



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

MARTINA DE SOUSA MAIA

**OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA ASSISTIDO POR ULTRASSOM**

**CAMPINA GRANDE
2017**

MARTINA DE SOUSA MAIA

**OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
MAMONA ASSISTIDO POR ULTRASSOM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sara Regina R. C. de Barros.

**CAMPINA GRANDE
2017**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

M217o Maia, Martina de Sousa.
Otimização da reação de transesterificação do óleo de mamona assistido por ultrassom [manuscrito] / Martina de Sousa Maia. - 2017.
43 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros, Departamento de Química Industrial".

1. Biodiesel. 2. Ricinus Communis L. 3. Planejamento experimental. 4. Mamona. I. Título.

21. ed. CDD 662.66

MARTINA DE SOUSA MAIA

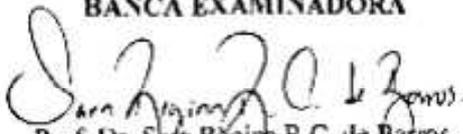
OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA
ASSISTIDO POR ULTRASSOM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

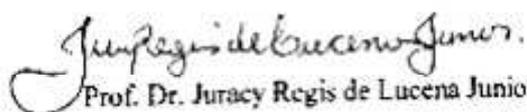
Área de concentração: Química Analítica.

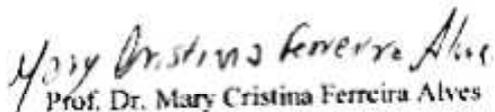
Aprovada em: 04 / 01 / 2014

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Sara Regina R.C. de Barros.
(Orientador)

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof. Dr. Mary Cristina Ferreira Alves
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha mãe e meu pai, pela dedicação,
companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca ter me deixado desistir, mesmo quando as situações se tornaram difíceis, por essa fé inabalável que me fez acreditar que eu podia chegar até aqui e seguir em frente com meus sonhos.

Aos meus pais por sempre terem me apoiado e acreditado na minha força de vontade, por nunca terem me desamparado e por não medirem esforços em me ajudar a concretizar meus sonhos, agradeço também por entenderem minhas ausências e renúncias.

À minha família, por todo apoio, compreensão e paciência, sou imensamente grata por tudo.

As minhas primas/irmãs Rafaela, Larissa e Camila por terem sido essenciais em todos os momentos e por todas as palavras de tranquilidade e apoio.

Aos meus amigos que souberam compreender e me ajudar nos momentos que mais precisei, em especial Lunna, Evelle, Tainá, Marlla, Elaine e Klyvia que colaboraram sempre para meu crescimento e entenderam minhas ausências.

Aos meus orientadores Sara Regina e Germano Verás por toda orientação, apoio e amizade durante esses anos, por todo conhecimento compartilhado e colaboração científica, só tenho a agradecer.

Aos professores da graduação, por todo ensinamento e aprendizado.

Aos colegas de classe e laboratório, pelos momentos de amizade e apoio, em especial Thomas que me ajudou na execução deste trabalho, e por sempre terem feito de nossos dias mais produtivos e calorosos.

Agradeço a UEPB pela disponibilidade de bolsa para realização desta pesquisa.

*“A tarefa não é ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê”.*

Arthur Schopenhauer.

RESUMO

Nas últimas décadas, o cenário mundial vem apresentando uma necessidade de desenvolver novas alternativas para a substituição dos combustíveis fósseis, isto porque, do ponto de vista ambiental, a queima de alguns destes combustíveis, libera para o meio ambiente poluentes que contribuem para a destruição da camada de ozônio. Nesta vertente, a produção de biodiesel apresenta-se como uma boa alternativa para esta substituição. No Brasil, várias oleaginosas estão sendo pesquisadas quanto a sua produção de um biocombustível, a mamona (*Ricinus communis L.*), tem sido uma delas, portanto este trabalho teve como objetivo otimizar o seu rendimento a partir da reação de transesterificação, utilizando dois planejamentos experimentais, um composto central rotacional e um planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições, utilizando o ultrassom, via etanolise e catalise básica. As variáveis estudadas foram tempo de reação, porcentagem de catalisador e razão álcool/óleo, objetivando-se otimizar essas variáveis para um rendimento ótimo. O maior rendimento foi de 98,06%, no segundo planejamento nas condições máximas de tempo e mínima de razão álcool/óleo e catalisador. Todos os dados foram tratados e analisados utilizando a análise estatística ANOVA, diagrama de pareto e a metodologia da superfície de resposta. O uso do ultrassom mostrou-se viável por manter a temperatura estável sem comprometer o rendimento da síntese. De acordo com a análise dos resultados quimiométricos, foi concluído que o biodiesel de mamona se apresenta como uma alternativa viável para a produção de biodiesel, com um rendimento elevado e se encontra dentro de programas sociais para o desenvolvimento dessa matéria prima, elevando assim sua utilidade não só econômica, mas de inclusão social, ressaltando que é uma alternativa renovável e menos danosa ao ambiente.

Palavras-chave: Biodiesel. *Ricinus communis L.* Planejamento experimental. Ultrassom.

ABSTRACT

In recent decades, the world scenario for the replacement of fossil fuels, the concept that from the environmental point of view, the burning of some fuel elements, the release to the environment that contribute to the destruction of the Ozone Layer. In this section, the biodiesel production presents itself as a good alternative for this substitution. In Brazil, Several oleaginous plants are being researched for their production of a biofuel, a castor bean (*Ricinus communis* L.), has been one of them, so this work had the objective to optimize its yield from the transesterification reaction, using two Experimental planes, a central rotational compound and a Factorial design 2 with 4 replicates, using ultrasound, via ethanol and basic catalysis. The variables studied were the reaction time, the percentage of catalyst and alcohol / oil ratio, aiming to optimize variables for optimal performance. The highest yield was 98.06%, in the second planning in the maximum conditions of time and minimum of alcohol / oil ratio and catalyst. All data were treated and analyzed using a statistical ANOVA analysis, pareto diagram and a response surface methodology. The use of the text is shown by keeping the temperature stable without compromising the efficiency of the synthesis. According to the analysis of the chemometric results, it was concluded that castor bean biodiesel is presented as a viable alternative to a biodiesel production, with a high yield and is within social programs for the development of this raw material, thus increasing Its utility is not only economic, but also of social inclusion, emphasizing that it is a renewable alternative and less damaging to the environment.

Keywords: Biodiesel. *Ricinus communis* L. Experimental planning. Ultrasound.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção Regional do biodiesel durante fevereiro de 2017.....	18
Figura 2 - Distribuição da produção de mamona no Brasil.....	20
Figura 3 - Modelo da reação de transesterificação.....	21
Figura 4 - Síntese do biodiesel de mamona.....	26
Figura 5 - Diagrama de Pareto para o planejamento composto central rotacional.....	29
Figura 6 - Gráfico dos valores observados versus preditos do planejamento composto central rotacional.....	31
Figura 7 - Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3	32
Figura 8 - Valores preditos versus valores observados para o planejamento fatorial 2^3 .	34
Figura 9 - Metodologia da superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^3	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do óleo de mamona (Castor Oil Chemicals and Derivatives, 2017).....	19
Tabela 2 - Variáveis estudadas para o planejamento composto central rotacional.....	26
Tabela 3 - Variáveis estudadas para o planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições.....	27
Tabela 4 - Matriz do planejamento composto central rotacional e o rendimento mássico do biodiesel de mamona.....	28
Tabela 5 - Análise de variância do planejamento composto central rotacional.....	30
Tabela 6 - Matriz de níveis do biodiesel de mamona (CAVALCANTE, 2010)	31
Tabela 7 - Matriz de níveis e rendimento mássico do planejamento fatorial 2^3	32
Tabela 8 - Análise de variância do planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
OVEG	Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Biocombustíveis
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo geral	15
2.1	Objetivos Específicos.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	Biodiesel	16
3.1.1	Biodiesel no Brasil	17
3.2	Mamona	18
3.3	Transesterificação	20
3.4	Planejamento Experimental	21
3.5	Ultrassom	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Localização do experimento	25
4.2	Obtenção do óleo	25
4.3	Materiais e equipamentos.....	25
4.4	Síntese do biodiesel por rota etílica	25
4.5	Planejamento composto central rotacional	26
4.6	Planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central	27
4.7	Cálculo do rendimento da síntese	27
4.8	Tratamento de dados	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	Avaliação do planejamento composto central rotacional.....	28
5.2	Avaliação do planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central.....	31
6	CONCLUSÃO	36
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis petrolíferos, desde o século passado, são as principais fontes de energia no mundo, porém essa fonte é esgotável, sendo necessário que busquemos alternativas para suprir a grande demanda. A biomassa surge como uma opção de energia renovável, econômica e menos danosa ao ambiente (ALBUQUERQUE, 2014).

