

Performance das variáveis operacionais na transesterificação etílica do óleo de soja

K. A. Borges¹, F. M. Portela¹, D. Q. Santos¹, W. B. Neto¹, J. D. Fabris² e M. G. Hernández-Terrones¹

Resumo: Avaliaram-se através do planejamento experimental fatorial fracionário as seguintes variáveis operacionais na transesterificação etílica no óleo de soja: (1) tempo, (2) velocidade de agitação, (3) razão molar etanol: triglicerídeos, (4) proporção de catalisador em relação a massa de óleo (5) tipo de catalisador e (6) temperatura. Os níveis estudados para cada variável foram: (1) tempo, 30 e 60 minutos; (2) velocidade de rotação, 100 e 200 rpm; (3) razão molar etanol:triglicerídeo, 9:1 e 12:1; (4) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo, 0,5 % e 1,5 %, (5) tipo de catalisador, hidróxido de sódio ou de potássio e (6) temperatura, 35 °C e 55 °C. A ordem decrescente da magnitude do efeito observado, para cada um desses fatores, em termos do rendimento, na transesterificação foi: concentração do catalisador > tipo de catalisador > razão molar > tempo > temperatura > velocidade de rotação. Neste trabalho estudou-se também as interações entre as variáveis e suas implicações no processo de transesterificação via rota etílica para o óleo de soja. As interações entre as variáveis (1) e (6), (1) e (2), (1) e (5), (2) e (4) foram significativas e positivas para o processo, ou seja se obedecidas a tendências dos efeitos individuais das variáveis principais da interação o rendimento será favorecido. As interações: (2) e (6), (1) e (3), (1) e (4) se mostraram significativas e negativas o que implica dizer que se obedecidas a tendências dos efeitos individuais das variáveis principais da interação o rendimento de produção do biodiesel diminuirá.

Palavras-chave: Biodiesel; soja; planejamento fatorial

Abstract: The following operational variables in the ethylic transesterification of soybean oil were evaluated using the fractional factorial experimental design: (1) time (2) stirring speed, (3) molar ratio ethanol: triglycerides, (4) ratio of catalyst for the mass of oil (5) type of catalyst and (6) temperature. The levels for each variable studied were: (1) time, 30 and 60 minutes, (2) speed, 100 and 200 rpm, (3) molar ratio ethanol: triglycerides, 9:1 and 12:1, (4) proportion of catalyst in relation to the mass of oil, 0.5% and 1.5% (5) type of catalyst, sodium hydroxide or potassium and (6) temperature, 35 °C and 55 °C. The order of magnitude of the effect observed for each of these factors in terms of income, the transesterification was: concentration of the catalyst> catalyst type> molar ratio > time> temperature> speed. In this work we studied the interactions between the variables and their implications in the transesterification process via ethylic route for soybean oil. The interactions between the variables (1) and (6), (1) and (2), (1) and (5), (2) and (4) were significant and positive for the process, ie it, followed the trends the individual effects of the main variables of the interaction will be favored income. Interactions: (2) and (6), (1) and (3), (1) and (4) proved to be negative and significant

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, 38400-902 Uberlândia, Minas Gerais

² Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais

which implies that followed the trends of the individual effects of the interaction of the main variables, yields biodiesel production will decrease...

Keywords: Biofuel; soybean; fractional factorial

INTRODUÇÃO

O biodiesel é considerado um promissor combustível alternativo ao diesel de origem fóssil. Além do esgotamento previsto das suas reservas, o uso do diesel causa aquecimento global e contribui com o efeito estufa[1-6]. O biodiesel pode ser obtido através do processo de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal (fontes de triglicerídeos) com um álcool monohídrico, comumente metanol ou etanol[7-10]. Neste processo, a presença de um catalisador acelera consideravelmente a reação. A estequiometria da reação requer 1 mol de triglicerídeos e 3 mols do álcool. Porém, um excesso de álcool é usado para incrementar o rendimento de biodiesel e permitir a separação da fase glicerina formada[11-13]. Como catalisadores podem ser usados ácidos, alcóxidos de metais alcalinos, hidróxidos e carbonatos, bases não iônicas, assim como enzimas[14-18]. O biodiesel é geralmente mais caro que o diesel quando é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, portanto o conhecimento dos detalhes industriais da produção pode definir a rentabilidade do setor[6].

