

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE AMENDOIM

Rossana Oliveira da Nóbrega¹; Ramon Freire da Silva²; Gizelly Cavalcante Alves³; Juliana Alves da Silva⁴; José Germano Vêras Neto⁵.

¹ Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia – rossanaoliveiran@gmail.com

² Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia - ramonsilvagro@gmail.com

³ Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia - gizellyalves@gmail.com

⁴ Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia - juliana_alvesdasilva@hotmail.com

⁵ Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia - germano@uepb.edu.br

RESUMO

O biodiesel é uma alternativa para produção de combustível renovável na matriz energética nacional, tem origem em grãos oleaginosos como amendoim que é uma planta cultivada por agricultores familiares no semiárido nordestino, sendo uma das mais promissoras pelo fato que apresenta altos índices de ácidos graxos. Neste trabalho objetivou-se otimizar via etílica, catálise básica, utilizando sistema de ultrassom a síntese de biodiesel de amendoim. Utilizou-se o delineamento composto central rotacional 2³, com 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 5 pontos centrais, analisando três variáveis independentes teor de catalizador, tempo de reação, razão álcool/óleo em função do rendimento mássico de biodiesel. Analisando os efeitos das variáveis e a significância por meio do teste t-student e análise de variância a 95% de probabilidade. O sistema de ultrassom foi considerado eficiente para síntese de biodiesel de amendoim, o tempo de reação foi não significativo por meio do teste t-student a 95% de probabilidade, assim sendo, possibilita utilizar baixos tempos de reação sem afetar o rendimento do biodiesel, ocasionando redução de gasto de energia e custo de produção. Com um R² = 60,47%, o modelo explica a variação no rendimento mássico do biodiesel de amendoim, apresentando uma falta de ajuste. Nessas condições experimentais, obteve-se 94,82% para o rendimento máximo no delineamento, apresentando um maior destaque nos pontos axiais.

Palavras-chave: rendimento mássico, delineamento, ultrassom, energia renovável.

1. INTRODUÇÃO

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo tem sido a principal fonte de energia mundial. Entretanto, a Agência Internacional de Energia (IEA) estima que as reservas de petróleo estão em declínio, ainda que as reservas comprovadas até ao momento sejam suficientes para mais 30 ou 40 anos,

mantendo-se os mesmos níveis de consumo atuais. Além disso, como as reservas de petróleo estão geograficamente mal distribuídas no planeta, nações importadoras tornam-se dependentes dos países da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), o que gera vulnerabilidade e insegurança [RIBEIRO e REAL, 2006].

O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres de ácidos graxos provenientes de óleos

vegetais, gordura animal ou óleos residuais, ausente de enxofre e compostos aromáticos e a sua utilização pode reduzir significativamente a emissão de poluentes, sendo um substituto viável ao diesel de petrolífero [CHAVALPARIT, 2009]. Portanto, essa fonte de energia possui ação qualitativa e quantitativa na diminuição do efeito estufa e chuva ácida [DAROCH et al., 2013]. É importante ressaltar que por ser miscível ao diesel petrolífero, o biodiesel pode ser utilizado na forma de misturas (blendas) associado ao diesel de petróleo sem qualquer comprometimento do desempenho do motor [VERÁS et al., 2010].

Para estimular a produção de biodiesel no país, o congresso brasileiro transformou a medida provisória Nº 214/04 na lei nº. 11.097, criando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O programa previa a utilização parcial de 2% de biodiesel no diesel fóssil até 2007 e a obrigatoriedade de uso nesta concentração para todo o diesel comercializado no país, a partir de 2008. Este percentual aumentou para 5% em 2013, chegando a 7% em 2014 [OSAKI e BATALHA, 2011].

Oliveira et al., (2008) indica a produção de biodiesel como uma das saídas sustentáveis para o contestante aumento da necessidade de combustíveis, sendo este produzido principalmente por transformações químicas

inseridas na biomassa produzida principalmente por espécies vegetais, na qual o amendoim é uma das mais promissoras pelo fato que apresenta altos índices de ácidos graxos. Cerca de 40 a 50% da composição das sementes do amendoim são compostas de óleo [OLIVEIRA et al., 2013].