Um exemplo da aplicação da biomassa para produção de energia são os óleos vegetais, que transformados em biodiesel são compatíveis com o diesel do petróleo e apresentam vantagens em relação ao mesmo, pois são derivados de matérias-primas renováveis, biodegradáveis, possuem alto ponto de fulgor, excelente lubricidade e redução na emissão dos principais gases de exaustão (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel é uma alternativa que pode ser produzida a partir de diversas matérias-primas além dos óleos vegetais, sendo elas: gordura animal, óleos e gorduras residuais. Alguns fatores vão definir qual o tipo da matéria-prima usada em cada região como o clima, a geografia e a economia. Nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado a principal matéria-prima, na Europa o óleo de canola e em países tropicais o óleo de palma. (KNOTHE *et al.*, 2006.)

Inicialmente, o governo brasileiro se manteve inflexível com relação ao consumo e à produção de biodiesel, porém se interessou quando o mesmo passou a crescer consideravelmente no mercado europeu, mais precisamente na Alemanha, pois foi a partir deste momento que o governo começou a olhar a causa de forma diferente, visando um fortalecimento na agricultura familiar e a inclusão social (LEITE; LEAL, 2007).

Em 23 de dezembro de 2013 foi criado por um decreto de lei o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), o mesmo foi aperfeiçoado pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, no qual 2% seria o percentual mínimo de adição do biodiesel ao óleo diesel a partir de 2008 (HOLANDA, 2005). Em 23 de março de 2016 foi implantada a Lei nº 13.263 que altera a Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014, a qual estabelece um aumento no percentual de biodiesel no diesel que atualmente se encontra em 7%, tendo previsão de aumento progressivo para 8, 9 e 10% nos anos de 2017, 2018 e 2019, respectivamente, podendo o mesmo, chegar a 15% nos anos seguintes, o que vai depender dos testes feito em motores e da aprovação do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE (BRASIL, 2016).

Como uma das alternativas de óleo vegetal para produção de biodiesel no Brasil, existe a mamona (*Ricinus communis L.*), a qual faz parte da família das *Euphorbiaceae*. É

caracterizada como planta tóxica, devido à presença da proteína ricina, que mesmo em pequena quantidade é considerada mortal. Seu principal produto é o óleo de mamona mais conhecido como óleo de rícino, que é uma matéria-prima importante e única para a indústria química por conter 89,5% de um único ácido graxo, o ácido ricinoléico, que é insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos, é bastante utilizado na produção de fármacos, cosméticos, proteção anticorrosiva e lubrificante (BARROS *et al*, 2017).

A possibilidade de produção de biodiesel a partir do óleo de mamona mudou o seu mercado. Nos primórdios foi utilizada para geração de luz e fins medicinais e, atualmente, ganhou destaque por ser uma alternativa de substituição aos derivados do petróleo. Tornou-se parte do PNPB, pois além das vantagens que essa matéria-prima iria proporcionar, ela também é uma oleaginosa que apresenta um teor de óleo acima das demais, cerca de 43 a 45% de óleo por grão (BARROS *et al*, 2017; FREITAS, 2004).

A transesterificação é o método mais comum para a produção de biodiesel, esta consiste na reação de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador, para formação de ésteres e glicerol (MELO, 2015). O álcool mais comumente utilizado é o metanol devido ao seu menor custo e sua elevada disponibilidade, embora no Brasil o etanol proveniente da cana de açúcar tenha grande potencial devido à sua não toxicidade e disponibilidade (PINTO *et al.*, 2005).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para a otimização da produção de biodiesel de mamona, utilizando técnicas quimiométricas, como planejamento experimental, no intuito de obter o melhor rendimento mássico com o menor número de experimentos possíveis, utilizando a rota etílica e ultrassom.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimizar a síntese da produção de biodiesel, utilizando a mamona como matéria prima, através de um planejamento experimental, utilizando o banho de ultrassom.

2.2 Objetivos específicos

- Executar a síntese do óleo de mamona em rota etílica, com o auxílio do hidróxido de potássio para a produção de biodiesel, assistido por ultrassom.
- Conseguir um melhor rendimento da síntese utilizando a matéria prima mamona, através dos planejamentos composto central rotacional e fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central, juntamente a superfície de resposta.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Biodiesel

Antes da crise energética dos anos 70, já haviam estudos a respeito dos óleos vegetais e gorduras animais como alternativa para a produção de combustíveis. No livro de Diesel, intitulado como *Rudolf Diesel, Pioneer of the age of power*, ele afirma que na exposição de Paris em 1900, a companhia francesa Otto construiu um motor a diesel que funcionou com óleo de amendoim, e este motor que havia sido construído para consumir petróleo funcionou bem com óleo vegetal, sem apresentar qualquer modificação (NIETSKE, 1965; KNOTHE, 2006).

No início, os motores à diesel eram de injeção direta e por isso eles podiam ser alimentados por petróleo filtrado e óleos vegetais, porém o motor à diesel sofreu mudanças no decorrer dos anos, tendo como principal fonte o diesel do petróleo que é muito diferente do petróleo daquela época. O seu baixo custo e a visão de que era uma matéria prima abundante, fez com que os derivados de petróleo se tornassem a principal matriz energética dos países desenvolvidos e países em desenvolvimento (CÂMARA, 2006).

Em princípio, os países não tinham interesse na produção de biodiesel, porém na década de 70 houve um aumento considerável no preço do petróleo, ocorrendo em 1973 a primeira crise do petróleo e em 1979 a segunda crise do petróleo, este causado pela revolução iraniana, porém ele se restabeleceu e apenas na década de 90 voltou o interesse ao biodiesel, por questões ambientais e também devido as guerras no Oriente médio que afetava diretamente os países produtores do petróleo (MELO, 2007).

Á dependência dos países desenvolvidos e subdesenvolvidos pelos derivados do petróleo é alta, surgindo assim a preocupação com a escassez dessa matriz energética, pois com o aumento do seu consumo espera-se que daqui a uns 40 à 50 anos essa matriz se encontre escassa, devido ao seu excessivo consumo e ao fato de não ser renovável, cria-se uma perspectiva de implantação de novas energias limpas e renováveis que cause menos impacto ao meio ambiente, já que é uma das maiores preocupações do mundo nas últimas décadas (CÂMARA, 2006).

A queima dos combustíveis fósseis é uma das principais causas da emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, vários cientistas alertaram sobre esse efeito, pois é um dos principais gases causadores do efeito estufa. Em 1992, ocorreu a Convenção do clima no Rio de Janeiro e em 1997 a assinatura do protocolo de Kyoto, os quais mostraram a preocupação

mundial com relação ao clima global, inserindo assim a perspectiva de biocombustíveis como uma forma de reduzir as emissões de gases (LEITE; LEAL, 2007).

3.1.1 Biodiesel no Brasil

Em 1920, introduziu-se no Brasil a ideia de óleos vegetais como biocombustíveis pelo Instituto Nacional de Tecnologia, porém só na década de 70 com a crise do petróleo que se intensificou a pesquisa por fontes de combustíveis alternativas. Em 1977, os estudos de Expedito Parente revelaram um combustível com propriedades semelhantes ao óleo diesel, o qual foi a primeira patente de produção de biodiesel, baseado na transesterificação (ISOLANI; TONIN, 2013; PARENTE, 2003; SEBRAE, 2017).

Na década de 1980 o governo incentivou a produção de biocombustíveis, com o PRO-ÓLEO, que era um plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos e a OVEG (Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal), porém ambos os programas não obtiveram o sucesso esperado, pois após a queda do preço do petróleo no mercado internacional, tornou-se questionável a viabilidade das matérias primas e custos de produção (PARENTE, 2003; FURLAN JÚNIOR *et al.*, 2004).

Em 1990, o biodiesel voltou a se destacar devido ao protocolo de Kyoto e sua repercussão mundial, a partir desse momento a ANP retomou os estudos a respeito do mesmo. Em 2002 criou-se o Programa Brasileiro de Biocombustíveis (PROBIODIESEL), que favoreceu uma rede de pesquisas para desenvolvimento do biodiesel. Segundo Nae (2005), o Brasil passou de telespectador para um forte investidor e idealizador na área de biocombustíveis.

