiscível quando estava a temperatura ambiente e, ao agitar, a solução ficava turva e esbranquiçada. Porém, aqueceu-se esta mistura até 70°C para realizar a reação e, quando a temperatura alcançou 60°C, não se via mais duas fases, a mistura estava límpida e transparente, o que indica que, a partir desta temperatura os reagentes, na proporção 1:6 de óleo e etanol, se tornaram miscíveis.

Por se tornarem solúveis a 60°C a agitação não teria influência, explicando os resultados obtidos pelo Projeto Fatorial. O que não significa que em outras condições, ao determinar-se outros valores para os parâmetros fixos, a agitação não influencie. Além disso, a agitação, para os reagentes solúveis, poderia ser, inclusive, prejudicial, pois, quanto maior a agitação, mais fácil é para etanol se tornar gás, o que diminuiria a proporção óleo de soja e etanol, que já vimos que deve ser elevada para favorecer a produção de biodiesel.

Sabe-se que o catalisador é fundamental para que a reação de transesterificação ocorra, portanto, o resultado de que o aumento da quantidade de catalisador é prejudicial para a produção de biodiesel foi surpreendente. Esperava-se que um aumento na porcentagem mássica de catalisador em relação a massa de reagentes, favorecesse a formação de produto.

Um possível motivo para que uma grande quantidade de catalisador não seja favorável é a formação excessiva de etóxido, que é o produto da reação do etanol com o hidróxido de potássio (catalisador). O etóxido em grande quantidade, por sua vez, favoreceria a formação de outros produtos e as reações de formação dos novos compostos teriam cinética mais rápida que a reação de transesterificação. Portanto as novas reações consumiriam o etanol e o hidróxido de potássio presentes no meio, havendo menos destes compostos para reagir com o óleo e produzir biodiesel.

Em casos em que a quantidade de catalisador em relação a massa de reagente é muito baixa, seria produzido pouco etóxido que rapidamente reagiria com o óleo, não havendo tempo nem quantidade suficiente de etóxido para formar os novos compostos. Dessa maneira, não haveriam outras reações para competir com a de transesterificação.

Outro provável motivo seria que o excesso de catalisador poderia formar, além do etóxido pela reação com o etanol, algum outro composto a partir da reação com óleo de soja. Consequentemente, haveria menos óleo disponível para reagir com o etóxido e a produção de biodiesel seria menor.

Apesar de se haver concluído de que a agitação não interfere na quantidade de biodiesel produzida e que a quantidade de catalisador tem relação negativa com a formação de produto, não é possível afirmar que isto ocorre em qualquer condição de reação. Estas conclusões só são válidas para os intervalos estudados das variáveis analisadas (0,71% a 1,5% de catalisador e 400 a 800 rpm de agitação) e para reações a 70°C que ocorram durante uma hora e que tenham como reagentes óleo de soja e etanol na proporção 1:6.

Sabendo que a catalisador é essencial para a reação, provavelmente a influência do mesmo apresenta comportamento diferente em porcentagens mássicas menores. Portanto para quantidades de 0% a 0,71% é possível que a curva apresente

comportamento crescente até um máximo, que indicaria o ponto ótimo para a reação, e depois decresça até se tornar a reta encontrada no intervalo estudado. Para saber se tal especulação de fato ocorre, dever-se-ia fazer estudo semelhante a este com quantidades de catalisador menores.

Para entender se a agitação não teve influência pelos motivos explicitados acima, seria importante realizar estudos para temperaturas abaixo de 60°C, que foi onde observou-se miscibilidade dos reagentes, e verificar se o comportamento observado se altera.

Também é fundamental que se estude o comportamento dos demais parâmetros que foram fixados neste estudo, buscando encontrar pontos ótimos para todas as variáveis da reação para que a produção de biodiesel seja a maior possível.

5 Conclusões

Com o trabalho de conclusão de curso proposto concluiu-se que foi possível produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação por catálise básica por hidróxido de sódio entre óleo de soja e etanol em proporção 1:6 durante uma hora e a temperatura de 70°C.

Também chegou-se ao resultado que, com os parâmetros acima fixados e no intervalo de agitação de 400 rpm e 800 rpm e no intervalo de porcentagem mássica de catalisador em relação a quantidade de reagentes de 0,71% a 1,5%, a agitação não interfere na quantidade de biodiesel produzida e a quantidade de catalisador tem relação negativa com formação de produto.

