

# OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO BIODIESEL DE ÁCIDOS GRAXOS DE BAIXA QUALIDADE UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL E CATALISADOR $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Adriano Lima da Silva<sup>1</sup>

Joelda Dantas<sup>2</sup>

Ana Flávia Felix Farias<sup>3</sup>

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa<sup>4</sup>

## RESUMO

Para otimizar as variáveis que influenciam o processo, um planejamento fatorial permite que se obtenha mais informações com um número menor de experimentos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência das variáveis: tempo, quantidade de catalisador e razão molar, utilizando o catalisador cerâmico Ni-Zn na esterificação de óleo residual e sebo bovino, por meio de um planejamento fatorial  $2^3$ . Pelos resultados, o catalisador Ni-Zn se mostrou ativo em todas as reações promovendo conversões em biodiesel que variou de 75 a 96%, ficou comprovado que o planejamento experimental permitiu estudar a influência das variáveis na reação de esterificação que de acordo com a magnitude do efeito, a razão álcool/óleo na esterificação do óleo de fritura, seguida de interações secundárias entre as variáveis de entrada na esterificação do sebo bovino, foram as que mais afetaram os valores de resposta (a conversão em ésteres) do estudo estatístico com um grau de significância de 90%.

**Palavras-chave:** Planejamento fatorial, biodiesel, ácidos graxos, catalisador.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis tem recebido considerável atenção em todos os países, principalmente no Brasil devido à sua grande biodiversidade. O biodiesel, que é constituído por ésteres de ácidos graxos é um combustível considerado limpo, orgânico e renovável. É assim considerado por ser produzido através de fontes vegetais ou gordura animal, misturado com o metanol ou etanol, na presença de um catalisador (PARENTE 2004; SILVA *et al.*, 2017).

Várias espécies de oleaginosas, tais como macaúba, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras, possuem grande destaque na

<sup>1</sup>Mestre, Doutorando do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFCG; [adrianolimadasilva@hotmail.com](mailto:adrianolimadasilva@hotmail.com);

<sup>2</sup>Doutora, Pesquisadora PNPd/CAPES – UFPB; [joeldadantas@yahoo.com.br](mailto:joeldadantas@yahoo.com.br);

<sup>3</sup>Doutora, Pesquisadora PNPd/CAPES – UFCG; [anafffr@hotmail.com](mailto:anafffr@hotmail.com);

<sup>4</sup>Doutora, Professora, Titular UAEMa-UFCG, Orientadora; [ana.costa@ufcg.edu.br](mailto:ana.costa@ufcg.edu.br);

produção de biodiesel. Outra matéria-prima potencial para produção de biodiesel no país consiste os óleos/gorduras residuais e gordura animal, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial (MAYRINCK *et al.*, 2014). O sebo é um material residual de matadouros cujo principal destino é a indústria de sabão, mas quando este mercado está sobrecarregado, as gorduras são geralmente incineradas ou dispostas em aterro sanitário, que em ambos os casos, há um potente impacto ambiental poluente. Neste contexto, o uso de sebo bovino para produção de biodiesel no sul do Brasil ganhou especial interesse, pois permite o uso de materiais rejeitados de matadouros de gado. Assim, o uso integrado de resíduos industriais gerados em matadouros na produção de biodiesel pode evitar ou minimizar os impactos ambientais causados pela acumulação destes resíduos, permitindo novas alternativas de aplicações (SILVA *et al.*, 2015).

A produção de biodiesel utilizando o processo catalítico homogêneos, são usados catalisadores básicos (hidróxidos e alcóxidos) e catalisadores ácidos (ácidos inorgânicos). Na catálise homogênea, o catalisador encontra-se dissolvido no meio reacional, entretanto após síntese deve ser removido, e nesse processo de remoção através da lavagem do biodiesel é gerado um agente de poluição do meio ambiente, não sendo possível ser reutilizado. Contudo, no processo catalítico heterogêneos envolvendo catalisadores sólidos no meio reacional, o tipo ferritas magnéticas tem atraído atenção dos pesquisadores no âmbito atual, devido as suas propriedades e novas aplicações tecnológicas, especialmente quando o tamanho de partícula se aproxima da nanoescala, o que permite o controle de propriedades como característica magnética e anisotropia, além do que após síntese é possível ser removido e consequentemente reutilizado (SILVA *et al.*, 2019).

Durante o processo de produção do biodiesel por esterificação que é uma reação reversível e, portanto, convém utilizar excesso de álcool, para aumentar o rendimento mássico da reação, evitando que ocorra a formação de subprodutos que venham a prejudicar a qualidade do combustível produzido. Além da razão molar álcool/óleo, a reação é influenciada pelo tipo de álcool, tipo de catalisador, teor de catalisador, temperatura de reação, pressão, tempo de reação e pureza de reagentes. A otimização desses fatores é importante durante o processo de produção, a fim de maximizar o rendimento de biodiesel, minimizando os custos operacionais de produção. Estudos reportam o processo de otimização, aliado ao planejamento experimental utilizando metodologia de superfície de resposta com finalidade de determinar as condições

favoráveis de operação, visando uma maior conversão de ésteres de forma a favorecer uma elevada taxa em rendimento mássico da reação (PAULA *et al.*, 2017).

Nos processos de produção industrial existem vários fatores e níveis de regulagens, que influenciam as características de qualidade dos produtos e um problema comum encontrado pelas empresas ao realizar experimentos, é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito desses fatores com diferentes níveis de regulagens. Neste caso, observa-se que o número de testes requeridos para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta. Isso torna os experimentos industriais inviáveis nas empresas, porque os custos e o tempo de execução são elevados (SHINGO, 1996). No entanto, experimentos industriais são realizados, buscando resolver os problemas críticos de produto ou processos de fabricação, com o intuito de reduzir o número de produtos com defeitos fabricados e responder a uma série de questões relacionadas aos níveis e parâmetros que influenciam o desempenho do produto final. E de acordo com NASCIMENTO *et al.*, 2009; DA SILVA e NETO, 2013, a solução desses problemas podem ser alcançada com mais facilidade quando os experimentos são planejados e as respostas analisadas com métodos ou técnicas estatísticas.