No ano de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel – PNPB, que tinha como objetivo implantar um programa sustentável que promovesse a inclusão social garantisse a qualidade e preço competitivos, e ainda produzisse o biodiesel a partir de diversas oleaginosas, favorecendo as matérias primas de cada região (PNPB – PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL).

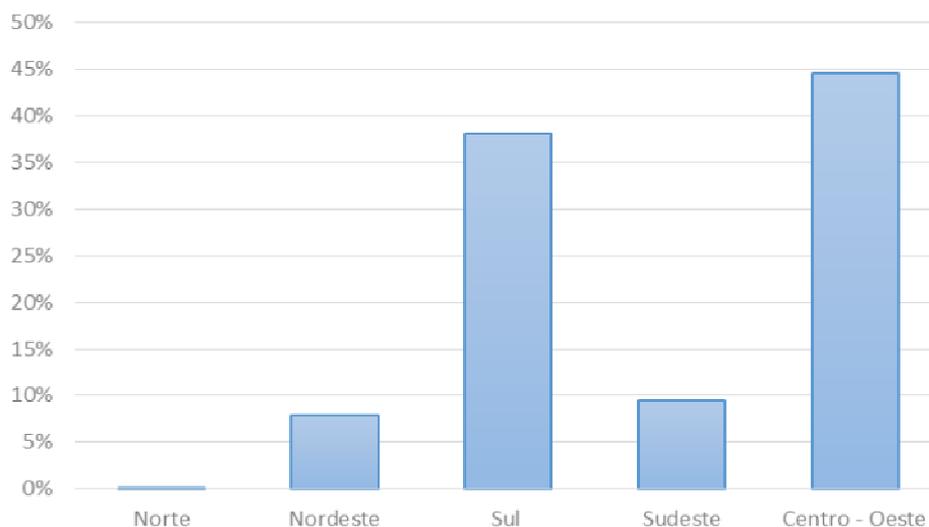
Uma das principais metas do PNPB é a inclusão social, pois segundo estudos desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades, a cada 1% de substituição do óleo diesel pelo biodiesel produzido pela agricultura familiar, podem ser gerados 45 mil empregos no campo. Hipoteticamente se 6% da agricultura familiar participasse da produção de biodiesel, seriam gerados em torno de um milhão de empregos, pois na agricultura empresarial emprega-se 1 trabalhador para cada 100 hectares cultivados, enquanto que no familiar são apenas 10 hectares cultivados (HOLANDA, 2004).

Mediante a implantação do PNPB foi necessário a implementação de fiscalização em torno desse biodiesel, para que este se tornasse regularizado e padronizado, criando assim o mecanismo de selo combustível social para identificação desse combustível e linhas de financiamento como forma de incentivo para o mercado nacional (BRASÍLIA, 2006). As matérias primas apresentam diferenças entre si, como teor de óleo, custo de produção e produtividade, sendo assim a Lei 11.097/2005 estabelece que todo o biodiesel necessário para atendimento ao percentual mínimo obrigatório será contratado mediante leilões públicos realizados pela ANP (BRASIL, 2005).

Devido a sua extensão territorial e as condições climáticas, o Brasil é considerado um país privilegiado em matéria prima para produção de biocombustíveis (FREITAS, 2006). Em 2006, o Brasil e a Argentina surgiram como novos produtores de biodiesel perante o mundo (LAMMERS, 2011). Segundo a ANP o Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, em 2010 foi o segundo maior produtor de biodiesel, produzindo 2,4 milhões de m³ (BRASIL, 2012).

O Brasil possui uma grande diversidade de matérias primas para produção de biodiesel, como apresentado na figura 1. Podemos perceber que a região Sul e Centro – Oeste têm uma diversidade de oleaginosas, nessas regiões assim como no Sudeste, a cultura do processamento local da soja é bastante difundida, na região Norte, por exemplo, pode utilizar suas espécies locais como a palma africana (dendê), babaçu e outras, no Nordeste pode ser utilizada a mamona, pois é apropriada para o semiárido, os quais são opções para substituímos o óleo diesel, por combustíveis menos poluentes e sustentáveis (GÓMEZ; LORA; CORTEZ; 2009).

Figura 1 – Produção Regional do biodiesel durante fevereiro de 2017



Fonte: ANP, 2017.

3.2 Mamona

A mamona mais conhecida como rícino, de nome científico *Ricinus Communis L.* é uma planta da família *Euphorbiaceae*. No primeiro ano chega a uma altura máxima de 1,2m e nos anos subsequentes pode atingir uma altura de até 10m, com idade média de 4 anos. Pode ser encontrada e cultivada em diversas localidades, porém essa planta adapta-se melhor em climas tropicais úmidos e zonas secas sub-tropicais. A colheita das suas sementes pode ser manual e mecânica, é uma planta que tem várias sementes e por isso a sua colheita deve ser cuidadosa para que sejam colhidas apenas as sementes maduras (VOLKHARD; SILVA, 2006). A extração das suas sementes pode ocorrer de três formas, sendo esta prensagem a frio, prensagem a quente e extração por solventes (MARTINS, 2006).

O óleo de mamona apresenta características bem peculiares, na Tabela 1 está apresentada sua composição completa, com ênfase no ácido ricinoléico que compõe 89,5% da sua composição total, o qual possui uma hidroxila que lhe torna solúvel em álcool a baixa temperatura e influência na viscosidade e polaridade desse óleo, apresenta baixo ponto de fusão (5°C) e baixo ponto de solidificação (-12 a -18°C). Essas características fazem com que essa matéria prima se torne versátil e de ampla utilização na indústria (SHIRAME; PANWAR; BAMNIYA, 2011; RIZZI; SILVA; MAIOR, 2010).

Tabela 1 - Composição do óleo de mamona.

Ácido Graxo	Porcentagem (%)
Ácido ricinoléico	89,5%
Ácido linoleico	4,2%
Ácido oleico	3%
Ácido esteárico	1%
Ácido palmítico	1%
Ácido Diidroxiesteárico	0,7%
Ácido linolênico	0,3%
Ácido eicosanóico	0,3%

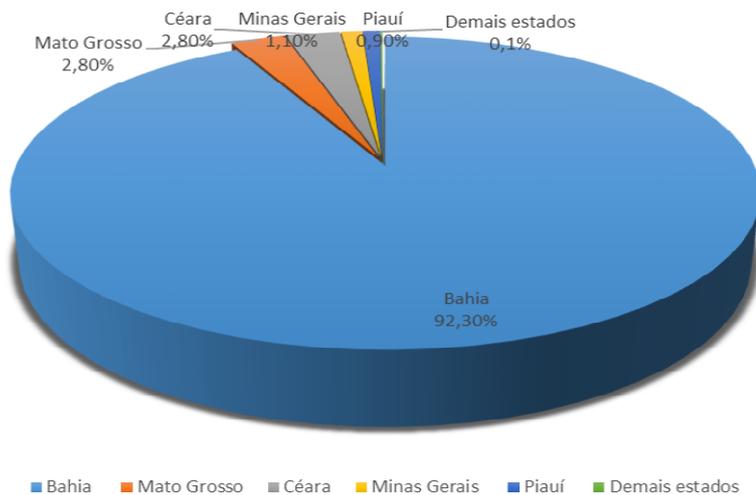
Fonte: Castor oil chemicals and derivatives

Nas décadas de 60, 70 e 80 o maior produtor mundial de mamona foi o Brasil, porém atualmente o maior produtor é a Índia, seguido da China, Moçambique e Brasil que atualmen-

te se encontra na quarta posição no ranking mundial (CONAB, 2016). A China consome toda sua produção interna, não concorrendo com o mercado internacional, diferentemente da Índia que concorre diretamente com o Brasil (CONAB, 2007).

A cultura da mamona no Brasil se encontra em diversas regiões, principalmente no Nordeste, com ênfase para a Bahia, mais precisamente a região de Irecê. Dados da Conab (2007) mostram que “o fato do Nordeste ser o maior produtor deve-se às dificuldades climáticas, que faz com que seja mínima a viabilidade de produção de outras culturas conhecidas mais rentáveis”. Na Figura 2 podemos observar que o perfil continua o mesmo e que o Nordeste ainda é o grande destaque na produção de mamona.

Figura 2 - Distribuição da produção de mamona no Brasil.