A falta de interferência da agitação explica-se, provavelmente, pelo fato que a mistura óleo e etanol, imiscível a temperatura ambiente, tornou-se límpida e incolor quando a temperatura atingiu 60°C, ou seja, tornou-se miscível. Deste modo, como os reagentes passaram a ser solúveis, a agitação, que aumentaria a formação de produto por criar gotículas menores e aumentar a superfície de contato entre os reagentes e o catalisador, não seria mais necessária.

A quantidade de catalisador deve ter apresentado relação negativa com a produção de biodiesel porque um excesso do hidróxido de potássio levou, possivelmente, a grande produção de etóxido quando reagiu com o etanol, possibilitando a formação de novos compostos que, por terem cinética mais rápida, consumiram o catalisador e o etanol mais rapidamente que a reação de transesterificação.

6 Sugestões de trabalhos futuros

Para trabalhos futuros propõe-se fazer o estudo da influência da quantidade de catalisador em porcentagens mássica menores (de 0% a 0,71%) em relação a massa dos reagentes para entender se este intervalo apresenta um ponto ótimo da quantidade de catalisador ou se o comportamento encontrado de relação negativa com a produção de biodiesel se mantém.

Outro ponto a ser estudado futuramente é a influência da agitação em temperaturas abaixo de 60°C, onde a mistura óleo-etanol foi vista como imiscível. Com o propósito de entender se a agitação apresenta, em algum ponto, efeito na formação de produto ou se nunca interfere.

Além de estudar as mesmas variáveis estudadas neste trabalho, é fundamental investigar a influência dos outros parâmetros, que foram fixados, como tipo de álcool utilizado, tipo de óleo utilizado, proporção mássica entre óleo e álcool, tipo de catalisador, temperatura da reação e tempo da reação.

7 Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP Nº255**. Rio de Janeiro. 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP Nº 310**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Relatório Mensal Outubro**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, p. 14. 2013.

AVER, K. R. et al. **Obtenção de Biodiesel a Partir de Óleo de Soja Residual de Fritura**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 1. 2011.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel Production via Acid Catalysis. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 42(5), p. 1203-1210, 1999.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 44(6), p. 1429-1436, 2001.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **AGEITEC**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 19 jul. 2014.

FEDERAÇÃO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES. **Relatório Anual da Revenda de Combustíveis**. Federação Nacional de Combustíveis e Lubrificantes. Rio de Janeiro, p. 100. 2012.

FEDERAÇÃO NACIONAL DO COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS E DE LUBRIFICANTES. **Relatório Anual da Revenda de Combustíveis**. Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes. Rio de Janeiro, p. 100. 2013.

FILHO, P. J. F. **Introdução a Modelagem de Sistemas**. 2ª. ed. Criciúma: Visual Books, 2008. 372 p.

FONTANA, J. D. **Biodiesel para leitores de 9 a 90 anos**. 1ª. ed. Curitiba: Editora UFPR, 2011. 254 p.

GAZZONI, D. L. Biocatálise na produção de biodiesel. **Biodieselbr.com**, 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/gazzoni/biocatalise-producao-biodiesel-1-061211.htm>>. Acesso em: 25 jul. 2014.

INSTITUTO DE FÍSICA DA USP. Índice de Refração. **Ensino de Física Online**, 2007. Disponível em: <http://efisica.if.usp.br/optica/basico/refracao/indice_refracao/>. Acesso em: 25 jul. 2014.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel**. 1ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.

MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ª. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., v. 2, 2008. 521 p.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8ª. ed. Phoenix: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 757 p.

ROSSET, I. G. Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 152. 2011.

SANTOS, A. F. X. G. Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel: metanólise de óleo de soja sobre hidrocalcites de magnésio e alumínio modificadas. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, p. 76. 2007.

SILVEIRA, B. I. D. **Produção de Biodiesel - Análise e Projeto de Reatores Químicos**. 1ª. ed. São Paulo: Biblioteca24horas, 2011. 414 p.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Transesterificação. **PubliSBQ**. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=66>>. Acesso em: 19 jul. 2014.

TAKETA, T. B. et al. Produção de biodiesel por transesterificação etílica de óleos vegetais e sua separação e purificação por membranas cerâmicas. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 7. 2009.

TOSE, L. V.; SOARES, A. B. Síntese e caracterização de biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura clarificado com casca de arroz in natura. Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 4. 2011.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. UNICA. **UNICADATA**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br>>. Acesso em: 05 dez. 2013.

VALLE, P. W. D. P. A. D. **Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 206. 2009.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, p. 91. 2013.