



ESTUDO DOS EFEITOS DAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO SOBRE O RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

RIBEIRO, R.A.¹; NASCIMENTO, L.M.¹; FARIAS, A.M.¹; DAMACENO, F.B.²; ALMEIDA, J.S.³

¹Docente do IFNMG – *Campus* Salinas; ²Docente E.E. Ten. Felismino H. Souza; ³Discente do curso de Mestrado em Química da UFVJM – *Campus* Diamantina.

Introdução

Devido à escassez crescente do petróleo, os combustíveis oriundos de fontes renováveis têm recebido muita atenção¹. Dentre esses combustíveis, o biodiesel destaca-se por apresentar vantagens tais como o fato de ser uma energia renovável, não produzir resíduos contendo enxofre na sua combustão e contribuir para a geração de empregos no setor primário e com isso, diminuindo o êxodo rural². O biodiesel é um biocombustível obtido da reação de transesterificação de óleos vegetais e gordura animal². O processo mais utilizado para produzir o biodiesel, industrialmente, é a reação de transesterificação catalisada por base. A catálise heterogênea também é um dos processos usados para produzir biodiesel³. Os catalisadores heterogêneos têm as vantagens de produzirem um biodiesel e uma glicerina mais puros, de não necessitarem do uso de matéria-prima de alta pureza e de serem reutilizados na reação.

A reação de transesterificação é reversível e pode sofrer a influência dos seguintes fatores: proporção molar óleo/álcool, temperatura, tempo de reação, qualidade do óleo e quantidade e tipo do catalisador. Sistemas complexos em que muitas variáveis influenciam no processo requerem a investigação por técnicas de quimiometria⁴ para tratar e extrair informações relevantes a fim de alcançar os melhores resultados, no caso, a obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel). Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi planejar e definir as condições de temperatura, tempo e quantidade de catalisador mais adequadas para um maior rendimento do biodiesel usando técnicas matemáticas e estatísticas.

Material e Métodos

As sementes de pinhão-mansão foram adquiridas no povoado Retiro da Saudade, localizado no município de Comercinho-MG. A extração do óleo foi realizada a quente usando-se um extrator mecânico. O óleo bruto foi purificado por meio da degomagem aquosa associada à degomagem ácida⁵. O biodiesel foi sintetizado usando-se óleo purificado de pinhão-mansão e metanol, na proporção molar óleo:álcool igual a 1:6. As variáveis temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador de óxido de cálcio comercial foram alteradas conforme o planejamento fatorial elaborado. A caracterização foi realizada determinando-se o teor de ésteres alquílicos usando-se a norma EN 1410. O rendimento da reação (R) foi calculado, usando-se a fórmula⁶:

$$R = [\sum \text{massa dos ésteres alquílicos (g)} / \text{massa do óleo (g)}] \times 100.$$

O experimento foi conduzido com delineamento inteiramente casualizado em planejamento fatorial completo 2³, tendo como variável resposta o rendimento da reação e como fatores a temperatura, o tempo de reação e a quantidade de catalisador, em dois níveis: alto e baixo. Foram investigadas as influências das três variáveis experimentais e os efeitos de interação na resposta. A Tabela 1 apresenta os valores usados para a realização da síntese do biodiesel. Após a realização do experimento, os dados numéricos foram obtidos a partir dos *softwares* livres Calc e Maxima.



Resultados e Discussão

Matriz de planejamento

O planejamento fatorial completo teve 8 (2^3) ensaios em duplicatas, conforme a Tabela 2. A partir da matriz de planejamento, pôde-se formar a Tabela 3 de coeficientes de contraste, multiplicando os sinais das colunas apropriadas para obter as colunas correspondendo às interações⁴. Desse modo, além dos três efeitos principais **1** (temperatura), **2** (tempo) e **3** (catalisador), têm-se três interações de dois fatores, **12**, **13** e **23** e um efeito de interação de três fatores **123**.

Cálculo da média global e dos efeitos

Antes de calcular os efeitos, construiu-se a matriz completa dos coeficientes de contraste (**X**) que é uma matriz 8×8 e é formada pelos valores +1 e -1. Ela é construída da seguinte maneira: sua primeira coluna é preenchida a partir da primeira coluna da Tabela 3 (coluna da média) substituindo o sinal de + pelo valor +1. Analogamente, a sua segunda coluna é preenchida a partir da segunda coluna da Tabela 3 (efeito **1**) substituindo o sinal de + pelo valor +1 e o sinal de - pelo valor -1. E seguiu-se com esse procedimento até a sua oitava coluna.