Nesse sentido, o modelo matemático proposto no presente estudo, leva em consideração a disponibilidade de matéria-prima oriunda de resíduos de elevada acidez, como o óleo residual de fritura e o sebo bovino; a utilização de um nanocatalisador magnético, que por sua vez apresenta vantagem como a fácil separação do meio reacional a partir de um ímã; e a produção de biodiesel, que é uma excelente alternativa ao combustível fóssil, pois é biodegradável por ser proveniente da biomassa, reduz consideravelmente as emissões dos gases de efeito estufa e que encontra-se em estágio avançado de produção a nível mundial (DANTAS, 2017)

Desta maneira, este trabalho teve como objetivo a otimização do processo de produção de biodiesel metílico a partir de ácidos graxos de baixa qualidade, por meio de um planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta, utilizando o nanocatalisador magnético Ni-Zn, e avaliando as variáveis: a razão molar óleo/álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação. Com isto, espera-se contribuir com iniciativas para mitigação de danos ambientais e para discussões voltadas ao avanço do uso de biodiesel utilizando matérias-primas mais sustentáveis.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Para a síntese do catalisador cerâmico  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foram utilizados os reagentes químicos: nitrato de níquel hexa-hidratado -  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99%), nitrato de zinco hexa-hidratado -  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98%), nitrato de ferro III nonohidratado -  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99%) e Ureia -  $CO(NH_2)_2$  (98%). Nos testes catalíticos foram utilizados álcool metílico (99,8%), álcool etílico (99,5%), óleo de fritura residual, proveniente de um seguimento comercial local e sebo bovino oriundo de um matadouro da cidade de Natuba na Paraíba.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Síntese do Catalisador Cerâmico $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

A síntese do catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foi realizada pelo método químico da reação de combustão, com o diferencial da escala piloto de produção. Na síntese os nitratos metálicos foram utilizados como reagentes oxidantes e ureia como combustível e agente redutor. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN, 1981), de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox (nitratos metálicos + combustível) foi submetida ao aquecimento direto em reatores cônicos projetados para síntese de combustão em escala piloto (COSTA E KIMINAMI, 2012).

O produto obtido da combustão foi posteriormente desaglomerado com auxílio de almofariz e passados em peneira com malha ABNT 325 mesh (44  $\mu m$ ), em seguida encaminhados para as devidas caracterizações por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação  $Cu-K\alpha$ ), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160 e análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

### 2.2.2 Planejamento Fatorial para Produção de Biodiesel

A fim de se avaliar as variáveis que influenciam no processo de produção de biodiesel de óleo residual e de sebo bovino, foi utilizado o planejamento fatorial, em que as variáveis independentes adotadas foram: Porcentagem de catalisador, a razão molar álcool: óleo e tempo reacional, e como variável de resposta o teor dos ésteres metílicos/etílicos, assim como descrito na Tabela 1. A matriz do planejamento experimental foi o fatorial  $2^3$  com o ponto central em triplicata, resultando em 11 experimentos.

**Tabela 1** – Variáveis independentes para o planejamento experimental.

| Variáveis independentes | -1   | 0    | +1   |
|-------------------------|------|------|------|
| Catalisador (%)         | 1    | 2    | 3    |
| Razão óleo/álcool       | 1/16 | 1/12 | 1/10 |
| Tempo (min)             | 30   | 60   | 90   |

A ordem dos experimentos de acordo com o planejamento experimental escolhido está ilustrada na Tabela 2.

**Tabela 2** – Ordem de experimentos de acordo com o planejamento experimental.

| Exp. | Catalisador (%) | Razão óleo/álcool | Tempo (min) |
|------|-----------------|-------------------|-------------|
| 1    | (-)1            | (-)1/16           | (-)30       |
| 2    | (+)3            | (-)1/16           | (-)30       |
| 3    | (-)1            | (+)1/10           | (-)30       |
| 4    | (+)3            | (+)1/10           | (-)30       |
| 5    | (-)1            | (-)1/16           | (+)90       |
| 6    | (+)3            | (-)1/16           | (+)90       |
| 7    | (-)1            | (+)1/10           | (+)90       |
| 8    | (+)3            | (+)1/10           | (+)90       |
| 9    | (0)2            | (0)1/12           | (0)60       |
| 10   | (0)2            | (0)1/12           | (0)60       |
| 11   | (0)2            | (0)1/12           | (0)60       |

Os resultados foram apresentados e analisados por meio de curvas de Pareto e superfície de respostas, que são úteis para avaliar as interações entre esses tipos de

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

processos reacionais. Os resultados obtidos foram analisados através do programa computacional *Statistic* v.7.0.

### 2.2.3 Testes Catalíticos

Os testes foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento do sistema foi promovido por uma placa com agitação magnética.

O óleo de fritura foi previamente filtrado em papel filtro (f15,00±0,15 cm), o sebo bovino foi aquecido a 120°C em um *becker* de 100 mL em uma placa de aquecimento para obter essa gordura animal no estado líquido, e assim ser filtrado usando um algodão comercial no funil a fim de separar materiais em suspensão. Em seguida aos tratamentos, o óleo residual e a gordura bovina foram utilizados em processo reacional para obtenção do biodiesel.