Fonte: IBGE, 2017

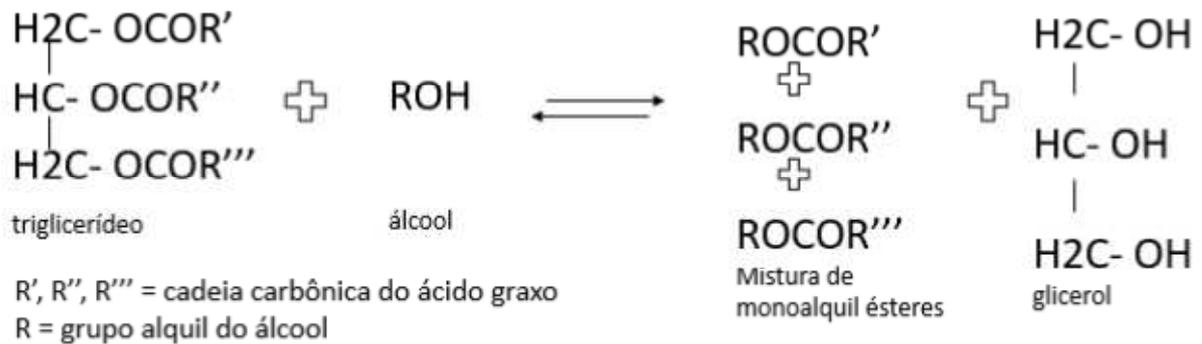
3.3 Transesterificação

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos como: craqueamento, esterificação e transesterificação. No entanto, o método mais utilizado é a transesterificação, pois apenas esse processo leva a produtos realmente denominados biodiesel, ou seja, ésteres alquílicos de óleos e gorduras (FARIA et al., 2007; KNOTHE et al., 2006).

A reação de transesterificação (Figura 3) consiste basicamente na reação de um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeo) com um álcool de cadeia carbônica curta, geralmente metanol ou etanol com auxílio de um catalisador para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático, porém as reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos, o qual resultam na formação de ésteres de álcool ou ésteres alquílicos.

Nesse processo também ocorre a formação de glicerina que pode ser utilizada na indústria de cosméticos (KNOTHE et al., 2006; HOLANDA, 2004; FARIA et al., 2007; PARENTE, 2003).

Figura 3 - Modelo da reação de transesterificação.



Fonte: Ricazeski et al, 2006.

O metanol é o reagente mais utilizado na produção de biodiesel, devido a sua simplicidade no processo, menor custo, tempo de reação reduzido e uma melhor separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos, porém este apresenta alta toxicidade e é sintetizado de fontes não renováveis. No caso do Brasil, o etanol é mais barato e mais atrativo do ponto de vista ambiental, pois apresenta baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis, como a cana de açúcar. Outros álcoois de cadeia curta também podem ser utilizados como é o caso do propanol, butanol, entre outros (BRANDÃO et al, 2007; CADERNOS NAE, 2005; HOLANDA, 2004).

Da transesterificação obtêm-se ésteres etílicos ou ésteres metílicos de ácidos graxos, dependente do álcool utilizado, constituindo a molécula de biodiesel. Ainda assim, pode-se dizer que as duas reações químicas são equivalentes, pois os dois ésteres resultantes possuem as mesmas propriedades como combustíveis (PARENTE, 2003).

Os catalisadores mais utilizados são os de caráter alcalino, sendo estes o hidróxido de sódio e potássio, as concentrações utilizadas geralmente são entre 0,5% e 1,0% em relação ao óleo, porém a acidez livre do óleo determinará a percentagem de catalisador a ser utilizada. Os catalisadores enzimáticos de ação específica, como a lipase, também são uma opção, no entanto estes ainda estão em fase de estudo (BRASÍLIA, 2006).

A catálise homogênea alcalina é predominante para a produção de biodiesel, pois apresenta uma maior rapidez, conversão de triglicerídeos em biodiesel, simplicidade, menos corrosiva e uma menor razão álcool/óleo, sendo assim a opção mais viável e econômica para sua produção. Entre os catalisadores alcalinos utilizados estão o hidróxido de potássio e sódio, carbonato de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (CARTONI, 2009).

3.4 Planejamento experimental

Na realização de uma otimização, torna-se necessário o estudo de variáveis, para que seja possível um rendimento ótimo como resposta. Para obtenção deste rendimento utiliza-se o planejamento experimental que vai auxiliar nas escolhas das variáveis e quais as possíveis influências delas nos experimentos. No caso da transesterificação, várias variáveis afetam seu rendimento, como por exemplo, razão molar óleo e álcool, percentagem de catalisador, tempo de reação, tipo de catalisador, temperatura, modo de lavagem final e tipo de oleaginosa (PIGHINELLI, 2007).

É sempre importante em uma pesquisa saber quais as variáveis que estão influenciando nos seus resultados, sejam esses os limites inferiores ou superiores dessas variáveis. O planejamento experimental surge como uma técnica que determina quais são as variáveis que exercem maior influência nos resultados, pois através dele temos: redução da variação do processo, melhor concordância entre os valores nominais e os valores pretendidos, redução do tempo do processo, redução do custo operacional e melhoria no rendimento do processo (CALADO, 2003).

Existem três princípios básicos para um planejamento experimental, são esses: replicação, aleatoriedade e blocagem. Os três são de extrema importância, pois a replicação permite a obtenção do erro experimental e caso seja necessário a média dessa amostra teremos um valor mais preciso deste fator, os métodos estatísticos esperam que seus valores sejam distribuídos aleatoriamente, para garantir uma distribuição equânime de todos, e a blocagem tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento, por exemplo, quando duas pessoas exercem uma determinada medida experimental, podendo não haver uma homogeneidade entre seus dados (CALADO, 2003).

Segundo Coleman e Montgomery (1997 apud Tahara; Rozenfeld, 2008), as etapas para o desenvolvimento de um planejamento na indústria era a caracterização do problema, escolha dos fatores de influência e níveis, seleção das variáveis de resposta, determinação de um modelo de planejamento de experimento, condução do experimento, análise dos dados e conclu-

sões. Neste trabalho foram utilizados dois planejamentos para otimização da síntese da monona, um composto central rotacional e um planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central.

Os delineamentos compostos centrais têm sido bastante utilizados em estudos na área química, farmacêutica, médica, agrônômica e biológica, pois normalmente se espera que os erros experimentais sejam mínimos e o processo geralmente seja repetitivo, sendo feito sequencialmente. Esse é um delineamento flexível, pois entre determinados fatores é possível escolher entre as variáveis alternativas a que mais convém, dependendo do valor de alfa que se escolha podemos obter ortogonalidade, rotacionalidade e ambas. A ortogonalidade proporciona a estimação independente para os coeficientes do modelo, enquanto que a rotacionalidade proporciona variâncias idênticas para pontos situados a mesmas distâncias do centro, em qualquer direção, esse planejamento é composto de uma parte fatorial, uma parte axial e pontos centrais (CONAGIN, 1982).

O planejamento fatorial 2^3 é um delineamento mais simples, que utiliza uma menor quantidade de amostras e requer menos tempo, neste trabalho ele foi realizado de modo a seguir os dados obtidos no primeiro planejamento, seguindo sua metodologia da superfície de resposta, a qual mostrava quais as variáveis deveriam permanecer e as que deveriam ser alteradas. Segundo Melo (2016), as repetições nesse caso são utilizadas para cálculo do resíduo, erro padrão e estimativas do intervalo, ou seja, de modo que determine o erro experimental no estudo executado. Os dados dos planejamentos foram analisados utilizando o programa STATÍSTICA versão 10 e o uso da análise estatística permitiu expressar a conversão do processo em um modelo matemático, sendo assim descrito em função das variáveis.

3.5 Ultrassom

Em 1927, foi observado pela primeira vez os efeitos do ultrassom em sistemas químicos e biológicos, porém só em 1950 foram comercializados os primeiros aparelhos ultrassônicos, para estudos das ondas nos sistemas químicos. O estudo da influência das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos é chamado de sonoquímica e a aplicação da mesma é sonicação. O uso do ultrassom pode ser dividido em duas áreas a de alta potência e a de baixa potência, as de alta potência causam mudanças físicas e químicas permanentes, pois produzem cavitação, microfluxo nos líquidos, aquecimento e ruptura das moléculas, as ondas de baixa potência são usadas em vários campos da ciência, engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos (BARBOZA; SERRA; 1992).

As cavitações geradas pelo ultrassom são fenômenos físicos que criam, ampliam e implodem cavidades de gases e vapor, promovendo efeitos de ativação das reações químicas. As ondas do ultrassom consistem em ciclos de compressão e expansão, os de compressão exercem uma pressão positiva sobre o líquido empurrando as moléculas juntas, enquanto que os de expansão exercem uma pressão negativa, puxando as moléculas para longe uma das outras (SUSLICK, 1989).

