

ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS BLENDS DO ÓLEO DE MAMONA E BABAÇU

ANALYSIS OF SURFACE RESPONSE OF BLENDS OF CASTOR OIL AND BABASSU

Francisco Francielle Pinheiro dos Santos¹, Francisca Diva Lima Almeida², Francisco de Assis da Silva Mota³, Maria Alessandra de Sousa Rios⁴; Auceliane André da Silva Lima⁵

¹Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Engenharia de Produção – Teresina/PI – Brasil
pinheiro@ufpi.edu.br

²Universidade Federal do Ceará – UFC – Departamento de Engenharia de Alimentos – Fortaleza/CE – Brasil
diva_lalmeida@yahoo.com.br

³Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Engenharia de Produção – Teresina/PI – Brasil
assismota13@yahoo.com.br

⁴Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB - Acarape/CE – Brasil
maria.alexandra@terra.com.br

⁵Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial de Ceará – NUTEC - Fortaleza/CE – Brasil
auceliane@gmail.com

Resumo

A mamona, (Ricinus communis L.), é uma planta oleaginosa que tem recebido grande destaque no programa brasileiro de biodiesel. O Programa fez a opção pelo plantio da mamona devido as suas características de cultivo, adaptação a múltiplos tipos de solo e características da gestão familiar. No entanto, devido a sua elevada viscosidade, o óleo de mamona tem sido cada vez mais descartado do cenário brasileiro da produção de biodiesel, sendo assim, torna-se necessário a mistura (blends) deste óleo com outros de menor viscosidade. Diante deste contexto, temos como objetivo determinar através de análise de superfície de resposta, a faixa de blends entre os óleos de mamona e babaçu que possuam viscosidades aceitáveis de acordo com as normas vigentes. Este trabalho também analisará aspectos reacionais uma vez que leva em consideração a variação da razão molar na reação.

Palavras-chave: Biodiesel, Óleo de Mamona, Blends

Abstract

The castor bean (Ricinus communis L.) is an oilseed plant that has received great attention in the Brazilian biodiesel. The program has the option for castor bean plantation due to its characteristics of cultivation, adapting to multiple soil types and characteristics of family management. However, due to its high viscosity, castor oil has been increasingly disposed on the Brazilian scene from biodiesel production, so it becomes necessary mixing (blends) of this oil with other smaller viscosity. Given this context, we aim to determine through analysis of the response surface, the

band blends between babassu and castor oils having viscosities acceptable according to the standards. This paper will also discuss aspects reactive since it takes into account the variation of the molar ratio in the reaction.

Key-words: Biodiesel, Castor Oil, Babassu Oil, Blends

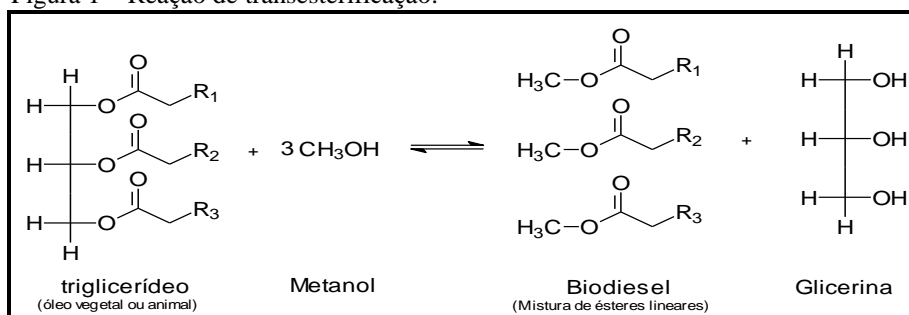
1. Introdução

Dentre as várias alternativas empregadas para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais de forma a poder empregá-los como combustível de motores a diesel, a reação de transesterificação para produção de biodiesel é a que apresentou melhores resultados e que, inclusive, está sendo empregada comercialmente para a produção do biodiesel. Através da reação de transesterificação (Figura 1), as moléculas do óleo são divididas, resultando em moléculas mais simples. Como produtos desta reação, são obtidos o biodiesel e a glicerina, também chamada de glicerol (FADHIL & ALI, 2013). Entretanto, em casos como o do óleo de mamona, a reação de transesterificação, convertendo os triglicerídeos em mono-alkil-ésteres não é o suficiente para que se tenha um combustível com viscosidade que atendam as normas de qualidade vigentes.