Os percentuais de biodiesel convertidos foram quantificados utilizando um cromatográfico a gás (Varian, 450c) com detector de ionização de chamas e coluna capilar de fase estacionária (Varian, Ultimetel 'Select Biodiesel Glycerides + RG' (15 m x 0,32 mm x 0,45 m). A temperatura inicial para a injeção foi de 100 °C, a do forno foi de 180 °C e o detector operou a 380 °C. O índice de acidez das matérias-primas foram verificados com base no método oficial da AOCS (Cd 3d-63) (Firestone, 1999).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do Catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Durante a síntese do catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foram avaliados parâmetros como o tempo de reação, temperatura máxima de reação e cor da chama de combustão. As sínteses foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade do sistema estudado. Esses parâmetros se encontram reportados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Parâmetros determinados durante as sínteses por reação de combustão.

| Catalisador                      | $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ |
|----------------------------------|---------------------------|
| Cor da chama                     | Amarela                   |
| Temperatura de chama máxima (°C) | 690,3 ± 53,41             |
| Tempo total de reação (min)      | 43,00 ± 6,56              |

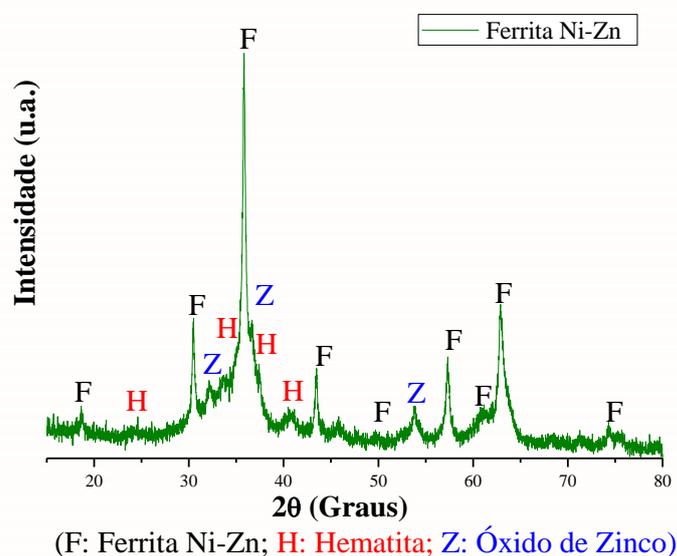
(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

Os parâmetros medidos e observados caracterizam a síntese por reação de combustão como sendo um excelente método na obtenção do nanocatalisador magnético em estudo, principalmente devido à simplicidade operacional do método, pouco tempo para obter o produto final, bem como devido às temperaturas alcançadas que não excederam os 1000 °C, representando assim uma temperatura relativamente baixa, quando comparada às praticadas na utilização do método convencional de obtenção industrial desse tipo de material.

As características cristalinas da amostra de ferrita Ni-Zn obtida o difração de raios X estão ilustradas na Figura 1.



**Figura 1:** Difratogramas de raios X para a ferrita Ni-Zn.

Foi possível observar a partir do difratograma (Fig. 1) a formação da fase do espinélio inverso  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  como fase majoritária de acordo com a ficha padrão JCPDF 52-0278, grupo espacial Fd3m, além de fases secundárias de ZnO, identificado mediante a ficha padrão JCPDF 36-1451 e também a fase hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  identificada pela ficha padrão JCPDF 40-1139.

As fases secundárias formadas podem ser consequência da temperatura de chama de combustão (690,3 °C) que pode não ter sido suficientes para formação de um produto monofásico ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Características essas que corroboram com os dados reportados por SILVA *et al.*, 2017 e SILVA *et al.*, 2019.

Na finalidade de assegurar a presença dos óxidos que compõem o sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  no produto final obtido por combustão, foi realizada a análise química de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). A análise dos dados foi realizada em função do prévio conhecimento dos valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol do catalisador magnético  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . Esses valores, bem como os valores experimentais determinados da análise semi-quantitativa dos óxidos constituídos do catalisador, estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Percentuais de óxidos presentes teóricos e determinados por fluorescência de raios X (EDX) para NiO, ZnO e  $Fe_2O_3$ .

| Óxidos    | $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ |
|-----------|---------------------------|
| NiO       | E – $16,574 \pm 0,126$    |
|           | T – 15,712                |
|           | D – 0,862                 |
| ZnO       | E – $15,280 \pm 0,158$    |
|           | T – 17,113                |
|           | D – -1,833                |
| $Fe_2O_3$ | E – $68,011 \pm 0,379$    |
|           | T – 67,175                |
|           | D – 0,836                 |

\*T – teórico, \*E – experimental e \*D – diferença do valor experimental em relação ao valor teórico.

De forma geral, frente aos resultados detectados e expressos na Tabela 4, verifica-se que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando o fato dos reagentes utilizados conterem 2% de impurezas. As pequenas variações se deve principalmente ao balanço de massa estequiométrico feito entre os teores de óxidos contidos no catalisador, isto como consequência do comportamento dos gases gerados durante as sínteses de combustão, então as quantidades como um todo são balanceadas para atingir um total de 100%.

### 3.2 Avaliação do Desempenho Catalítico do Sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

A atividade catalítica da ferrita Ni-Zn foi examinada na reação de esterificação de óleo de fritura e sebo bovino, utilizando parâmetros iniciais de síntese que foram escolhidos com base na literatura abordada, os quais reportam condições ótimas de conversões em biodiesel. Os valores de índice de acidez verificados para as matérias-primas estudadas foram de 5,38 mg NaOH/g para o sebo bovino e 14,80 mg NaOH/g