Um processo promissor para a produção de biodiesel é o uso de ultrassom, pois a cavitação favorece uma maior interação entre as fases pouco miscíveis, tornando a reação mais fácil e assim proporcionando um maior rendimento em menor tempo e custo. No processo tradicional o aumento da quantidade de catalisador e etanol favorece a reação de saponificação, formando sabão e aumentando o tempo de lavagem, já o processo com ultrassom possibilita uma diminuição na quantidade de catalisador e etanol, diminuindo assim o sabão e facilitando o processo de lavagem (BRITO, 2011; YU, 2010).

Vários estudos mostram que o uso de ultrassom é uma alternativa promissora, pois este apresentou resultados bons, os quais tiveram um maior rendimento, menor tempo de reação da síntese, menor percentagem de catalisador e menor razão álcool/óleo (BRITO, 2011; SILVA, 2016; MELO, 2016; DE LORENZO, 2014; SANTOS, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Localização do experimento

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Química Analítica e de Quimiometria (LQAQ), ambos pertencentes à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.2 Obtenção do óleo

O óleo de mamona foi obtido através da extração mecânica dos seus grãos. A mamona foi obtida por meio de doação de um campo experimental de consórcio entre mamona com amendoim no campus IV da UEPB, localizado na cidade de Catolé do Rocha.

4.3 Materiais e equipamentos

Os equipamentos e materiais utilizados na condução dos experimentos foram:

- Lavadora ultrassônica – UNIQUE modelo Ultrasonic Cleaner;
- Estufa de circulação de ar forçado;
- Funil de decantação;
- Dessecador;
- Condensador;
- Prensa hidráulica de 15 toneladas; e
- Vidrarias (erlenmeyer, bequer e pisseta).

4.4 Síntese de biodiesel por rota etílica

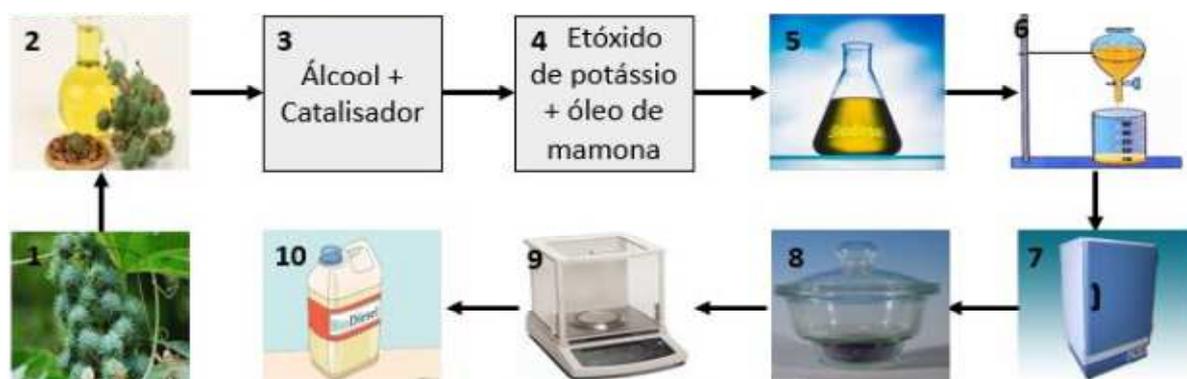
Inicialmente o óleo foi extraído em uma prensa hidráulica de 15 toneladas, em seguida foi degomado, adicionou-se 10% de água deionizada ao óleo puro e este foi levado para o banho de ultrassom, o qual passou 30 minutos em banho maria à uma temperatura de 65°C. Após esse tempo o óleo foi levado para a centrífuga por 10 min à 2000 rpm, para a sedimentação da fase sólida restante. A separação final foi feita por filtração, conforme descrito detalhadamente por Silva (2016).

A síntese do biodiesel de mamona ocorreu através da reação de transesterificação via etanolise alcalina. O procedimento ocorreu diretamente no ultrassom acoplado a um sistema de refluxo, em um erlenmeyer, onde primeiramente foi adicionado o álcool (etílico) e o catalisador (hidróxido de potássio) em proporções determinadas pelo planejamento, após essa homogeneização adicionou-se o óleo, essa adição só deve ser feita após a dissolução total do

catalisador, pois caso isto não aconteça pode vim a afetar o rendimento final da reação. Após a adição do óleo (50g), esperamos agir durante 60 min a uma temperatura de 40°C, e em seguida foi levado para um funil de decantação onde foi armazenado durante 24h, para que ocorresse a separação da glicerina e esteja pronto para o processo de lavagem. Inicialmente a lavagem acontece a frio, em seguida à quente para remoção total da glicerina, álcool e catalisador, portanto após esse procedimento de purificação, o mesmo é colocado em um béquer e levado para estufa a 105°C por 2 horas.

O biodiesel foi resfriado em um dessecador durante 30 minutos, para que em seguida fosse pesado, armazenado e etiquetado corretamente, e posteriormente realizado os devidos cálculos para avaliar o seu rendimento (Figura 4). Todos os cálculos efetuados foram realizados de acordo com as características da matéria prima.

Figura 4 - Síntese do biodiesel de mamona



Legenda: 1) *Ricinus Communis L.* 2) O óleo de mamona já extraído. 3) A reação do álcool etílico mais o hidróxido de potássio no ultrassom acoplado ao refluxo. 4) Formação do etóxido de potássio com o óleo de mamona para reação de transesterificação. 5) Produto final da reação, o biodiesel ainda com a glicerina e resíduos. 6) Subsequente à espera de 24h, processo de lavagem no funil de decantação. 7) Processo de secagem na estufa. 8) Resfriamento da amostra para ser pesada. 9) Pesagem da amostra. 10) Armazenamento do biodiesel de mamona.

Fonte: Google Imagens.

4.5 Planejamento composto central rotacional

O delineamento do planejamento composto central rotacional foi feito de acordo com a Tabela 2, nesta estão apresentados seus níveis e valores. Foram realizados 19 experimentos, sendo estes 8 pontos fatoriais (-1, +1), 5 pontos centrais (0) e 6 pontos axiais ($-\sqrt{2}$, $+\sqrt{2}$).

Tabela 2 - Variáveis estudadas para o planejamento composto central rotacional

Variáveis	Níveis				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Razão Álcool/ Óleo	15,18:1	16:1	18:1	20:1	20,82:1
Catalisador (%)	0,65	0,75	1,00	1,25	1,35
Tempo (min)	47,7	60	90	120	132,3

Fonte: Autor.

4.6 Planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições no ponto central

Para este planejamento foram feitas alterações nos valores dos níveis, pois seguiram de acordo com análise de variância (ANOVA) e o diagrama de Pareto do planejamento anterior, visando assim obter um melhor rendimento (Tabela 3). Foram produzidas 12 amostras, sendo estas 8 pontos fatoriais e 4 repetições do ponto central.

Tabela 3 - Variáveis estudadas para o planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições

Variáveis	Níveis		
	+1	0	-1
Razão Álcool/Óleo	16:1	12:1	8:1
Catalisador (%)	1	0,75	0,5
Tempo (min)	75	60	45

Fonte: Autor.

4.7 Cálculo do rendimento da síntese

A Equação 1 mostra como é efetuado o cálculo do rendimento mássico (R):

$$R (\%) = Mb / Mg \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R = Rendimento mássico (%).

Mb = Massa do biodiesel transesterificado (g).

Mg = Massa do óleo (g).

4.8 Tratamento dos dados

Os dados foram tratados utilizando o programa Statistic, versão 10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação do planejamento composto central rotacional

Para otimização do biodiesel de mamona, inicialmente foi feito um planejamento composto central rotacional, o qual foi realizado 19 experimentos, sendo estes, 8 pontos fatoriais (+1 e -1), 5 pontos centrais (0) e 6 pontos axiais ($+\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$). As variáveis estudadas foram percentagem de catalisador (%), razão álcool/óleo e tempo de reação (min), Tabela 2 (Item 4). Os níveis e seus respectivos rendimentos se encontram na Tabela 4, ressaltando que o preparo das amostras foram feitas por sorteio, para garantir a aleatoriedade das mesmas. Os valores dessa tabela foram calculados de acordo com a massa molar do óleo vegetal, nesse caso, da mamona.

Tabela 4 - Matriz do planejamento composto central rotacional e o rendimento mássico do biodiesel de mamona.