Visando otimização do processo de obtenção de biodiesel, diversos trabalhos são relatados aplicando desenho fatorial de experimentos[19-23]. O objetivo do presente trabalho foi determinar o comportamento das variáveis operacionais de maior importância no processo de transesterificação etílica do óleo de soja, usando catalisadores hidróxidos de sódio e potássio, através de um planejamento fatorial fracionário de dois níveis.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Caracterização do óleo

As propriedades índice de refração (40 C), índice de saponificação foram determinadas de acordo com as normas da American Oil Chemists Society [24]. O índice de acidez foi determinado segundo a ASTM D-664, em um titulador automático modelo titrino plus

848. O índice de umidade foi determinado segundo norma ASTM D-6304, utilizando titulador coulométrico de Karl Fischer modelo 831 KF. A massa específica foi determinada de acordo com a norma ASTM D-4052, correspondente à norma ABNT NBR 14065, com densímetro DA-500-Kyoto. A viscosidade cinemática a 40°C foi determinada conforme normas ASTM D-445 e ASTM-D446. A estabilidade oxidativa foi analisada pelo método EN 14112, utilizando um equipamento Rancimat 743.

Transesterificação etílica

Foi utilizado óleo comercial de soja, refinado, marca Liza, para uso doméstico, de embalagem de 900 mL, industrialmente processado pela Cargill Agrícola SA. A composição em ácidos graxos do óleo é reportada na Tabela 2. Como objetivo central deste trabalho, avaliaram-se os diversos parâmetros do processo de transesterificação, para os seguintes valores de variáveis: (i) tempo, 30 e 60 minutos; (ii) velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório, 100 e 200 rpm; razão molar etanol:triglicerídeo, 9:1 e 12:1; (iv) tipo de catalisador, hidróxido de sódio ou de potássio; (v) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo, 0,5 % e 1,5 % e (vi) temperatura, 35 °C e 55 °C. O catalisador foi adicionado ao etanol e a mistura foi agitada durante 5 minutos, antes de ser adicionado ao óleo de soja no meio reacional. Após a reação de transesterificação alcalina o sistema resultou em duas fases sendo a parte superior formada pelo biodiesel impuro e na parte inferior glicerina. O biodiesel foi removido da mistura e em seguida foi lavado 2-3 vezes com água a 80 °C para remover impurezas presentes.

Planejamento Experimental

Para determinação das condições experimentais que possibilitem o aumento do rendimento na síntese de ésteres resultantes da reação de transesterificação, foi realizado um planejamento experimental fatorial

fracionário, em duplicata. A opção utilizada no experimento foi 2^{6-2} , que é muito interessante para uma investigação, reduzindo o número de ensaios. Com a realização dos experimentos do planejamento experimental foi obtido o gráfico de Pareto que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja.

Este planejamento não é completamente saturado, não misturando efeitos principais com 1º ordem, o que garante a confiança nos cálculos dos efeitos das variáveis na resposta analisada, sem perda na qualidade estatística das informações. A Tabela 1 apresenta os valores usados em cada nível das variáveis estudadas.

Tabela 1. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de soja no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1 (nível baixo)	+1 (nível alto)
Tempo (minutos)	30	60
Velocidade de rotação (rpm)	100	200
Razão molar	9:1	12:1
Porcentagem de Catalisador	0,5 %	1,5 %
Tipo de Catalisador	NaOH	KOH
Temperatura (°C)	35	55

Caracterização do biodiesel

Os mesmos parâmetros analisados para o óleo foram analisados para o biodiesel com exceção, das análises de índice de refração (40 °C) e índice de saponificação. Além disso, realizou-se uma análise da composição em ácidos graxos do biodiesel empregando um cromatógrafo a gás 7890A série GC da Agilent Technologies com uma coluna capilar CPWAX 52CB, calculando a composição a partir da

área dos picos respectivos de cada éster de ácido graxo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química do óleo:

A qualidade do óleo de soja é descrita em termos da suas propriedades físico-químicas. Os valores correspondentes são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de soja

