

Otimização do Processo de Produção do Biodiesel Metílico de Babaçu Usando o Planejamento Fatorial

Santos², J. R. J. (PG), Brandão¹, K. S. R. (PG), Santos², N. A. (PG); Silva¹, F. C. (PQ); Sousa², A. G. (PQ)

¹Departamento de Química - UFMA, São Luís - MA

²Departamento de Química - UFPB, João Pessoa - PB

fernasil@ufma.br

O Biodiesel, proveniente dos recursos da biomassa, é uma proposta sustentável de substituição aos combustíveis fósseis e tem sido atualmente objeto de pesquisas que visam à busca de informações que favoreçam a sua viabilidade econômica através do melhoramento do seu processo de obtenção, a reação de transesterificação. Essa reação é feita a partir de uma matriz lipídica com um álcool e catalisador. Objetivando otimizar as condições de obtenção do biodiesel metílico de babaçu (BMB) fez-se a variação da razão molar óleo:metanol, tempo de reação, teor de KOH e velocidade de agitação, empregando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), constituído de duas partes: o fatorial 2^4 , com pontos centrais, e a parte axial, em função de duas respostas: rendimento em massa e teor de ésteres. Os resultados foram obtidos através do programa Statistica 7.0. Observou-se que nessas condições dos parâmetros avaliadas, as faixas de melhores resultados para o rendimento em massa e teor de ésteres foram: razão molar óleo:metanol 1:5-1:7, teor de KOH 1,25-1,6% (m/m), tempo de reação 45-60 min e agitação 800-1000 rpm.

Palavras Chave: óleo de babaçu, metanol, transesterificação.

Introdução

Por décadas, preocupações relacionadas aos problemas ambientais e a qualidade de vida no planeta tem sido consideradas bastante significativas. A emissão de poluentes dos combustíveis derivados do petróleo tem uma parcela relevante de contribuição para o agravamento da situação. O biodiesel, por ser um combustível não fóssil, e renovável tem se configurado como uma forma de energia “limpa” capaz de atender em grande parte desde que adequadamente adaptado a demanda de combustíveis. (PARENTE, 2003)

Quimicamente, conforme o Regulamento Técnico nº 4/2004, anexo a Resolução nº 42/2004 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o biodiesel é combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Ele pode obtido pela reação de transesterificação dos triacilglicerídeos de uma matriz oleaginosa, óleo vegetal ou gordura, com um álcool, geralmente o metanol ou o etanol, em presença de um catalisador ácido ou básico. (VARGAS, 1998)

Neste trabalho, fez-se a otimização da transesterificação do óleo de babaçu, usando metanol, como reagente, e o hidróxido de potássio (KOH), como catalisador. Para avaliação das melhores condições utilizou-se o planejamento estatístico Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR). Razão molar óleo:metanol, quantidade de catalisador (KOH), velocidade de agitação (rpm), e tempo de reação (min) foram os parâmetros avaliados e obtido as faixas de melhores condições operacionais para o rendimento em massa e teor total de ésteres metílicos.

Materiais e métodos

Os seguintes reagentes foram utilizados nas reações de transesterificação: óleo de babaçu clarificado OLEAMA, metanol 99,99 % e Hidróxido de Potássio 84,5 %. Os materiais usados compreendem o agitador mecânico, Densímetro: Density Meter DMA-4500; Viscosímetro; Banho Termostático (Visco Bath); Capilar de rotina Cannon-Fenske; Ponto de Fulgor (Alter Herzog GmbH HFP 360); Cromatógrafo a gás (CG) modelo VARIAN CP3800, injetor 1177 com divisão de fluxo e detector Ionização em Chamas (DIC) e Coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano com 30 m de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

Procedimento da reação de transesterificação envolve inicialmente a adição do metóxido de potássio (mistura KOH mais metanol) ao óleo de babaçu, em seguida, a agitação constante por tempo determinado e decantação dos produtos obtidos (biodiesel mais glicerina). O biodiesel é separado e purificado com água e depois seco em estufa a 100 °C por 3 horas.

Para a obtenção das melhores condições operacionais para a produção de ésteres metílicos de óleo de babaçu foi aplicado um DCCR, através de um planejamento fatorial completo (2^4), com os níveis de +1 e -1, oito pontos axiais (-2 e +2), e quatro pontos centrais (nível zero), em que as variáveis estudadas foram razão óleo:metanol, teor de KOH, tempo de reação e agitação. O planejamento constou de 28 experimentos e os valores das variáveis estudadas estão ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento fatorial para o BMB

Fatores	Nível (-2)	Nível (+1)	Ponto Central (0)	Nível (-1)	Nível (+2)
Razão molar óleo: MeOH	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
Teor de KOH (%)	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
Tempo de reação (min)	15	30	45	60	75
Agitação (rpm)	600	700	800	900	1000

Resultado e discussão

Os ensaios físico-químicos do óleo de babaçu e do biodiesel metílico de babaçu (BMB) nas condições otimizadas foram realizados empregando as normas nacionais da ABNT e internacionais do SMAOFD e ASTM, e comparados com os valores de referência para o biodiesel (B 100) fornecidos pela ANP, conforme ilustrado na tabela 2. Os mesmos apresentaram resultados satisfatórios, com uma atenção especial para o óleo que apresentou uma acidez abaixo de 2 mg KOH/g óleo. E os resultados dos parâmetros realizados para o biodiesel metílico encontram-se dentro do limite estabelecido da ANP.