O valor elevado da viscosidade deve-se principalmente ao ácido ricinoléico, com o grupamento hidroxila, em sua composição. Entretanto, a transesterificação desse óleo, apesar de diminuir consideravelmente esta propriedade, produz um biodiesel muito viscoso, quando comparado aos ésteres das demais oleaginosas. Altos valores de viscosidade podem prejudicar o mecanismo de atomização do jato de combustível e o funcionamento do sistema de injeção (NAGANO *et al.*, 2012).

Sendo assim, a formação de blends (misturas) do óleo de mamona com outros óleos se apresenta como excelente alternativa para o cumprimento desta exigência física.

Figura 1 – Reação de transesterificação.



Fonte: Santos, 2013.

O óleo de babaçu foi escolhido por este ser dentre os óleos de maior produção no país o de menor viscosidade, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações de alguns óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel mineral.

Características	Tipo de óleo vegetal					
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	Diesel mineral
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25 °C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47	2-4,3
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	nd	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1	0,5	1	nd	2	2
Resíduo de carbono (%)	nd	0,28	0,54	0,54	nd	0,35

Fonte: Ministério da Indústria e do Comércio - MIC, 1985.

Este trabalho tem como objetivo determinar as melhores proporções de mistura entre os óleos de mamona e babaçu, além da razão molar álcool:óleo que proporcionem um biodiesel de elevada conversão reacional e viscosidade que atenda as normas vigentes.

A mamoneira, também conhecida como carrapateira, ricínio, palma christi e castor bean, pertence à família Euphorbiaceae. De origem tropical, a planta é proveniente da região leste da África, provavelmente da Etiópia, tendo ocorrência natural desde a latitude 40° Norte até 40° Sul, sendo cultivada comercialmente em mais de 15 países. No Brasil, o Estado maior produtor é a Bahia, com cerca de 108 mil hectares cultivados em 151 municípios, no ano 2006, e uma produção de 68,5 mil toneladas, cerca de 74% da produção nacional (IBGE, 2008).

O óleo da mamona tem inúmeras aplicações. Ele pode ser usado na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, base na manufatura de cosméticos, drogas farmacêuticas e em vários processos industriais. É um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura (RAMANJANEYULU *et al.*, 2013). Ao contrário de outros óleos vegetais, permite larga faixa de condições de temperatura, que perdem viscosidade em altas temperaturas e se solidificam em baixas temperaturas, possuindo também estabilidade a oxidação. Não muda as suas características em variações bruscas de temperatura, razão da possibilidade de seu emprego em diversos equipamentos mediante vastas condições climáticas (RAMEZANI, K. *et al.*, 2010).

As sementes de mamona apresentam teor de óleo bruto variando de 35% a 55% (BELTRÃO, 2003). Este óleo apresenta cerca de 90% de ácido ricinoléico, que confere a este óleo características atípicas, como alta viscosidade em largas faixas de temperatura, estabilidade oxidativa, pouca solidificação em baixas temperaturas e total solubilidade em álcoois de baixa massa molar (SAVY FILHO *et al.*, 1999).

O óleo de mamona utilizado nos experimentos foi gentilmente cedido pelo Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC e encontrava-se em estado bruto e mantido armazenados em tambores a uma temperatura média de 27 °C.

O Babaçu é uma palmeira brasileira de grande porte (até 20 m), de tronco cilíndrico e copa em formato de taça. O fruto é uma drupa com elevado número de frutos por cacho, sendo estes em número de 4 (habitat natural), que varia de 15 a 25. Os frutos são em formato elipsoidal, mais ou menos cilíndricos, pesando de 90 a 280 g. (SOUZA *et al.*, 2011).

O óleo de coco babaçu utilizado nos experimentos foi o óleo refinado de uso comercial.

As características físico-químicas do óleo de babaçu são descritas na Tabela 2. No que tange à produção de óleo combustível, o óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica, conforme mostrado na Tabela 3. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador é diferente do NaOH, que é o mais utilizado (DA COSTA, 2004).

Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo de babaçu.

Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso específico	g/cm ³	0,903-0,924
Índice de Refração (40°C)	-	1,448 - 1,450
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	14 – 23
Índice de Saponificação	mg KOH/g	247 – 255

Fonte: URIOSTE *et al.*, 2008.