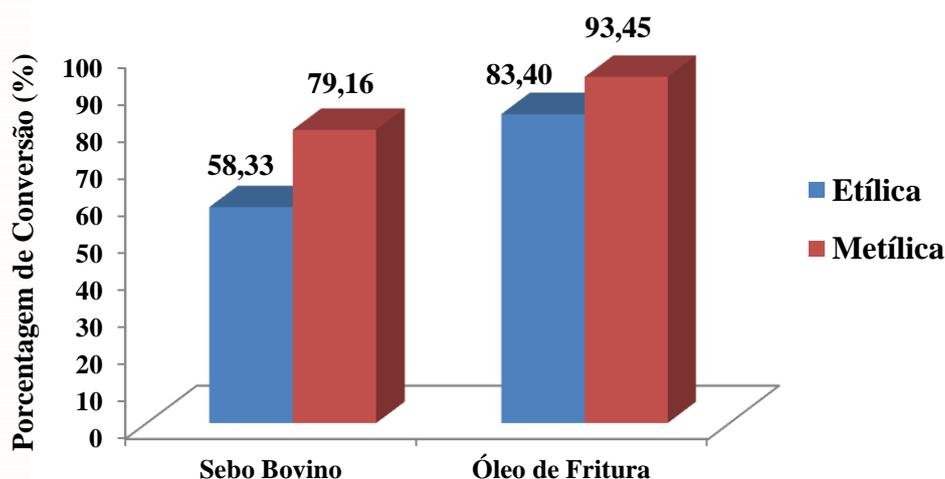
(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

para o óleo de fritura. Os parâmetros iniciais de síntese utilizados foram: temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12, na presença de 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora. Dentro destas escolhas utilizadas, o catalisador foi testado em presença do etanol e metanol, visando identificar a melhor rota alcoólica para posteriormente lançar o planejamento experimental.

O desempenho catalítico na produção de biodiesel utilizando o sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  como catalisador está ilustrado na Figura 2, onde verificou-se que a produção de biodiesel foi consideravelmente porcentagem de conversão em ésteres apreciável para os dois tipos de matérias-primas testadas, com um destaque maior quando utilizou-se o óleo residual de fritura e a rota alcoólica metflica, visto que esta promoveu um aumento de 14,29% em relação ao sebo bovino. Este fato pode ser justificado possivelmente pelo índice de acidez contido no óleo residual de fritura (14,80 mg NaOH/g), que favorece a reação de esterificação, pois há um pressuposto quanto a uma maior quantidade de ácidos graxos livres para reagir.



**Figura 2:** Porcentagem de produção de biodiesel com o catalisador Ni-Zn, frente às rotas etflica e metflica, utilizando sebo bovino e óleo de fritura.

Em segundo plano, pode-se atribuir esse maior destaque às conhecidas características de polaridade e de cadeia curtas inerentes ao álcool metflico, que favorecem elevadas conversões dos ácidos graxos em ésteres metflicos. Tal comportamento pode ser evidenciado na literatura especializada (SILVA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019). Com relação às reações envolvendo o sebo bovino, a maior conversão foi semelhantemente observada quando utilizada a rota alcoólica metflica, visto que esta apresentou um aumento de cerca de 20% de conversão em biodiesel.

### 3.3 Análise dos Resultados do Planejamento Experimental

Após realização de testes exploratórios da eficácia da rota alcoólica (Fig. 2), ficando comprovada a efetividade da rota metílica utilizando sebo bovino e óleo de fritura, o estudo estatístico utilizando a matriz de planejamento fatorial  $2^3$  descrito na Tabela 2, foi realizado visando avaliar os efeitos das variáveis sobre a conversão em ésteres na reação de esterificação metílica e definir as melhores condições reacionais para promover maiores valores de conversão na produção de biodiesel de óleo de fritura e sebo bovino. Os resultados dos teores de ésteres obtidos por cromatografia gasosa estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Resultado do planejamento experimental para o sebo bovino e óleo de fritura.

| Exp. | Quant. de catalisador (%) | Razão óleo/álcool | Tempo (min) | Óleo de Fritura Conversão (%) | Sebo Bovino Conversão (%) |
|------|---------------------------|-------------------|-------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1    | (-)1                      | (-)1/16           | (-)30       | 87,58                         | 75,00                     |
| 2    | (+)3                      | (-)1/16           | (-)30       | 95,22                         | 96,87                     |
| 3    | (-)1                      | (+)1/10           | (-)30       | 86,76                         | 95,62                     |
| 4    | (+)3                      | (+)1/10           | (-)30       | 76,93                         | 96,87                     |
| 5    | (-)1                      | (-)1/16           | (+)90       | 89,39                         | 98,12                     |
| 6    | (+)3                      | (-)1/16           | (+)90       | 95,04                         | 95,00                     |
| 7    | (-)1                      | (+)1/10           | (+)90       | 91,40                         | 94,37                     |
| 8    | (+)3                      | (+)1/10           | (+)90       | 86,07                         | 81,25                     |
| 9    | (0)2                      | (0)1/12           | (0)60       | 90,41                         | 83,33                     |
| 10   | (0)2                      | (0)1/12           | (0)60       | 94,27                         | 95,62                     |
| 11   | (0)2                      | (0)1/12           | (0)60       | 95,67                         | 95,62                     |

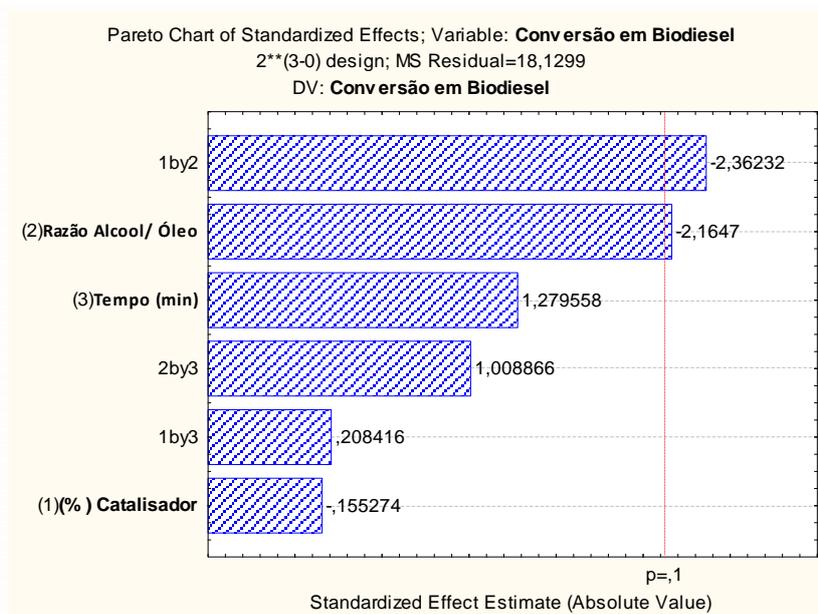
O planejamento experimental possibilitou verificar que as reações mais eficazes analogamente para as duas matérias primas estudadas com conversões entre 94 e 96%, foram os experimentos 2, 6, 10 e 11, em que os Exp. 10 e 11 foram realizados em condições de valores médios de quantidade de catalisador, tempo e razão molar óleo/álcool (ponto central do planejamento realizado em triplicata) e as quais indicam promover uma média de conversão em ésteres ( $95,3 \pm 0,5$  %) que estão de acordo com os valores obtidos nos exp. 2 e 6. Um indicativo de que as condições de temperatura (180 °C), tempo (1 h), razão molar: álcool: óleo (12:1), e 2% de catalisador em relação a massa do óleo, favorecem a maior porcentagem de esterificação das oleaginosas avaliadas.