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	Desvio Padrão
Índice de Refração a 40°C)		1,4694	0,0002
Índice de Saponificação	mg KOH /g	185,82	4,40
Índice de Acidez	mg KOH /g	0,0595	0,0065
Umidade	mg/Kg	742,0	29,8
Massa específica	Kg/m ³	919,6	0
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	30,583	0,020
Estabilidade Oxidativa	Horas	12,515	0,071

A partir do óleo acima caracterizado, se obtiveram diferentes rendimentos na reação de transesterificação nas diferentes condições

determinadas pelo planejamento experimental 2^{6-2} , como expresso na tabela 3.

Tabela 3. Matriz de condições reacionais da transesterificação etílica do óleo de soja para testes de planejamento fatorial 2^{6-2} . Valores atribuídos são baseados na Tabela 1 (Rendimento dado pela massa do produto da transesterificação, na razão estequiométrica).

Ensaio	Tempo	Rotação	Razão molar	Tipo de Catalisador	Concentração catalisador	Temperatura	Rendimento, % Média
1	-1	-1	-1	-1	1	1	58,5
2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	96,0
3	-1	-1	1	1	-1	1	98,5
4	1	-1	1	-1	1	-1	0,0
5	-1	1	1	-1	1	1	42,5
6	-1	1	-1	1	-1	1	84,5
7	-1	1	1	-1	-1	-1	98,0
8	1	1	-1	-1	1	-1	55,0
9	1	-1	-1	1	1	1	80,0
10	-1	-1	1	1	1	-1	77,0
11	-1	1	-1	1	1	-1	81,0
12	1	-1	-1	1	-1	-1	96,0
13	1	-1	1	-1	-1	1	93,5
14	1	1	-1	-1	-1	1	94,0
15	1	1	1	1	1	1	79,0
16	1	1	1	1	-1	-1	95,0

A partir dos resultados da tabela 3, elaboraram-se um gráfico de pareto e uma tabela onde estão dispostos os efeitos principais e efeitos de interações que ocorrem entre as diferentes variáveis do processo

de transesterificação, sendo os mesmos dispostos na figura 1 e tabela 4, a seguir.

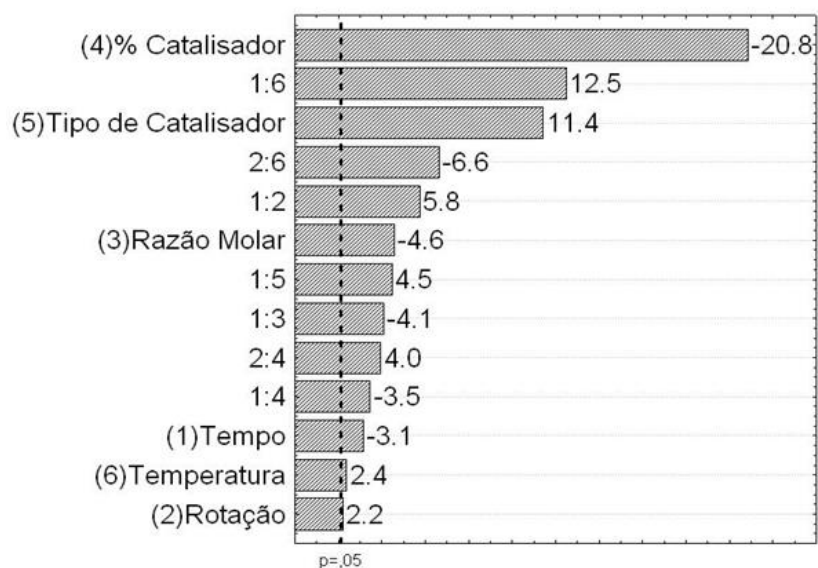


Tabela 4. Efeitos principais e de interação para a reação de transesterificação etílica do óleo de soja no planejamento fatorial fracionário.