Tabela 3 – Composição do óleo de babaçu em seus ácidos graxos.

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
Ácido Caprílico	C8:0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C10:0	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C12:0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	5,2 - 11,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,8 - 7,4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	9,0 – 20,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,4 - 6,6

Fonte: URIOSTE *et al.*, 2008.

2. Materiais e Métodos

2.1 Medição da Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel. Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona (MIC, 1985).

A determinação experimental da viscosidade cinemática é efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume de biodiesel, fluindo sob gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado, na temperatura de interesse, neste caso 40°C, A viscosidade cinemática das amostras foi medida em viscosímetro Figura 2, com temperatura de $(40,0 \pm 0,1)$ °C, mantida constante por um banho termostaticado, conforme a norma ASTM D 445.

Figura 2 – Viscosímetro.



Fonte: Autoria própria (2013).

2.2 Planejamento Experimental e Superfície de Resposta

O método de planejamento de experimentos apresenta muitas aplicações em algumas áreas da engenharia química e de produção, como no desenvolvimento e na otimização de processos, além da identificação de problemas decorrentes destes processos; na avaliação de novos materiais; nos testes de durabilidade e na confiabilidade de testes de desempenho. Esse método permite resolver eficientemente os problemas durante os estágios iniciais do processamento do produto, apresentando assim, um elevado potencial em diminuir o custo global do produto, reduzir o tempo de desenvolvimento e aumentar a produtividade.

Planejamentos estatísticos são muito úteis para medir efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Muitos pesquisadores utilizam o planejamento experimental para a realização de experimentos na produção de biodiesel.

Adotou-se neste trabalho, o planejamento tipo composto central envolvendo de dois a três níveis de variáveis que podem influenciar a variável resposta.. Nos experimentos do tipo 2K completo, os níveis dos fatores são codificados em -1 (valor mais baixo da variável) e +1 (valor mais alto da variável). Todos os experimentos foram realizados de maneira inteiramente aleatória com duplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 10 experimentos que foram realizados com os blends do óleos de mamona e babaçu. A utilização de repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e

conseqüentemente a verificação do ajuste do modelo. Para o planejamento, a variável de resposta analisada foi a viscosidade cinemática.

As variáveis utilizadas nas reações de transesterificação dos blends dos óleos de mamona e babaçu: % do óleo de mamona (M) e a razão molar (RM) metanol/óleo. Os níveis utilizados para cada variável são descritos na Tabela 4 e as condições determinadas pelo planejamento são descritas na Tabela 5.

Tabela 4 – Níveis para a determinação das condições experimentais da transesterificação dos blends formados pelos óleos de mamona e babaçu.

Variáveis	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
% Mamona	20	35	50
RM	4	6	8

Fonte: Autoria própria (2013).

Tabela 5 – Condições reacionais determinadas pelo planejamento estatístico para a transesterificação dos blends formados pelos óleos de mamona e babaçu.

Corrida	% Óleo de Mamona	% Óleo de Babaçu	Razão Molar	Viscosidade (mm ² /s)
1	35	65	8,8	4,6342
2	13,8	86,2	6	4,25068
3	20	80	4	5,2734
4	56	44	6	5,84868
5	20	80	8	3,995
6	35	65	6	4,9538
7	50	50	4	6,24818
8	35	65	6	4,7345
9	35	65	3,17	5,687
10	50	50	8	5,32908

Fonte: Autoria própria (2013).

3. Resultados e Discussão

As características físico-químicas do óleo de mamona são apresentadas na Tabela 6. Quanto à composição química do óleo de mamona este é composto por cerca de 90% de ácido ricinoleico.

Tabela 6 – Características físico-químicas do óleo de mamona.