Entretanto, no que diz respeito às reações do ponto central, cujas condições foram às mesmas, é possível observar uma discrepância de valores de conversão obtidos. Tal observação nos permite concluir que outros fatores alheios também podem influenciar na reação, por exemplo, a temperatura ambiente, que pode aumentar ou diminuir o tempo que o reator leva para atingir a temperatura da reação.

A reação que obteve menor conversão foi a do experimento 4 (conversão 76,93%) para o óleo de fritura e para o sebo bovino a do experimento 1 (conversão 75%), as quais o tempo reacional utilizado nesses experimentos foi o menor avaliado (30 min).

### 3.3.1 Biodiesel de óleo de fritura - Análise estatística das variáveis reacionais

As respostas do estudo estatístico realizado para a síntese de biodiesel de óleo de fritura foi avaliado a partir do gráfico de Pareto (Figura 3), o qual ilustra as variáveis independentes e suas respectivas interações.

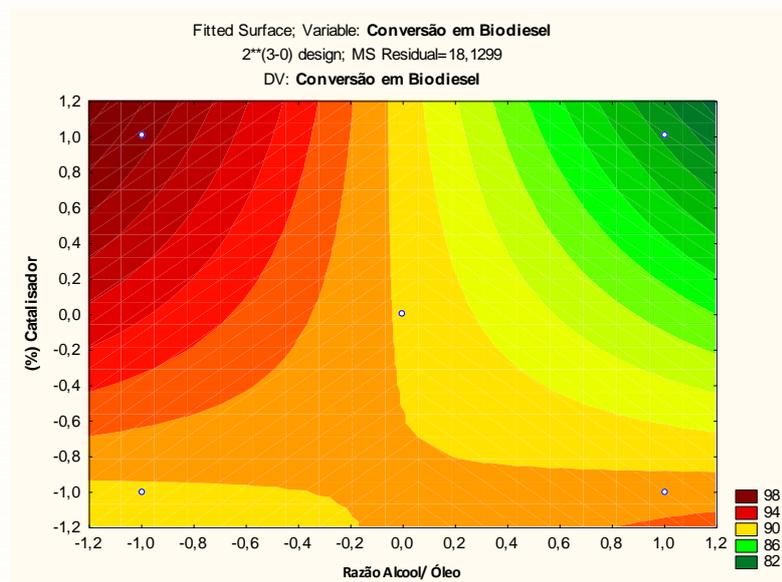


**Figura 3:** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial  $2^3$  para esterificação do óleo de fritura. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019.

Analisando o gráfico de Pareto (Fig. 3) podemos inferir que a maior proporção de álcool/óleo avaliada favorece a reação de esterificação mantendo a constante de equilíbrio inalterada em temperatura constante, já que esta variável independente negativa (-1), foi a única que foi estatisticamente significativa a um nível de confiança

de 90% (Gan *et al.*, 2010), contribuindo para formação do produto (biodiesel) com maiores conversões.

As variáveis não podem ser consideradas de maneira isolada e deve-se analisar a interação entre elas. Logo, os efeitos de interação dos fatores: % de catalisador vs tempo (1by3) e razão molar álcool: óleo vs tempo (2by3) foram menores do que os de suas variáveis principais no rendimento da esterificação, por isso foram desconsiderados nas análises estatísticas subsequentes. Contudo, a resposta estatística quanto às interações entre as variáveis (1by2), ou seja, porcentagem de catalisador e razão molar álcool: óleo indica um maior favorecimento da reação em direção a maiores conversões em ésteres, com grau de confiança superior a 90%. Essa interação fica em maior evidencia quando analisamos as curvas de superfície de respostas para a combinação entre essas variáveis (Fig. 4).

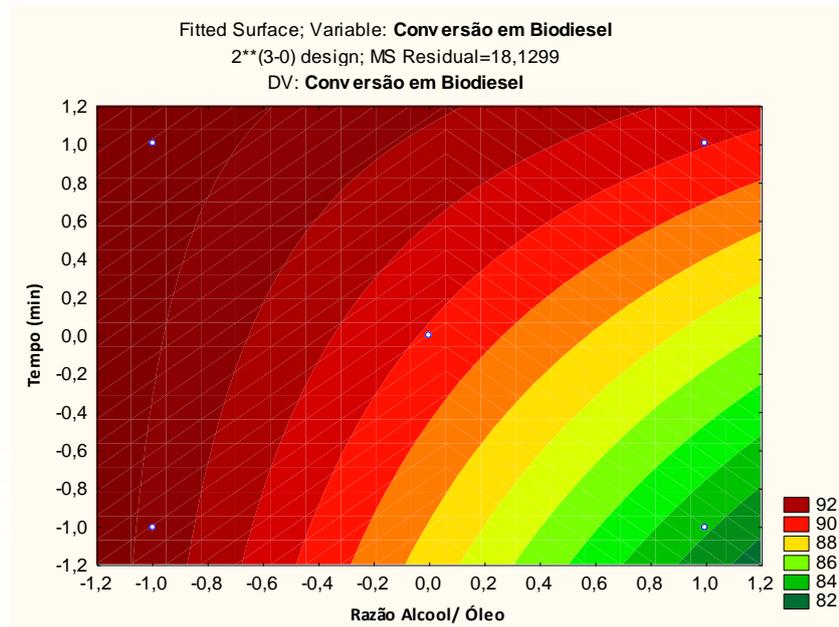


**Figura 4:** Curva de nível de resposta para a conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e razão álcool/óleo. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019.