<i>Fatores e Interações</i>	<i>Efeitos Principais</i>	<i>Efeitos de Interação</i>
Tempo (1)	-3,1	-
Rotação (2)	2,2	-
Razão Molar (3)	-4,6	-
Concentração do catalisador (4)	-20,8	-
Tipo de catalisador (5)	11,4	-
Temperatura (6)	2,4	-
$I_{1,2} = I_{3,5}$	-	5,8
$I_{1,3} = I_{2,5}$	-	-4,1
$I_{1,4} = I_{5,6}$	-	-3,5
$I_{1,5} = I_{2,3} = I_{4,6}$	-	4,5
$I_{1,6} = I_{4,5}$	-	12,5
$I_{2,4} = I_{3,6}$	-	4,0
$I_{2,6} = I_{3,4}$	-	-6,6

Verificou-se um decréscimo no rendimento ao incrementar o tempo de reação de 30 para 60 minutos. Ao avaliar o fator rotação verificou-se um aumento no rendimento ao incrementar a rotação de 100 rpm para 200 rpm, provavelmente devido a maior interação entre as espécies presentes na reação. Ao incrementar a razão 9:1 para 12:1 ocorreu uma diminuição no rendimento, provavelmente devido à formação de emulsão no sistema. O catalisador que propiciou o maior rendimento foi o KOH, observando-se que, quando comparado com o NaOH. Em ambos os casos o aumento da concentração destes catalisadores alcalinos provocou uma redução significativa no rendimento da reação, provavelmente devido às reações paralelas de saponificação. Em relação a temperatura do processo, melhores rendimentos foram observados a 55°C. Portanto, como o aumento da temperatura favoreceu o rendimento da reação de transesterificação pode-se concluir que a reação direta é endotérmica e seu equilíbrio é deslocado no sentido de formação de produto com o incremento da temperatura.

As interações $I_{1,2}$, $I_{3,5}$, $I_{1,5}$, $I_{2,3}$, $I_{4,6}$, $I_{1,6}$, $I_{4,5}$, $I_{2,4}$, $I_{3,6}$ apresentaram efeito positivo na resposta contribuindo para o aumento do rendimento, sendo a interação $I_{1,6}$ e/ou $I_{4,5}$ a de maior importância dentre as interações, perdendo apenas para a variável principal (concentração de catalisador). Para as interações que apresentaram efeito negativo temos $I_{1,3}$, $I_{2,5}$, $I_{1,4}$, $I_{5,6}$, $I_{2,6}$, $I_{3,4}$ sendo que neste grupo a interação $I_{2,6}$ e/ou $I_{3,4}$

a que provoca a maior redução no rendimento da transesterificação etílica.

Os efeitos por interação dos fatores (1) e (5), (1) e (3), (2) e (4), (1) e (4) foram menores do que os de suas variáveis principais, no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

As interações (1) e (6), (1) e (2) são significativas e positivas, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à aumento do rendimento da reação. Já a interação (2) e (6) é significativa e negativa; causa, pois, redução do rendimento da reação, se obedecidas as tendências de cada um dos efeitos principais. A partir desta análise estatística, verificou-se que nas condições de tempo 30 minutos, rotação de 100 rpm, razão molar etanol:óleo 9:1, com o catalisador KOH na concentração de 0,5% em relação a massa do óleo e na temperatura de 55°C houve uma maior produção de biodiesel etílico a partir do óleo de soja.

A partir das análises físico-químicas para o biodiesel de soja produzido na condição otimizada (tabela 5) observa-se que o biodiesel obtido se enquadrado em todos os parâmetros analisados segundo as especificações da ANP e que a sua composição em ésteres assemelha-se a outras descritas na bibliografia, conforme a Tabela 6.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	Desvio Padrão
Índice de Acidez	mg KOH/ g	0,17	0,09
Umidade	mg/Kg	254,0	0,23
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	4,3	0,012
Estabilidade Oxidativa	Horas	6,59	0,12
Massa específica	Kg/m ³	870	0,11

Tabela 6. Composição de ácidos graxos do biodiesel etílico do óleo de soja.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (%)	COMPOSIÇÃO EM REFERÊNCIA [25] (%)
Ácido Palmítico	C16:0	11,1	11,29
Ácido Estearico	C18:0	3,9	3,54
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	22,9	22,45
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	54,3	54,62
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	6,5	8,11
Ácido Araquídico	C20:0	< 0,5	-
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5	-
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5	-