Segundo Silva et al., (2010) no amendoim, os ácidos oléico e linoléico são os ácidos graxos constituintes do óleo em maior proporção, seguidos do palmítico, esteárico e beênico. Outros ácidos são encontrados em proporções reduzidas. Os ácidos oléico e linoléico representam em torno de 80% do total de ácidos graxos presentes no óleo, logo são os principais determinantes da sua qualidade.

A otimização de fatores relacionados à síntese de biodiesel contribui para esse fortalecimento da cadeia produtiva, atuando em duas vertentes: no aumento de rendimento de biodiesel (produtividade), maximizando a eficiência do processo de produção; na redução de custos de produção, aumentando a viabilidade econômica da atividade produtiva do biodiesel. Vários trabalhos recentes estão sendo desenvolvidos na área de otimização das condições racionais de produção, utilizando planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta com o intuito de determinar as condições favoráveis de operação, objetivando uma maior

conversão de ésteres de forma a favorecer uma elevada taxa em rendimento mássico da reação [KIRROLIA et al., 2014; ABDULLA e RAVINDRA, 2015; RESHAD et al., 2015]. Assim, o trabalho propõe à otimização do processo produtivo do biodiesel proveniente de uma espécie oleaginosa adaptada as condições do semiárido, amendoim, via rota etílica, utilizando delineamento fatorial.

2. METODOLOGIA

2.2. Otimização da síntese do biodiesel

O processo de otimização foi realizado a partir de um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 com três variáveis independentes: teor de catalizador, tempo de reação e razão álcool/óleo. As variáveis temperatura e velocidade de agitação foram constantes.

2.3. Delineamento composto central rotacional

Foi utilizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 com 8 pontos fatoriais (+1 e -1), 6 pontos axiais (+ $\sqrt{2}$ e - $\sqrt{2}$), para estimar o erro experimental foram utilizados 5 pontos centrais (0), totalizando 19 experimentos. As variáveis independentes selecionadas foram: teor de catalizador, tempo de reação e razão álcool/óleo. As variáveis temperatura (40 °C)

e velocidade de agitação (indeterminada) foram constantes. A matriz experimental serviu para direcionar as escolhas dos níveis e variáveis utilizados no segundo planejamento (Tabela 1).

Tabela 1: Níveis da matriz experimental do delineamento composto central rotacional

Variáveis	Níveis				
	- $\sqrt{2}$	-1	0	+1	+ $\sqrt{2}$
CATALISADOR (%)	0,65	0,75	1	1,25	1,35
TEMPO DE REAÇÃO (min)	47,7	60	90	120	132,3
RAZÃO ÁLCOOL/ÓLEO	15:18:1	16:1	18:1	20:1	20,8:1

Os níveis da matriz experimental foram utilizados para montar o delineamento composto central rotacional axial (Tabela 2):

Tabela 2: Matriz do delineamento composto central rotacional.

Ensaio	Catalisador	Tempo de reação	Razão álcool/óleo
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	+ $\sqrt{2}$	0	0
15	- $\sqrt{2}$	0	0
16	0	+ $\sqrt{2}$	0
17	0	- $\sqrt{2}$	0
18	0	0	+ $\sqrt{2}$
19	0	0	- $\sqrt{2}$

2.4. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para verificar as significâncias das variáveis independentes do sistema. Posteriormente, através do teste F a 5 % de probabilidade, foi avaliada a significância dos coeficientes de regressão, obtendo-se um modelo matemático, estatisticamente válido. Através do modelo matemático, foi plotado o gráfico de superfície de resposta para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável. Para as análises estatísticas foi utilizada como ferramenta o software STATISTICA 9.0.

2.5. Síntese do biodiesel

Através de uma prensa hidráulica de 15 toneladas, o óleo foi extraído mecanicamente. A síntese do biodiesel foi realizada em um sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de banho de ultrassom com aquecimento e tempo controlado. Foram utilizadas cotas de 50 ml de óleo, etanol a 99%, hidróxido de potássio como catalizador, temperatura de 40 °C, tempo de reação cronometrado pela máquina ultrassônica.

Passado o tempo de repouso de 24 horas, iniciou-se a lavagem do biodiesel com água destilada a aproximadamente 80 °C e um pH de 6.5, que objetiva-se a retirada dos resíduos de glicerina, álcool e catalisador presentes nas amostras. Após o processo de

lavagem o biodiesel foi levado à estufa de circulação de ar forçada a 105 °C por 2 horas para eliminação do excesso de água.