A partir da análise da Figura 4, foi possível observar que para a menor proporção molar de álcool/óleo e maior porcentagem de catalisador, a conversão de biodiesel aumenta. Porém, esse comportamento inverte quando a maior porcentagem de catalisador é mantida e com o aumento da proporção molar de álcool/óleo, levando, portanto a uma redução dos valores de conversões em biodiesel. No entanto, o ponto central desse estudo indica a obtenção de conversões superiores a 90 %, estando de acordo com a análise dos dados realizada para a Tabela 5 e da Figura 3.

Na Figura 5, estão ilustradas as curvas de superfície de respostas para a combinação entre as variáveis independentes: razão molar álcool/óleo e tempo, onde é

possível observar que as maiores conversões foram obtidas quando utilizadas para as maiores proporções álcool/óleo (variável negativa -1) e os maiores tempos reacionais (variável positiva +1).



**Figura 5:** Curva de nível de resposta para a conversão do biodiesel em relação à razão álcool /óleo e tempo. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019.

De acordo com o planejamento experimental realizado para a esterificação do óleo de fritura, o modelo matemático linear que melhor representa os dados coletados e analisados ajustando os dados da Tabela 5 é dada pela Equação (1) abaixo:

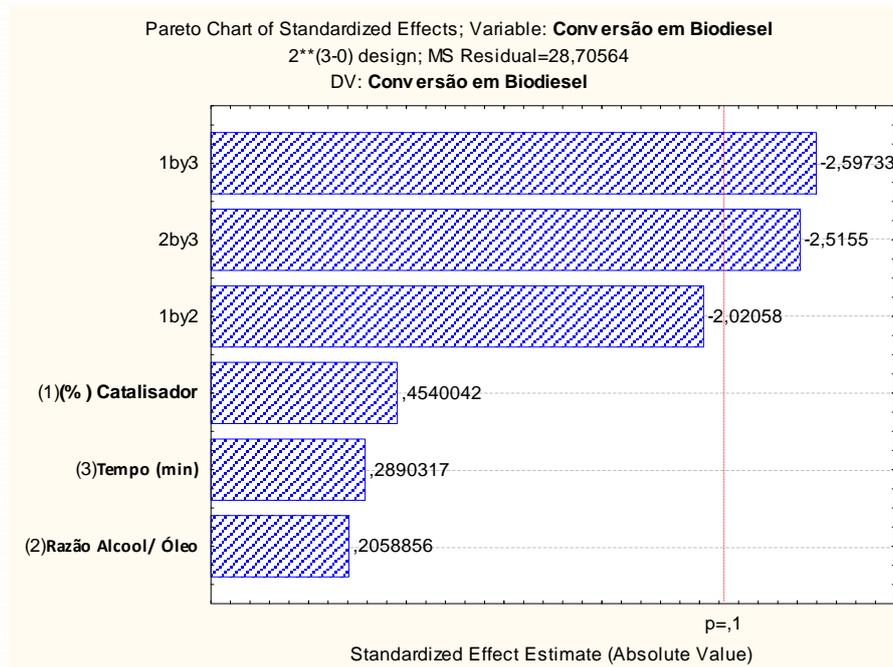
$$Z = 89,885454545455 - 2,3375 * x - 3,25875 * y - 5,5625 * x * y + 3,1375 * 0 * x + 1,51875 * 0 * y + 0, \quad (1)$$

Na região investigada, a superfície de resposta é descrita satisfatoriamente pela Eq. (1), que define o plano representado em perspectiva nas Fig. 4 e 5.

### 3.3.2 Biodiesel de sebo bovino - Análise estatística das variáveis reacionais

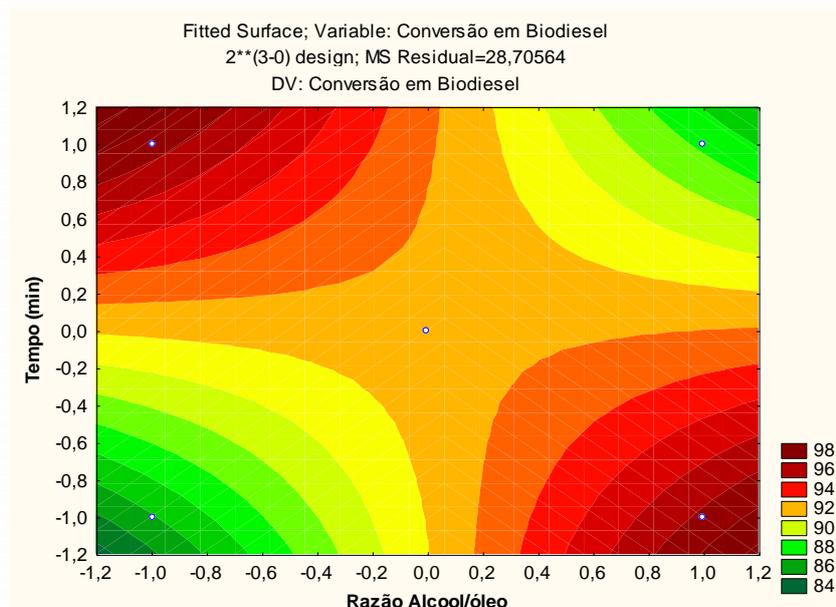
O efeito das variáveis experimentais na produção de biodiesel a partir do sebo bovino foi avaliado a partir do gráfico de Pareto (Fig. 6). Neste caso podemos observar estatisticamente que nenhuma das três variáveis independentes apresentou significância a um nível de confiabilidade de 90%, e embora a interação entre as variáveis (1by2) tenha apresentado significância próxima aos 90 %, às interações entre as variáveis: quantidade de catalisador e tempo reacional (1by3) e razão molar álcool/óleo e tempo reacional (2by3) promoveram maior efetividade na atividade catalítica, apresentando

uma significância superior à confiabilidade de 90 % no processo de produção de biodiesel a partir do sebo bovino.