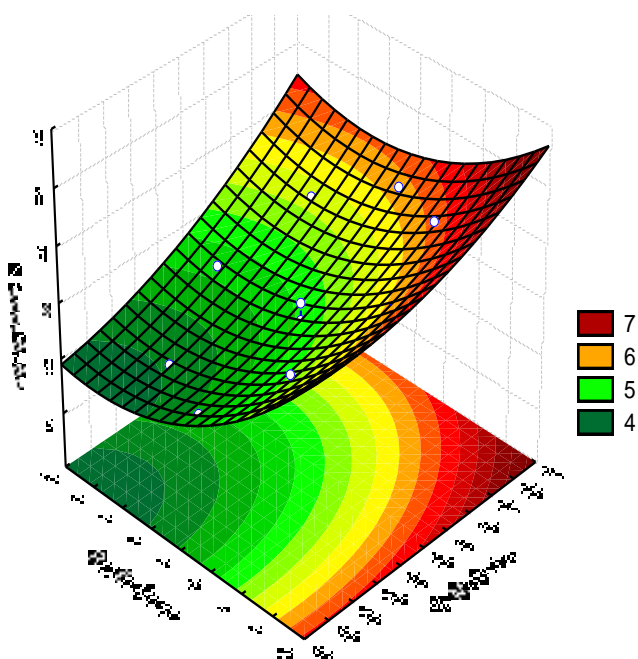
Analises	Unidade	Metodologia	Resultados Mamona
Índice de Acidez	mg KOH/g	A.O.C.S	1,76 ± 0,03
Índice de Saponificação	mg KOH/g	A.O.C.S	177,18 ± 1,00
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	EN 14111	81,79 ± 1,35
Índice de Peróxido	mg KOH/g	A.O.C.S	2,31 ± 0,25
Índice de Refração	-	Adolfo Lutz	1,47 ± 0,01
Estabilidade Oxidativa	Horas	EN 14112	22,00± 0,09
Teor de umidade	mg/Kg	ASTM D6304-07	1683,66 ± 10,82
Cor	-	ASTM D1524	0,50
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	ABNT NBR 10441	248,32 ± 0,05
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	ABNT NBR 10441	963,49± 0,01

Fonte: Autoria própria (2013).

Nas Figuras 3 e 4 observam-se os resultados de superfície da viscosidade cinemática e sua projeção em função da porcentagem do óleo de mamona e razão molar (variáveis independentes).

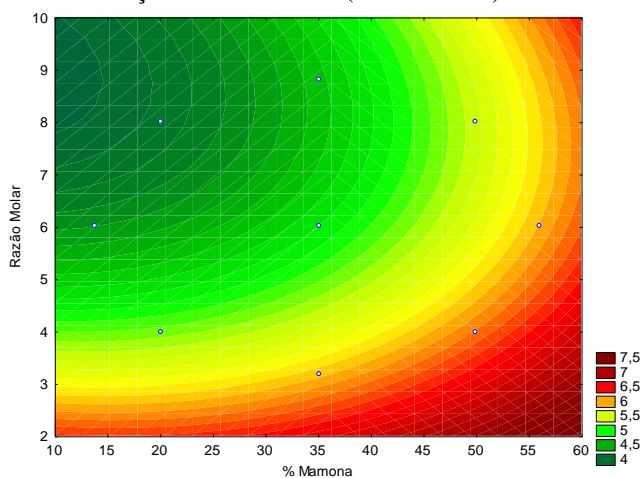
Constata-se ainda que a região experimental nas quais se obtêm menor viscosidade. Esta análise é importantíssima, pois é de considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Esta propriedade também se reflete no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor.

Figura 3 – Superfície de resposta da viscosidade do biodiesel produzido a partir dos blends dos óleos de mamona e babaçu.



Fonte: Autoria própria (2013).

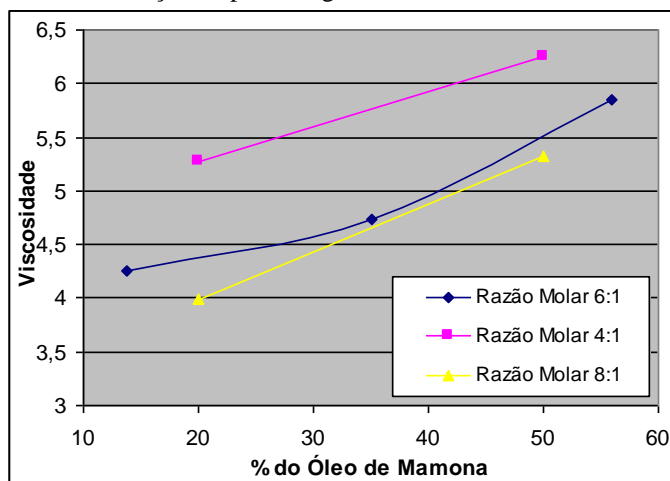
Figura 4 – Projeção da viscosidade em função da razão molar (metanol:óleo) e % do óleo de mamona nos blends.