Sucessivamente, o biodiesel foi resfriado em um dessecador com sílica, durante 30 minutos para eliminação de resíduos de álcool e água restante presentes na amostra. Após a dessecagem, a massa do biodiesel sintetizado foi quantificada em balança analítica e posteriormente envasada e rotulada.

2.7. Cálculo do rendimento mássico

O rendimento mássico (R) foi expresso na equação seguinte, a qual baseia-se na razão entre a massa do biodiesel transesterificado (M_b), dividido pela massa do óleo do grão (M_g):

$$R (\%) = \frac{M_b}{M_g} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R: Rendimento mássico do biodiesel (%).

M_b : Massa do biodiesel transesterificado (g).

M_g : Massa do óleo (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 , com 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais, foi elaborado para estimar o erro experimental, utilizando 5 pontos centrais, totalizando 19 experimentos. As variáveis independentes selecionadas foram:

teor de catalizador, tempo de reação e razão álcool/óleo. As variáveis temperatura (40 °C) e velocidade de agitação (indeterminada) foram constantes. O processo de transesterificação foi conduzido de acordo com a (Tabela 3).

Tabela 3: Matriz de delineamento com os resultados em rendimento mássico para o biodiesel de amendoim.

Ensaio	Catalisador (%)	Tempo de reação (min)	Razão álcool/óleo	Rendimento (%)
1	+	+	+	88,66
2	+	+	-	82,09
3	+	-	+	89,48
4	+	-	-	86,38
5	-	+	+	93,64
6	-	+	-	93,95
7	-	-	+	88,17
8	-	-	-	92,93
9	0	0	0	87,42
10	0	0	0	91,23
11	0	0	0	89,70
12	0	0	0	90,84
13	0	0	0	80,91
14	+√2	0	0	89,01
15	-√2	0	0	94,82
16	0	+√2	0	86,70
17	0	-√2	0	91,00
18	0	0	+√2	94,23
19	0	0	-√2	93,29

Os valores de rendimento mássico foram obtidos por meio da equação (1), com os mesmos, possibilitou-se a observação da inexistência de valores discrepantes *outliers*. O maior valor de rendimento foi obtido no ensaio 15, o experimento 18 obteve rendimento próximo do maior valor, seguidos pelos experimentos 5 e 6. Os rendimentos mais elevados foram observados nos ensaios correspondentes aos pontos axiais,

evidenciando a importância destes, no sucesso do delineamento para síntese de biodiesel de amendoim.

Com base nos resultados de rendimento mássico (Tabela 3), avaliou-se o efeito das variáveis independentes (Teor de catalizador, Tempo de reação e Razão álcool/óleo), por meio da análise estatística do teste t-student. Segundo Costa *et al.*, (2015) o teste de Student é um teste de hipóteses, para que os cálculos dos efeitos sejam significativos matematicamente a 95% de probabilidade, necessita-se de um valor p calculado, sendo menor que o valor tabelado em módulo.

Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel de amendoim (Tabela 4).

Tabela 4: Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel de amendoim.

Fatores	Coef.	Erro padrão	$t_{cal} (t)$	Valor p	- 95 % de Conf.	+ 95 % de Conf.
Médias	88,71	1,47	60,04	0,000	85,37	92,06
Efeitos Principais						
Catalisador (%)	-5,04	2,00	-2,52	0,032	-9,57	-0,52
Tempo (min)	-0,78	2,00	-0,39	0,704	-5,30	3,74
Razão	0,98	2,00	0,49	0,633	-3,53	5,51
1by2	-2,90	2,45	-1,18	0,266	-8,44	2,64
1by3	3,68	2,45	1,50	0,166	-1,85	9,22
2by3	1,98	2,45	0,80	0,439	-3,56	7,52

Os cálculos dos efeitos (Tabela 4) possibilitam avaliar os efeitos das variáveis independentes e suas respectivas interações.

Observa-se que apenas a variável Catalisador foi significativa a 95% de probabilidade.