Desse modo, os valores da média global (\bar{y}), dos efeitos principais (**1**, **2** e **3**) e dos efeitos de interação (**12**, **13**, **23** e **123**) são obtidos a partir do produto matricial $\mathbf{X}'\mathbf{y}$, em que \mathbf{X}' é a matriz transposta de **X** e **y** é o vetor dos rendimentos médios dos ensaios, são os valores de $\bar{\mathbf{y}}$ (última coluna da Tabela 3). No caso do planejamento 2^3 [4], como $\bar{\mathbf{y}}$ é a média global da soma dos valores do vetor **y** dos rendimentos médios, divide-se o primeiro elemento do resultado de $\mathbf{X}'\mathbf{y}$ por 8 para obter o valor de \bar{y} . Analogamente, como os efeitos são as diferenças de duas médias dos valores do vetor **y**, divide-se os outros elementos do resultado de $\mathbf{X}'\mathbf{y}$ por 4 para obter os efeitos **1**, **2**, **3**, **12**, **13**, **23** e **123**. Assim, tem-se o resultado para a média global e para os efeitos: (\bar{Y} 1 2 3 12 13 23 123) = (56,69 -5,41 -3,66 6,16 1,24 -6,74 1,96 0,36). Esse resultado indica que, possivelmente, as interações 23 e 123 não são significativas no cálculo do rendimento. No entanto, cálculos dos erros padrões das interações devem ser feitos e posterior análise do intervalo de confiança de cada interação usando a distribuição de Student.

Considerações finais

A partir do planejamento fatorial 2^3 , biodiesel foi sintetizado e os resultados do rendimento do processo foram usados para realizar o cálculo dos efeitos entre os fatores temperatura, tempo e quantidade de catalisador. Com esta análise parcial, obtiveram-se os dados suficientes para uma posterior análise, com o propósito de identificar as interações significativas ou não entre os fatores envolvidos na obtenção do biodiesel e ainda será feita uma análise estatística dos resultados a fim de obter o melhor modelo de ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IFNMG pelo apoio.

Referências

- 1 SILALAH, F. T. R.; SIMATUPANG, T. M.; SIALLAGAN, M. P.; SINAGA, R. H. M. Modelling Biodiesel Supply Chain: Current State and Opportunities for Future Research. **E3S Web of Conferences**, n. 226, v. 17, p. 1-13, 2021.



- 2 KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.T. (Ed.) **The Biodiesel Handbook**. Urbana: AOCS Press, 2004.
- 3 MOHIDDIN, M. N. B.; TAN, Y. H.; SEOW, Y. X.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, M. O. et al. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 98, p.60-81, 2021.
- 4 NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- 5 VIEIRA, A. C; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, G. F. Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2009, Uberlândia. **Anais** [...]. Uberlândia: UFU, 2009 .
- 6 YEE, K. F.; LEE, K. T.; CECCATO, R.; ABDULLAH, A. Z. Production of biodiesel from *Jatropha curcas L.* oil catalyzed by SO_4^{2-}/ZrO_2 catalyst: Effect of interaction between process variables. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 4285-4289, 2011.

Tabela 1. Variáveis definidas para a síntese do biodiesel.

Fatores	Nível	
	(-)	(+)
1: Temperatura (°C)	60	65
2: Tempo (h)	4	5
3: Catalisador (% m/m)	1	2

Fonte: Arquivo do autor (2023).

Tabela 2. Resultados de um planejamento fatorial 2^3 e os respectivos rendimentos da síntese do biodiesel. O número entre parênteses é a ordem de realização (dos testes) do ensaio.

Ensaio	1	2	3	Rendimento (%)		Média do rendimento (\bar{Y})
1	-	-	-	52,6 (1)	59,8 (2)	56,2
2	+	-	-	56,8 (3)	56,5 (4)	56,65
3	-	+	-	70,3 (5)	29,1 (6)	49,7
4	+	+	-	51,6 (9)	52,2 (10)	51,9
5	-	-	+	69,1 (7)	65,9 (8)	67,5
6	+	-	+	45,0 (11)	62,5 (12)	53,75
7	-	+	+	71,5 (13)	56,9 (14)	64,2
8	+	+	+	58,3 (15)	49,0 (16)	53,65

Fonte: Arquivo dos autores (2023).

Tabela 3. Valores médios dos rendimentos para os coeficientes de contraste.

Média	1	2	3	12	13	23	123	\bar{Y}
+	-	-	-	+	+	+	-	56,2
+	+	-	-	-	-	+	+	56,65
+	-	+	-	-	+	-	+	49,7
+	+	+	-	+	-	-	-	51,9
+	-	-	+	+	-	-	+	67,5
+	+	-	+	-	+	-	-	53,75
+	-	+	+	-	-	+	-	64,2
+	+	+	+	+	+	+	+	53,65

Fonte: Arquivo dos autores (2023).