Ensaio	Catalisador	Tempo	Razão álcool/óleo	Rendimento
1	+	+	+	88,02%
2	+	+	-	89,77%
3	+	-	+	89,42%
4	+	-	-	85,90%
5	-	+	+	92,28%
6	-	+	-	93,63%
7	-	-	+	84,90%
8	-	-	-	93,77%
9	0	0	0	90,82%
10	0	0	0	91,15%
11	0	0	0	93,68%
12	0	0	0	88,19%
13	0	0	0	90,61%
14	$+\sqrt{2}$	0	0	87,99%
15	$-\sqrt{2}$	0	0	94,70%
16	0	$+\sqrt{2}$	0	88,14%
17	0	$-\sqrt{2}$	0	89,73%
18	0	0	$+\sqrt{2}$	89,37%
19	0	0	$-\sqrt{2}$	88,90%

Fonte: Autor.

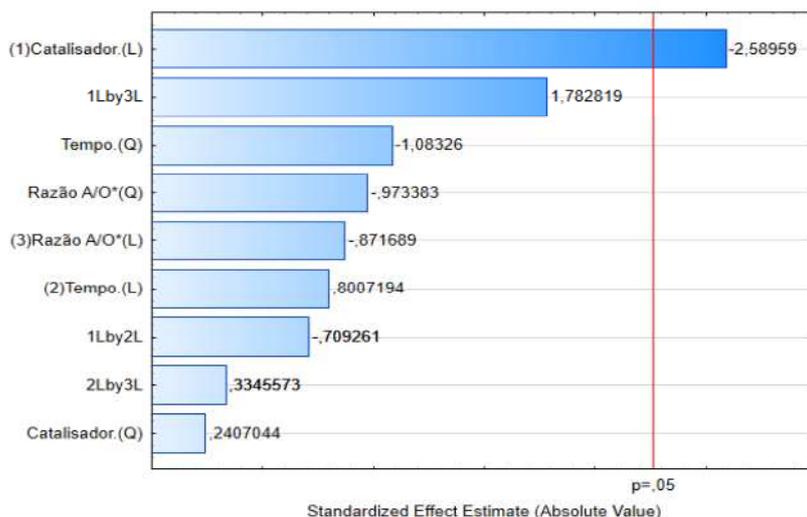
As amostras que obtiveram o maior e o menor rendimento, respectivamente, foram as amostras 15 e 7 (94,7 e 84,9 %), mas no geral obtivemos uma média de rendimento de 90,05%, neste primeiro planejamento composto central rotacional. A amostra 15, a qual apre-

sentou um maior rendimento é um ponto axial, que é caracterizado por extrapolar os limites estabelecidos pelos pontos fatoriais.

A partir desses valores do rendimento, foi executado a análise estatística dos dados, o test t-student, no intervalo de 95% de confiança, o qual foi utilizado para verificar as variáveis que influenciaram e quais devem ser modificadas. O Diagrama de Pareto (Figura 5) mostra a influência das variáveis e suas interações, as barras horizontais indicam a influência de cada efeito, enquanto que a linha vertical indica um nível de confiança de 95%. As variáveis que apresentam efeitos positivos mostram que o aumento dos seus níveis irá colaborar para um aumento do rendimento mássico, e o mesmo aconteceria no inverso (CAVALCANTE et al., 2010). A partir deste diagrama, percebemos que apenas a variável porcentagem de catalisador teve efeito significativo no processo, enquanto que as outras não influenciaram de forma significativa o rendimento.

Os valores na linha horizontal indicam a variável que mais influenciou no rendimento. O catalisador linear (-2,5895) indica que se diminuirmos a quantidade de catalisador teremos um melhor rendimento, o tempo e a razão álcool/óleo também estão com sinal negativo, indicando que se diminuirmos sua quantidade há uma possibilidade de melhorarmos o rendimento, para o biodiesel de mamona analisado. Nenhuma das interações apresentaram influência significativa.

Figura 5 - Diagrama de Pareto para o planejamento composto central rotacional.



Razão A/O*: Razão Álcool/óleo

Fonte: Autor.

Para validação do modelo matemático foi utilizada a análise de variância ANOVA (Tabela 5), a qual nos mostra a significância dos efeitos e suas interações em 95% de nível de confiança.

Tabela 5 - Análise de variância do planejamento composto central rotacional

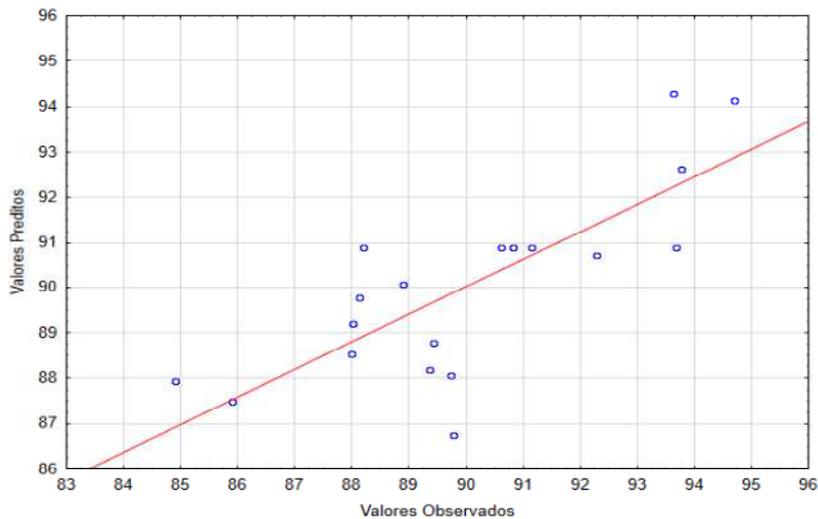
Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	Fcal	P
(1) Catalisador % (L)	37,9137	1	37,91373	9,960914	0,034313
Catalisador % (Q)	0,3276	1	0,32757	0,086061	0,783837
(2) Tempo (min) (L)	3,6249	1	3,62489	0,952352	0,384379
Tempo (min) (Q)	6,6343	1	6,63431	1,743004	0,257237
(3) Razão A/O* (L)	4,2959	1	4,29592	1,128650	0,347948
Razão A/O *(Q)	5,3568	1	5,35675	1,407357	0,301144
Interação catalisador (L) e tempo (L)	2,8441	1	2,84411	0,747222	0,436115
Interação catalisador (L) e razão A/O (L)	17,9700	1	17,97001	4,721186	0,095507
Interação tempo (L) e razão A/O (L)	0,6328	1	0,63281	0,166256	0,704341
Falta de ajuste	35,6584	5	7,13169	1,873679	0,281355
Erro puro	15,2250	4	3,80625		
Total	130,1234	18			

*Razão A/O: Razão álcool/ óleo.

Fonte: Autor.

A Tabela 5 mostra que nem tempo (Linear ou quadrático), nem razão álcool/óleo (Linear ou quadrático), catalisador quadrático e as interações não foram significativos a 95% de confiança. O coeficiente de determinação apresentou um valor de 0,60896, o qual significa que apenas 60,896% do modelo foi explicado e que 39,104% não foi explicado, justificando assim a falta de ajuste do modelo. A Figura 6 mostra o gráfico com os valores observados e preditos, indicando assim a dispersão na reta, mais uma vez justificando a falta de ajuste do modelo.

Figura 6 - Gráfico dos valores observados versus preditos do planejamento composto central rotacional.



Fonte: Autor.

Cavalcante (2010) realizou um planejamento composto central para produção do biodiesel de mamona, utilizando as mesmas variáveis, porém com níveis mais baixos de percentagem de catalisador, tempo de reação e razão álcool/óleo (Tabela 6), em uma temperatura de 30°C, obteve a maioria das variáveis como significativa, porém um rendimento mais baixo, pois seu maior rendimento foi de 86,32%, também em um ponto axial, e embora o trabalho apresentado por ele tenha obtido mais variáveis significativas e apresentado um melhor ajuste, não obteve um rendimento tão alto, tendo com comparação este planejamento composto central rotacional.

Tabela 6 - Matriz de Níveis do biodiesel de mamona (CAVALCANTE, 2010).

Variáveis	Níveis				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Razão álcool/óleo	9,65:1	10,21:1	11:1	11,81:1	12,35:1
Catalisador (%)	1,33	1,5	1,75	2,0	2,17
Tempo (min)	39,55	60	90	120	140,45

Fonte: Cavalcante, 2010.

5.2 Avaliação do planejamento fatorial 2³ com 4 repetições do ponto central

De acordo com o primeiro planejamento e seus delineamentos, foram calculados novos níveis para desenvolver um novo planejamento, o qual se buscou obter um melhor rendimento mássico, os níveis estão de acordo com a Tabela 3 (item 4), e os níveis com os seus respecti-

vos rendimentos, são apresentados na Tabela 7, o qual nos mostra um melhor rendimento mássico. Todas as amostras obtiveram um rendimento maior que 90%.