**Figura 6:** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial  $2^3$  para esterificação do sebo bovino. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019.

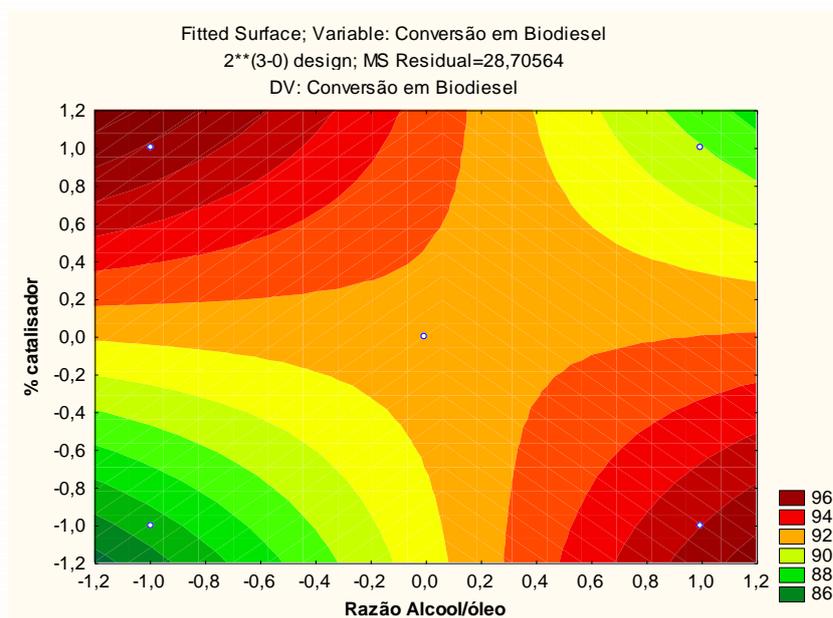
Os efeitos das interações entre as variáveis independentes: % de catalisador, razão óleo/álcool e tempo, são melhores observadas através das curvas de superfície de respostas (Fig. 7 e 8). Estão ilustradas na Figura 7, as possíveis combinações entre as variáveis: razão molar álcool/óleo e o tempo (min).



**Figura 7 –** Curva de nível de resposta para a conversão do biodiesel em relação à razão óleo/álcool e tempo. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019.

De acordo com as curvas de superfície de respostas de interação (Fig. 7), as maiores conversões em biodiesel de sebo bovino foram obtidas quando utilizados na esterificação as variáveis razão óleo/álcool vs tempo de forma inversa, ou seja, quando utilizado a maior razão óleo/álcool (variável negativa -1) e o maior tempo reacional (variável positiva +1). E quando essas variáveis são invertidas, ou seja, variável positiva +1 (menor razão óleo/álcool) com a variável negativa -1 (menor tempo) foi possível obter conversões superiores a média de 95 %.

A Figura 8 ilustra as curvas de superfície de respostas da interação entre a quantidade de catalisador (%) e a proporção molar álcool/óleo.



**Figura 8:** Curva de nível de resposta para a conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e razão álcool/óleo. **Fonte:** Programa *Statistic* v.7.0. 2019

Observando a Figura 8, é possível verificar que as interações entre as variáveis avaliadas confirmando a resposta de do gráfico de Pareto (Fig. 6), porém, o efeito catalítico das variáveis observado foi idêntico ao percebido nas interações entre razão álcool/óleo e tempo (Fig. 7), ou seja, quando variável são inversas, causam efeito significativo na conversão em biodiesel na esterificação do sebo bovino. Pois as resposta possibilitaram perceber que quando utilizado uma maior quantidade de catalisador (variável positiva +1) e uma maior razão álcool/óleo (variável negativa -1) ou visse versa, resultam em maiores conversões em biodiesel a partir do sebo bovino.

Assim, verificou-se que a atividade catalítica da ferrita Ni-Zn na reação de esterificação do sebo bovino é mais influenciada pelas interações entre as variáveis

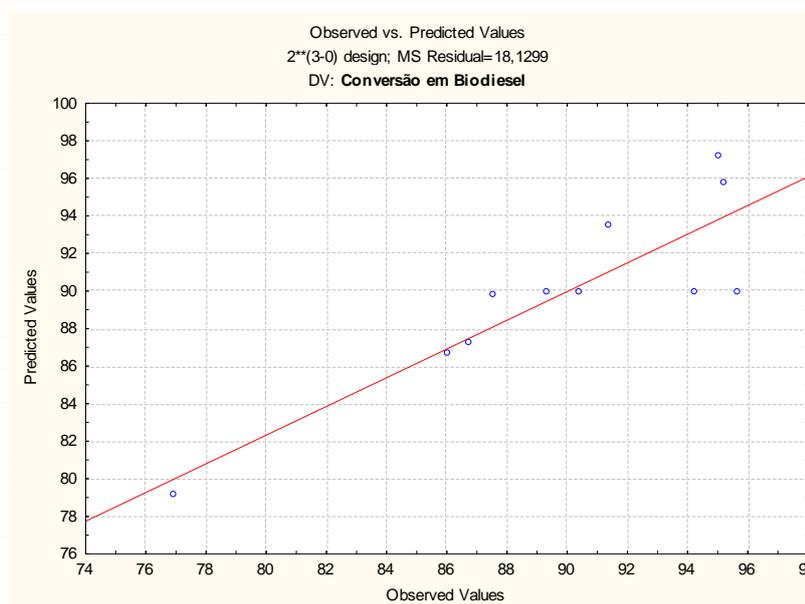
estudadas que seus efeitos independentes. Sendo o efeito dessas interações superior ao efeito da acidez do sebo bovino, pois mesmo possuindo menor acidez que o óleo de fritura, as conversões obtidas na esterificação do sebo bovino foram superiores as obtidas com o óleo residual, atingindo valores superiores ao limite mínimo (96 %) de conversão, estabelecido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em especial quando utilizado as condições reacionais: Temperatura (180 °C), tempo (30min), razão molar álcool:óleo (16:1), e 3% de catalisador.