CONCLUSÕES

As variáveis (i) tempo; (ii) velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório; (iii) razão molar etanol:triglicerídeo; (iv) tipo de catalisador; (v) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo e (vi) temperatura, para obtenção de biodiesel etílico, são significativamente relacionadas ao rendimento da reação, medido em produtos da transesterificação etílica, a partir do óleo de soja. As variáveis operacionais, para as quais se observaram efeitos principais, negativos, no sentido de que diminuem o rendimento da reação, foram (i) concentração do catalisador; (ii) razão molar álcool:triglicerídeo e (iii) tempo. De outro lado, observa-se o efeito positivo para (i) velocidade de rotação; (ii) temperatura e (iii) tipo de catalisador

A ordem decrescente da magnitude do efeito observado, na região de investigação, para cada um desses fatores, é diferente, em termos do rendimento, na transesterificação: concentração do catalisador > tipo de catalisador > razão molar > tempo > temperatura > velocidade de rotação.

É interessante destacar que tendência de efeito das variáveis principais é, em alguns casos, alterada, ou mesmo invertida, quando se consideram interações entre os fatores, sobre o rendimento da reação de transesterificação.

Como 80 % do custo de produção do biodiesel estão relacionados à fonte de oleaginosa e o restante aos demais componentes de custo, incluindo insumos de energia, catalisador, mão de obra e outros, o domínio da ponderação da contribuição de cada fator intrínseco do processo, contribui para se programar estratégias de minimização de custos e de maximização do rendimento industrial.

AGRADECIMENTOS

Trabalho financeiramente apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG; projetos APQ-6925-3.08/07, APQ-02356/08 e PPM-00217-08) e pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Canakci, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 183.
- [2] G. Çayll, S. Küseföglu, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 118.
- [3] J. V. Gerpen, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1097.
- [4] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [5] M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2901.
- [6] N. Özbay, N. Oktar, N. A. Tapan, *Fuel* 87 (2008) 1789.
- [7] U. M. Nascimento, A. C. S. Vasconcelos, E. B. Azevedo, F. C. Silva, *Eclet. Quim.* 34 (4) (2009).
- [8] G. Knothe, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005), 1059.
- [9] L. C. Meher, V. S. S. Dharmagadda, S. N. Naik, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 1392.
- [10] F. C. Silva, K. S. B Cavalcante, H. C. Louzeiro, K. R. M. Moura, A. P. Maciel, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, *Eclet. Quim.* 35(1) (2010) 47.
- [11] S. V. Ghadge, H. Raheman, *Biomass and Bioenerg.* 28 (2005) 601.
- [12] U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1998) 199.
- [13] H. Xu, X. Miao, Q. Wu, *J Biotechnol.* 126 (2006) 499.
- [14] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Cat. Comm.* 5 (2004) 721.
- [15] S. Gryglewicz, *Appl. Catal. A-Gen.* 192 (2000) 23.
- [16] A. L. Lima, A. P. Lima, F. M. Portela, D. Q. Santos, W. B. Neto, M. G. Hernández-Terrones e J. D. Fabris. *Eclet. Quim* 35 (4), (2011) In press.
- [17] Y. M. Park, D. W. Lee, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee, *Catal. Today* 131 (2008) 238.
- [18] A. C. Pinto, *J. Brazil. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313.
- [19] A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 93.
- [20] F. Ferella, G. Mazziotti Di Celso, L. De Michelis, V. Stanisci, F. Vegliò, *Fuel* 89 (2008) 36.
- [21] A. Kumar Tiwari, A. Kumar, H. Raheman, *Biomass Bioenerg.* 31 (2007) 569.
- [22] Y.-H. Li, B. Liu, Z. -B. Zhao, F. -W. Bai, *Chinese J. Biotech.* 22 (2006) 650.
- [23] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, Aracil, *J. Industrial Crops and Products* 1998, 8, 29.
- [24] Firestone, D. E., et. al. *Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society*; AOCS Press: Illinois, 1997.
- [25] R. A. Ferrari, V. S. Oliveira, A. Scabio, *Quim. nova* 28(1) (2005) 19.