Fonte: Autoria própria (2013).

Na Figura 5, verifica-se a variação linear da viscosidade em função da porcentagem de mamona que compõe os blends, no qual constatamos o aumento da viscosidade mediante o aumento da quantidade do óleo de mamona no meio reacional. Isso ocorre devido à baixa viscosidade do óleo de babaçu, conferindo menor viscosidade ao biodiesel final.

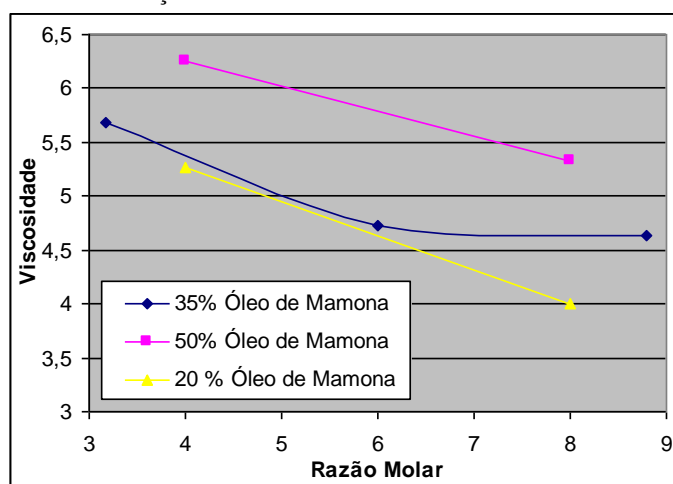
Figura 5 – Variação da viscosidade em função da porcentagem do óleo de mamona.



Fonte: Autoria própria (2013).

Na Figura 6, verifica-se a variação linear da viscosidade em função da razão molar metanol:blends, no qual constatamos o decréscimo da viscosidade em função do aumento da razão molar. Isso ocorre devido a reações com maiores quantidades de álcool a reação será mais completa conferindo menor viscosidade ao produto final.

Figura 6 – Variação da viscosidade em função da razão molar álcool: óleo.



Fonte: Autoria própria (2013).

A Tabela 7 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. No planejamento experimental, estes valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta: viscosidade, a um nível de 95% de significância.

Tabela 7 – Análises da perturbação das variáveis investigadas (M e RM) sobre a viscosidade do biodiesel.

Variável independente	Efeito	Erro padrão	t	p
Mean *	4,844395	0,116456	41,59862	0,000002
% Mamona (M) *	1,147199	0,116785	9,82318	0,000602
% Mamona ² (M ²)	0,264057	0,155140	1,70206	0,163959
RM *	-0,921276	0,116752	-7,89087	0,001395
RM ²	0,366905	0,154982	2,36740	0,077039
% Mamona x RM (M*RM)	0,179650	0,164710	1,09071	0,336702

* Significância a 95 %. RM – razão molar álcool:ácido graxo, C – catalisador (%) e T – temperatura (°C).

Fonte: Autoria própria (2013).

A análise mostrou efeito positivo da porcentagem do óleo de mamona sobre a viscosidade, o que era esperado, pois devido a elevada viscosidade do óleo de mamona quanto mais tiver deste óleo no meio maior será a viscosidade do biodiesel produzido. O efeito negativo da razão molar indica que quanto maior a razão molar menor será a viscosidade do biodiesel obtido. A análise do valor de probabilidade (p) mostrou que a quantidade do óleo de mamona no blend foi a variável mais importante para o decréscimo da viscosidade (menor valor de p).

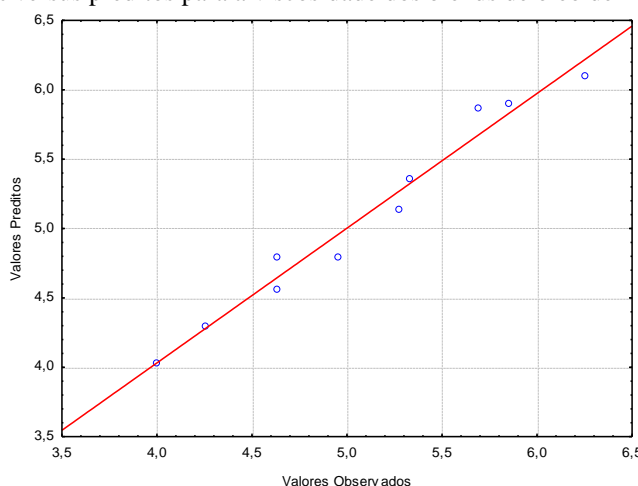
O modelo de regressão, obtido através dos valores dos coeficientes de regressão calculados para a viscosidade obtida na reação de transesterificação dos blends está apresentado na Equação 1.