O diagrama de Pareto (Figura 1) corrobora com os cálculos dos efeitos (Tabela 4), a figura mostra o efeito do componente linear da variável independente (Catalisador) em função do rendimento mássico no biodiesel de mamona a 95% de probabilidade.

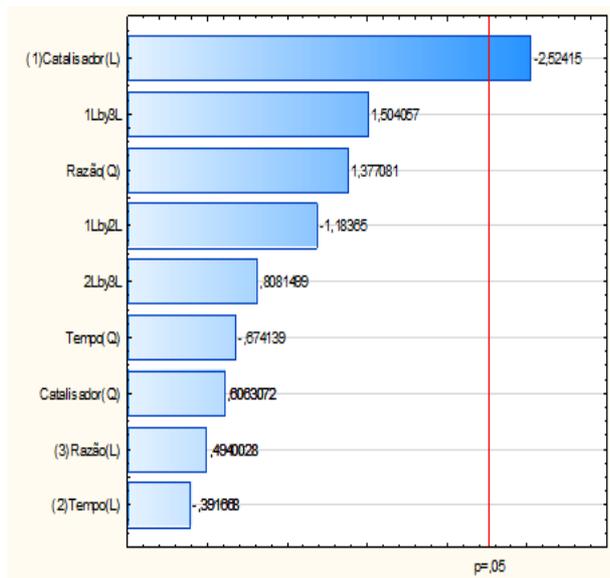


Figura 1: Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de amendoim.

Os coeficientes de regressão descritos na Tabela 5 possibilitaram a construção do modelo matemático que represente o comportamento experimental das variáveis avaliadas.

Tabela 5: Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações.

Fatores	Coef.	Erro padrão	t _{cal} (9)	Valor p	-95% de Conf.	+95% de Conf.
Média	88,71	1,47	60,04	0,000	85,37	92,06
Catalisador (%)	-2,52	1,00	-2,52	0,032	-4,78	-0,26
Tempo (min)	-0,39	1,00	-0,39	0,704	-2,65	1,87
Razão	0,49	1,00	0,49	0,63	-1,76	2,75
1by2	-1,45	1,22	-1,18	0,266	-4,22	1,32
1by3	1,84	1,22	1,50	0,166	-0,92	4,61
2by3	0,99	1,22	0,80	0,439	-1,78	3,76

O modelo matemático (2) foi construído utilizando apenas as variáveis significativas a 95% de probabilidade; sua validação foi realizada utilizando análise de variância (ANOVA).

$$Y = -2,52C + 88,71 \quad (2)$$

Onde:

Y = Rendimento mássico (%).

C = Catalisador (g).

Objetivando-se validar o modelo construído, os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (Tabela 6).

Tabela 6: Análise de Variância (ANOVA).

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{cal}	P
Catalisador (%)	76,49	1	76,49	6,37	0,03
Tempo (min)	1,84	1	1,84	0,15	0,70
Razão	2,92	1	2,92	0,24	0,63
1by2	16,82	1	16,82	1,40	0,26
1by3	27,15	1	27,15	2,26	0,16
2by3	7,84	1	7,84	0,65	0,43
Falta de ajuste	36,05	5	7,21	0,40	0,82
Erro puro	71,99	4			
Soma total	273,31	18			

O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi 0,6047, assim sendo,

o modelo explica 60,47% da variação no rendimento mássico do biodiesel de amendoim. . *Neto et al.*, (2015) relatam que o coeficiente de determinação indica a proporção da variabilidade de um conjunto de dados responsável pelo modelo estatístico. Observa-se falta de ajuste do modelo (Figura 2).

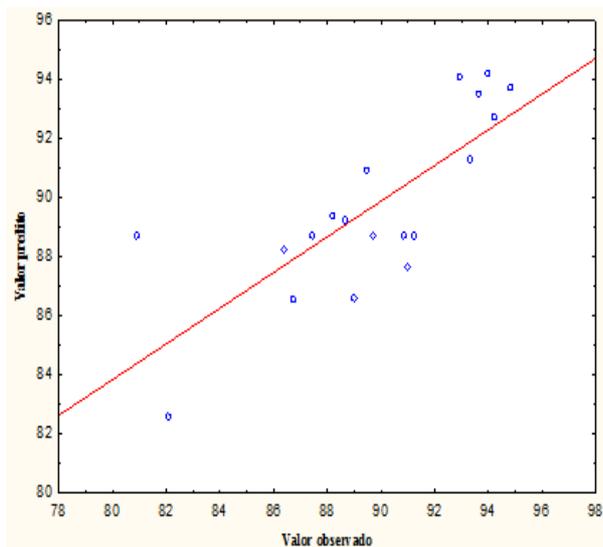


Figura 2: Valores preditos vs Valores observados.