De acordo com o planejamento experimental realizado para a esterificação do sebo bovino, o modelo matemático linear que melhor representa os dados coletados e analisados ajustando os dados da Tabela 5 é dada pela Equação 2 abaixo:

$$Z = 91,606363636364 + 39 * x + 5475 * y - 3,8275 * 0 * x - 4,92 * 0 * y - 4,765 * x * y + 0, \quad (2)$$

Na região investigada, a superfície de resposta é descrita satisfatoriamente pela Eq. (2), que define o plano representado em perspectiva nas Fig. 7 e 8.

A Figura 9 mostra uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados, em que é possível observar que os resíduos são pequenos, indicando que o sistema se adequou à modelagem matemática adotada.



**Figura 9:** Gráfico dos valores observados versus os valores preditos pelo modelo.

**Fonte:** Programa Statist 7.0. 2019.

Nas condições experimentais empregadas foram obtidas porcentagens de esterificação superiores a 86% (tanto na esterificação do óleo de fritura quanto para o sebo bovino), comprovando a eficiência desse processo para obtenção de biodiesel a

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

partir do óleo de fritura e sebo bovino. O planejamento fatorial das condições da esterificação permitiram a triagem das variáveis e a determinação dos valores das variáveis que conduzem à maior porcentagem de esterificação (biodiesel).

Devido à semelhança entre os gráficos dos valores observados versus os valores preditos para o sebo bovino e óleo de fritura, podemos considerar a mesma inferência já descrita neste trabalho para as duas matérias primas utilizadas, uma vez que por meio da caracterização dos produtos de esterificação ficaram perceptíveis os valores próximos (Tab. 5) para as variáveis de resposta (conversão em éster).

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção do Sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , com fases secundárias de óxido de zinco (ZnO) e hematita ( $Fe_2O_3$ );

A ferrita Ni-Zn quando aplicada como catalisador na reação de esterificação metálica foi ativa, apresentando conversão em ésteres acima de 94 % para o óleo de fritura e para o sebo bovino essa conversão em ésteres foi superior a 96 %;

O planejamento fatorial permitiu estudar a influência das variáveis na reação de esterificação que de acordo com a magnitude do efeito, a razão álcool/óleo na esterificação do óleo de fritura, seguida de interações secundárias entre as variáveis de entrada na esterificação do sebo bovino, foram as que mais afetaram os valores de resposta (a conversão em ésteres) do estudo estatístico. A tendência do efeito das variáveis independentes foi, em alguns casos, alterada ou mesmo invertida, quando se consideram as interações de acordo com a influência sobre o rendimento da reação de esterificação, com um grau de significância de 90%;

A utilização do planejamento fatorial possibilitou avaliar o sistema de maneira multivariada levando identificação das variáveis que influenciaram significativamente o sistema experimental.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem UFCG/UAEMA, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

A.L. Silva, J. Dantas, E. Vasconcelos, I. Albuquerque, A.C. Costa, Ferroespínélio como catalisador na esterificação de materiais graxos de baixa qualidade para produção de biodiesel, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** 12(3) (2017).

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

BARKER, T.B. (1985). *Quality by experimental design*. New York, Marcel

C.D. Paula, F.J.S. Barros, L.M. Correia, R.S. Vieira, Avaliação de catalisador a base de conchas de ostras para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial, **HOLOS 1** (2017) 316-324.

CALLISTER, Willian D., 1940. *Ciência e engenharia de materiais*; tradução Sergio Murilo Stamile Soares; revisão técnica José Roberto Moraes de Almeida. Rio de Janeiro; LTC, 2012.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: Effect of Urea on the Reaction and Characterization of Ni-Zn Ferrite Powders. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 6, p. 347- 352, 2002.

COSTA, N. P. R.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. In: Revista **Química Nova**, Curitiba - PR, v. 23, n. 4, p.531- 537, 2000.

D. Firestone, Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society (Method AOCS Cd 3d-63), IL: **American Oil Chemists' Society** Champaign (1999).

DA SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013. ISSN 1984-6835.

DANTAS, J.; SILVA, F. N.; OLIVEIRA, P. K. R.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the processing conditions in the transesterification for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 113-118, 2015.

JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981. ISSN 0010-2180.

GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource technology**, v. 101, n. 19, p. 7338-7343, 2010. ISSN 0960-8524.

MAYRINCK, C. et al. Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza, 2004.

NASCIMENTO, U. M. et al. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009. ISSN 0100-4670.

SILVA, A. A. L. et al. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 21-27, 2015. ISSN 1984-6428.

SILVA, A.; FARIAS, A.; COSTA, A. Evaluation of thermal treatment on magnetic catalyst Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its catalytic activity in biodiesel production by simultaneous transesterification and esterification of frying oil. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019. ISSN 0366-6913.

SHINGO, S. **O sistema Toyota de produção**. Bookman Editora, 1996. ISBN 8577800997.