$$z = 8,19936 - 0,02863 * M + 0,00069 * M^2 - 0,96091 * RM + 0,05215 * RM^2 + 0,00299 * M * RM \quad \text{(Equação 1)}$$

A adequação deste modelo aos dados pôde também ser constatada através da observação do coeficiente de correlação (R²) igual a 0,97651.

A adequação do modelo aos dados experimentais pode ser qualitativamente observada no gráfico dos valores observados versus preditos, mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Valores observados versus preditos para a viscosidade dos blends de óleo de mamona e babaçu.



Fonte: Autoria própria (2013).

4. Conclusões

A formação de blends entre os óleos de mamona e babaçu demonstraram ser uma excelente alternativa para redução da viscosidade do biodiesel de mamona.

O blend formado por 56% de óleo de mamona e 44% de óleo de babaçu, produziu biodiesel com viscosidade de 5,848 mm²/s, sendo, portanto, aceito nos padrões da Agência Nacional de Petróleo – ANP, onde o máximo de viscosidade aceitável é igual a 6,0 mm²/s.

Dentre as variáveis estudadas, a proporção do óleo de mamona no blend foi a variável que teve maior influência, seguida pela razão molar. Através da equação 1 gerada pelo modelo de regressão, foi possível a predição da viscosidade variando-se a porcentagem de mamona e razão molar álcool:óleo, facilitando sobremaneira o cálculo das proporções dos óleos de mamona e babaçu no blend, de forma a obter um biodiesel com viscosidade desejada .

Bibliografia

Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, disponível em: <http://www.anp.gov.br>, acessado em Junho, 2013.

BELTRÃO, N. E.M. **Informações sobre o Biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona.** Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 2003.

DA COSTA, R.C. Potential for producing biofuel in Amazon deforested areas. **Biomass and Bioenergy**, vol.26 , pp. 405-415 , 2004.

FADHIL, A. B.; ALI, L. H., Alkaline-catalyzed transesterification of *Silurus triostegus* Heckel fish oil: Optimization of transesterification parameters. **Renewable Energy** v. 60 p. 481-488, 2013.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Anuário Estatístico**. IBGE: Brasília, 2008.

MIC - Ministério da Indústria e do Comércio.; **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

NAGANO S.; YAMAMOTO S.; NAGAKUBO M.; ATSUMI K.; WATANABE M.M. Physical Properties of Hydrocarbon Oils Produced by *Botryococcus Braunii*: Density, Kinematic Viscosity, Surface Tension, and Distillation Properties. **Original Research Article Procedia Environmental Sciences**, v.15, p. 73-79, 2012.

RAMANJANEYULU, A.V.; VISHNUVARDHAN REDDY, A.; MADHAVI A. The impact of sowing date and irrigation regime on castor (*Ricinus communis* L.) seed yield, oil quality characteristics and fatty acid composition during post rainy season in South India. **Industrial Crops and Products**. v.44, p. 25–31, 2013.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M.H., Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**., v. 35, p. 4142-4148, 2010.

SANTOS, F.F.P. **Avaliação de Antioxidantes Aplicados à Produção de Biodiesel**. 2013. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

SAVY FILHO, A.; PAULO, E. M.; MARTINS, A. L. M. & GERIN, M. A. N. Variedades de mamona do Instituto Agrônômico. **Boletim técnico 183**, Campinas: Instituto Agrônômico, 1999.

SOUZA, M.H.S.L.; MONTEIRO C.A.; FIGUEREDO P.M.S.; NASCIMENTO F.R.F.; GUERRA R.N.M., Ethnopharmacological use of babassu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil., **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133 p.1–5, 2011.

URIOSTE, D.E; CASTRO, M.B.A.; BIAGGIO F.C.; DE CASTRO H. F., síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 2, 407-412, 2008.

Recebido: 20/11/2013

Aprovado: 12/02/2014