4. CONCLUSÕES

O sistema de ultrassom é viável para síntese de biodiesel de amendoim. O tempo de reação não foi significativo por meio do teste t-student a 95% de probabilidade, desse modo, possibilita utilizar baixos tempos de reação sem afetar o rendimento do biodiesel, ocasionando redução de gasto de energia e custo de produção.

No experimento 15, observa-se o maior valor de rendimento mássico, com uma

porcentagem de 94,82%, seguido do experimento 18 que apresentou 94,23%, exibido na matriz do delineamento para o óleo de amendoim, evidenciando a importância dos pontos axiais nesses ensaios que apresentaram resultados mais significativos que os demais pontos.

De acordo com o cálculo dos efeitos e o diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de amendoim apenas a variável Catalisador foi significativa a 95% de probabilidade. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o modelo foi de 60,47%, mostrando uma falta de ajuste do modelo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLA, R.; RAVINDRA, P. *Process optimization for biodiesel production from crude Jatropha curcas oil with immobilized lipase using response surface methodology*. Journal of Applied Science and Agriculture, v. 10, n. 3, p. 17-20, 2015.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. *Optimizing Electrocoagulation Process For The Treatment Of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Methodology*. Journal of Environmental Sciences. v. 21, p. 307-377, 2009.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

COSTA, R. P.; KHALIL, T. C.; SANTOS, A. P.; ANDRADE, D. F. D.; D'AVILA, L. A. *Determination of biodiesel content in diesel using the colorimetric assay for hydroxamic acid*. Química Nova, v. 38, n. 4, p. 563-569, 2015.

DAROCH, M.; GENG, S.; WANG, G. *Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks*. Applied Energy, v. 102, n. 1, p. 1371-1381, 2013.

KIRROLIA, A.; BISHNOI, N. R.; SINGH, R. *Response surface methodology as a decision-making tool for optimization of culture conditions of green microalgae Chlorella spp. for biodiesel production*. Annals of Microbiology, v. 64, n. 3, p. 1133-1147, 2014.

MDA - Ministério do desenvolvimento Agrário. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)**, 2015. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/safbiodiesel/legisla%C3%A7%C3%A3o>> Acesso em: 13 jun. 2016.

NETO, M. M.; JUNIOR, E. F. C.; ROMANO, S. M. V.; MORALES, V.; JUNIOR, O. E. G. *Análise de redes para prospecção de indicadores da produção de biodiesel no brasil*. Energia na Agricultura, v. 29, n. 4, p. 306-316, 2015.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. *Biodiesel: Possibilidades e Desafios*. Redes, v. 1, p. 497, 2013. OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. *Biodiesel: possibilidades e desafio*. Química nova na escola, São Paulo, n. 28, p. 3-8, 2008.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. *Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio*. Organizações Rurais & Agroindustriais, v. 13, n. 2, 2011.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P. G.; VAIBHAV, V. *Extraction of oil from rubber seeds for biodiesel application: Optimization of parameters*. Fuel, v. 150, p. 636-644, 2015.

RIBEIRO, S. K.; REAL, M. V. *Novos Combustíveis*, Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006.

SILVA, C. R.C.; VASCONCELOS, F. M. T.; MELO, R. M. C. A.; NUNES, L. L.; FREIRE, R. M. M.; FILHO, P. A. M.; SANTOS, R. C. *Seleção de genótipos de amendoim para produção de óleo e proteína*, João Pessoa, PB, 2010. In: IV Congresso Brasileiro de

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 2010, João Pessoa, PB, Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 1768-1771.

VERAS, G.; GOMES, A. DE A.; SILVA, A. C. DA; BRITO, A. L. B. DE.; ALMEIDA, P. B. A. DE.; MEDEIROS, E. P. de *Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques*. Talanta, n. 83, p. 565-568, 2010.