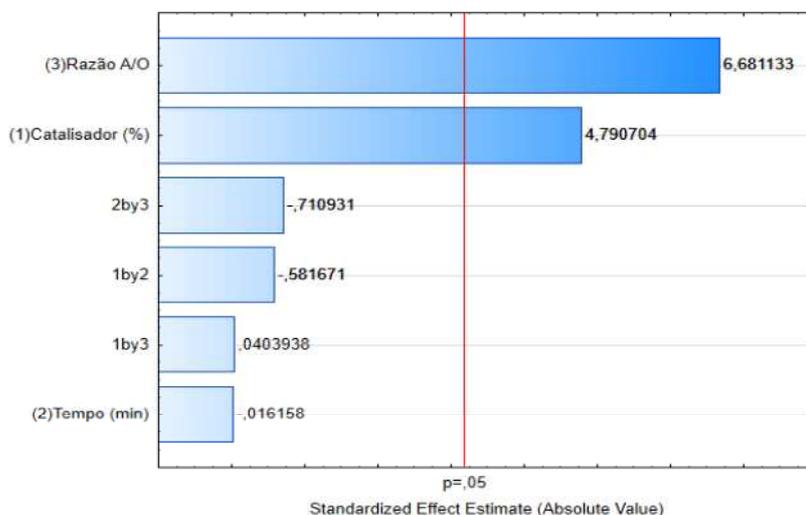
Tabela 7- Matriz de níveis e rendimento mássico do planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Catalisador	Tempo	Razão álcool- ol/óleo	Rendimento
1	+	+	+	90,16%
2	+	+	-	92,84%
3	+	-	+	90,33%
4	+	-	-	93,53%
5	-	+	+	94,09%
6	-	+	-	98,06%
7	-	-	+	94,62%
8	-	-	-	96,63%
9	0	0	0	93,20%
10	0	0	0	93,79%
11	0	0	0	95,28%
12	0	0	0	94,08%

Fonte: Autor.

O diagrama de pareto (Figura 7) mostra que tivemos duas variáveis significativas razão álcool/óleo e catalisador, ambos de sinal positivo, que significa que se aumentássemos essas variáveis poderíamos ter um rendimento mássico melhor, o tempo possui sinal negativo, ou seja poderíamos diminuir um pouco do tempo para atingir um rendimento mais alto, percebemos também que mesmo as variáveis razão e catalisador sendo significativa a interação entre elas não é significativa, nenhuma interação.

Figura 7: Diagrama de pareto para o planejamento fatorial 2^3



Fonte: Autor.

De modo a obter mais informações a respeito das variáveis e suas interações, foi feita uma análise da variância ANOVA (Tabela 8), que nos mostra que mesmo havendo duas variáveis significantes, a razão A/O foi a que mais influenciou no rendimento do biodiesel de mamona, diferentemente do primeiro planejamento composto central, que só obtivemos o catalisador como significativo.

Tabela 8 - Análise de variância do planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central.

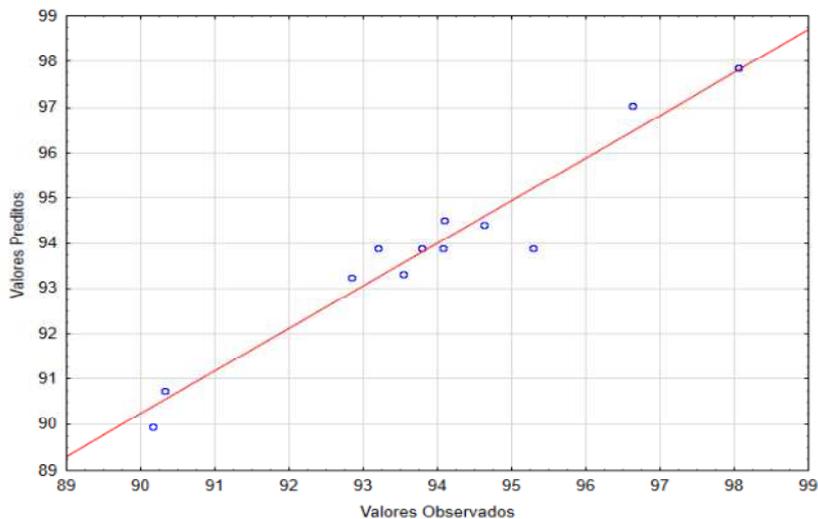
Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Catalisador (%)	17,58245	1	17,58245	22,95084	0,017299
(2) Tempo (min)	0,00020	1	0,00020	0,00026	0,988123
(3) Razão A/O*	34,19645	1	34,19645	44,63754	0,006838
Interação catalisador e tempo	0,25920	1	0,25920	0,33834	0,601613
Interação catalisador e razão A/O	0,00125	1	0,00125	0,00163	0,970317
Interação tempo e razão A/O	0,38720	1	0,38720	0,50542	0,528416
Falta de ajuste	1,01687	2	0,50843	0,66367	0,577231
Erro puro	2,29827	3	0,76609		
Total	55,74189	11			

*Razão A/O: Razão álcool/óleo

Fonte: Autor

Analisando a Tabela 8 observamos que o modelo está ajustado. O coeficiente de determinação foi de 0,94053, o que significa dizer que 94,503% do modelo foi explicado e apenas 5,497% não foi explicado por esse modelo. É possível observar na Figura 8, que o modelo possui um bom ajuste, pois as amostras se encontram na linha, justificando assim a adaptação do modelo em relação ao planejamento anterior.

Figura 8 - Valores preditos versus valores observados para o planejamento fatorial 2^3

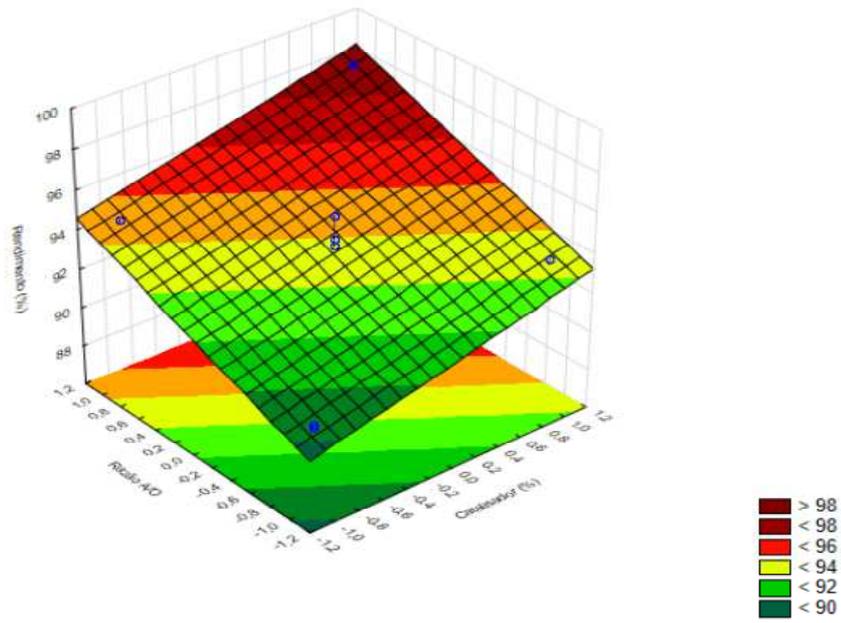


Fonte: Autor.

Para uma melhor visualização dos resultados foi utilizado a metodologia da superfície de resposta, a qual permite visualizar, duas a duas as variáveis pelo seu rendimento mássico. Segundo Albuquerque (2014), os valores negativos na escala correspondem aos menores valores da variável, enquanto os valores positivos correspondem aos valores mais elevados da mesma.

Na Figura 9 não há interações significativas para o modelo, e também porque os fatores deste planejamento variam em um plano. Essa figura confirma mais uma vez os resultados que encontramos no diagrama de pareto (Figura 7) e obtidos com a aplicação da ANOVA (Tabela 8), na qual a razão álcool/óleo e catalisador apresentam efeito positivo no rendimento mássico do biodiesel de mamona, ou seja, quando é utilizado a percentagem de catalisador (1%) e razão álcool/óleo (16:1) obtemos um rendimento em torno de 98%.

Figura 9: Metodologia da superfície de resposta para o planejamento fatorial 2^3



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos durante a execução dos experimentos, foi possível perceber as variáveis que mais influenciaram no rendimento final da produção de biodiesel, à medida que adequamos o planejamento, conseguimos diminuir o tempo, a percentagem de catalisador e a razão álcool/óleo, tornando-se assim mais viável a produção do mesmo e atingindo rendimentos satisfatórios, sendo a média obtida de 90%.

Relacionando a otimização do biodiesel de mamona, o planejamento composto central rotacional apresentou uma falta de ajuste, a qual foi suprida no planejamento fatorial 2^3 com 4 repetições do ponto central que apresentou um melhor ajuste e um melhor rendimento.

O uso do ultrassom mostrou-se viável para a produção do biodiesel de mamona, pois utilizou-se de uma temperatura controlada durante todo o processo, e o tempo da reação, percentagem de catalisador, razão álcool/óleo estavam sempre diminuindo à medida que mudamos o planejamento, ou seja, economizando tempo e reagente, portanto o uso do mesmo superou o esperado para a obtenção do rendimento final do biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, I. M. C., Otimização da síntese de biodiesel de óleos de sementes de graviola, 2014, 90 p. Dissertação (Mestrado em ciências agrárias) Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. 2014.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A.; **Ultrassom (I): Influência do ultrassom na química.** Química Nova. Vol. 15, nº 4. 1992.

BARROS, T. D.; JARDINE J. B.; **Árvore do conhecimento agroenergia: Mamona.** Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3kht4d7j.html>> Acesso em 24 de janeiro de 2017.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de Metanol-Etanol.** Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, São Luiz, MA, 2007.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Presidência da República Casa Civil. Subchefia para assuntos jurídicos. Brasília, 13 de janeiro de 2005.

Brasil. **Lei n.º 13.263, de 23 de março de 2016. Estabelece os percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1. pt. 1.

BRASÍLIA. **O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos.** Coordenadores José Rincon Ferreira, Carlos Manuel Pedroso Neves Cristo. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior. MDIC-STI/IEL, 145p. 2006.

BRITO, J. Q. A.; **Obtenção de Biodiesel via Rota Etílica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas.** 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador.

CADERNOS NAE 2. **Biocombustíveis**. Brasília: NAE, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005.

CALADO, V; MONTGOMERY D.; Planejamento de Experimentos usando o Statistica. 1º ed, editora E-papers. 2003. Rio de Janeiro. 260 p.

CARTONI, C. R.; **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo. Lorena.

Castor Oil Chemicals and Derivatives. Disponível em: <http://www.castoroil.in/downloads/Comprehensive_Castor_Oil_Report_chapter3.pdf> Acesso em: 04/03/2017

CÂMARA, G. M. S.; Biodiesel Brasil – estado atual da arte. 2006. CIB – estudos e artigos online [on-line]. 2006, setembro de 2006. Disponível na internet: <http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf>. Acesso em 14 de fevereiro de 2017.

CONAGIN, A. Delineamentos "compostos centrais ortogonais, rotacionais e divisíveis em blocos". **Revista Científica do Instituto Agrônomo – Bragantia**. V. 42, nº 5. Campinas, 1982.

CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M.; LOUZEIRO, H. C.; VASCONCELOS, A. C. S.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C.; Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v. 89, 2010.

CONAB – Companhia nacional de abastecimento. **Mamona**. Junho 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_07_08_17_35_34_mamonajunho2016.pdf> Acesso em 05 de março 2017.

CONAB – Companhia nacional de abastecimento. **Prospecção para safra 2007/08. Mamona**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/prospeccao_2007_08_mamona.pdf> Acesso em 08 de março de 2017.

DE LORENZO. **Planta de transesterificação do biodiesel.** Disponível em: <<http://docente.ifrn.edu.br/samueloliveira/disciplinas/tecnologia-de-fabricacao-de-biocombustiveis/biodiesel/manual-da-mini-usina-de-biodiesel-da-de-lorenzo-do-brasil/view>> Acesso em 14 de março de 2017.

FARIA, I. D.; PEIXOTO, M.; MORAIS, P.; SOUZA, R. B. L.; **A utilização de óleo vegetal refinado como combustível – Aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários.** Centro de estudos da consultoria do senado. 2007.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel: Energia do Futuro.** 1.^a ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006. (FREITAS, 2006).

FREITAS, S. M.; FREDO, C. E. Biodiesel à base de óleo de mamona: algumas considerações. **Informações Econômicas**, SP, v.35, n.1, jan. 2005.

FURLAN JÚNIOR, J.; KALTNER, F. J.; ALVES, S. de M.; BARCELOS, E. **A utilização de óleo de palma como componente do biodiesel na Amazônia.** Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. 5 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Comunicado técnico, 103).

GÓMEZ, E. O.; LORA, E. E. S.; CORTEZ, L. A. B.; **Biomassa para energia.** Campinas, São Paulo. Editora da Unicamp. 1^a reimpressão 2009.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social.** Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. p.13-60. (Série Cadernos de Altos Estudos; n.1).

IBGE, **indicadores do IBGE.** Janeiro 2017. Disponível em : ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201701.pdf Acesso em 29 de março de 2017.

ISOLANI, K. A.; TONIN, J. M. Produção de biodiesel no Brasil com o advento do Selo Combustível Social e os impactos na agricultura familiar. **Desenvolvimento e Meio ambiente**, v. 28, p. 157-171. 2013. Editora UFPR.

KNOTHE G.; GERPEN V. J.; KRAHL J.; RAMOS P. L. **Manual do Biodiesel**.1ª Reimpresão. São Paulo. Edgard Blucher, 2006. 340 p.

LEITE R. C. C.; LEAL M. R. L. V.; O biocombustível no Brasil. **Revista Novos Estudos Cebrap online**. [on-line]. Edição 78. 2007, janeiro 2007. Disponível na internet: <<http://novosestudos.uol.com.br/v1/contents/view/92>>

MARTINS, H. A.; **Tecnologias de obtenção de óleos e gorduras**, manual, 2006. Disponível na internet em: <<https://pt.scribd.com/doc/40480763/TECNOLOGIA-DE-OBTENCAO-DE-OLEO-E-GORDURAS>> Acesso em: 02/03/2017

MELO, J. C.; **Otimização da produção de biodiesel**. 2007. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pernambuco, Recife.

MELO, J. P.; **Otimização da síntese de biodiesel de graviola assistida por ultrassom**. 2016. 35 p. Monografia (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande.

NIETSKE, W. R., e C. M. WILSON, **Rudolf Diesel, Pioneer of the age of power**, University of Oklahoma Press, Norman, Oklahoma, 1965.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ano 2003. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em 26 de março de 2017.

PARENTE JR, E.; CASTELO BRANCO, P. T. Análise Comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção do biodiesel. Organizado pela Coordenação de Publicações, Série Cadernos de Altos estudos Biodiesel e Inclusão Social, Brasília, Câmara dos Deputados, 2004, p. 83-88. PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza, 2004.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 2007. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia agrícola, Campinas.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PNPD – PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL. Disponível na internet: <
http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf>

RICACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A.; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v. 1, n. 1-4, p. 324-330, 2006.

RIZZI, B. S.; SILVA, G. A. J.; MAIOR, T. S.; **Mamona como biocombustível**. Bolsista de valor: Revista de divulgação do projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense. V.1, pg 317-320. 2010.

SANTOS, F. F. P.; **Produção de Biodiesel Assistida por Ultrassom**. 2009. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceara. Fortaleza.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. 2017. **Cartilha do Biodiesel**. Disponível em:<
https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf>. Acesso em: 08 de março de 2017.

SHIRAME, H. Y.; PANWAR, N. L.; BAMNIYA, B. R. Biodiesel from Castor Oil - A Green Energy Option. **Scientific Research**, 2011. Pg 1-6. Vol. 2.

SILVA, R. F.; **Otimização da síntese de misturas de biodiesel mamona e amendoim com o uso de ultrassom**. 2016. 68p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande.

SUSLICK, K. S.. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**. v. 2. New York, USA, 1989.

TAHARA, S.; ROZENFELD, H.; Planejamento de experimentos. Instituto de Gestão de Desenvolvidimentos de Produtos (IGDP). 2008. Disponível em: <
<http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE>> Acesso em 13 de março de 2017.

VOLKHARD, S.; SILVA, J.; **Prospects and risks of use of castor oil as a fuel**, Artigo, University of Potsdam, 2006.

YU, D.; TIAN, L.; WU, H.; WANG, S.; WANG, Y.; MA, D.; FANG, X. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production. **Process Biochemistry**, 45, 519 - 525, 2010.