Tabela 2 - Análises físico-químicas do Óleo e Biodiesel Metílico de Babaçu (BMB)

Ensaio	Óleo de babaçu	BMB	Limites B100 (ANP)
Acidez (mg KOH/ g óleo)	1,26	-	-
Índice de saponificação (%)	253,00	-	-
Massa específica a 20°C (Kg/m ³)	920	877,8	Anotar
Viscosidade, 40°C (mm/s ²)	30,10	3,0692	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	-	116	93,0 min
Teor de ésteres (%)	-	98,8	Anotar
Metanol (%)	-	0,03	0,5
Glicerina livre (%)	-	0,02	0,02

As respostas para cada ensaio da matriz de planejamento foram para o rendimento em massa, obtidos por meio do método gravimétrico e o rendimento em ésteres usando o método cromatográfico CG-DIC. A Tabela 3 ilustra as combinações possíveis para os quatro fatores estudados (razão óleo:metanol, teor de KOH, agitação e tempo de reação).

Tabela 3 - Matriz de contrastes das combinações dos fatores para BMB

Ensaio	Óleo:MeOH	KOH	Agitação	Tempo	Rendimento Biodiesel (%)	Teor de Ésteres (%)
1	-1	-1	-1	+1	92,37	96,63
2	+1	-1	-1	+1	88,49	99,05
3	-1	+1	-1	+1	93,40	96,48
4	+1	+1	-1	+1	90,90	99,55
5	-1	-1	+1	+1	87,22	98,11
6	+1	-1	+1	+1	95,85	98,89
7	-1	+1	+1	+1	95,43	96,67
8	+1	+1	+1	+1	96,10	98,74
9	-1	-1	-1	-1	87,56	98,33
10	+1	-1	-1	-1	89,76	98,76
11	-1	+1	-1	-1	92,03	98,67
12	+1	+1	-1	-1	97,80	99,03
13	-1	-1	+1	-1	90,30	98,28
14	+1	-1	+1	-1	88,21	98,74
15	-1	+1	+1	-1	94,83	98,91
16	+1	+1	+1	-1	92,09	98,48
17	-2	0	0	0	91,71	97,62
18	+2	0	0	0	95,30	97,71
19	0	-2	0	0	87,34	97,24
20	0	+2	0	0	94,43	98,62
21	0	0	-2	0	94,60	98,29
22	0	0	+2	0	95,21	98,39
23	0	0	0	-2	90,03	98,01
24	0	0	0	+2	90,52	98,71
25	0	0	0	0	91,91	98,85
26	0	0	0	0	94,38	99,13
27	0	0	0	0	92,13	98,73
28	0	0	0	0	93,13	98,73

A Figura 1 apresenta o Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, no qual o efeito da variável é tão significativo no rendimento quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver. Mostra-se também os efeitos das interações das variáveis duas a duas. Conforme observado, a quantidade de catalisador é a variável que mais interfere positivamente no

rendimento em massa. Entretanto para o rendimento em teor de ésteres, as variáveis razão óleo:metanol, teor de KOH e tempo de reação e as interações óleo:metanol/tempo e agitação/tempo são as que mais influenciam nos resultados, no limite de confiança de 95 %.

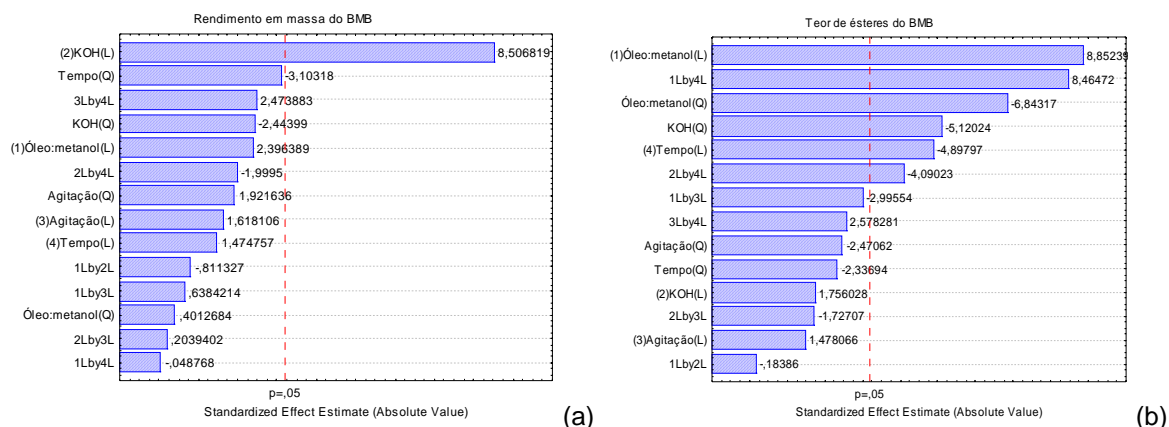


Figura 1-Gráfico de Pareto para o Rendimento em massa (a) e Teor de ésteres (b)

A matriz do planejamento fatorial e suas respectivas respostas foram submetidas a uma análise de variância, análise de regressão e teste F. Segundo os dados na Tabela 4, os modelos quadráticos para o rendimento em massa e para o teor de ésteres mostraram uma regressão pouco significativa, com um $F_{calculado}$ menor que o $F_{tabelado}$, ao nível de 95% de confiança, e sendo necessário um ajuste nos dois modelos, visto que o F_{cal} não foi quatro vezes inferior ao F_{tab} .

Tabela 4 – Análise de variância para transesterificação do óleo de babaçu

		Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_{cal} (95 %)	F_{tab} (95 %)
Rendimento em massa		Regressão	150,19	14	10,73	1,7	2,5
		Resíduos	82,22	13	6,32	-	-
		Falta de ajuste	78,40	10	7,84	6,2	8,8
		Erro puro	3,82	3	1,27	-	-
		Total	232,42	27	-	-	-
Teor de ésteres		Regressão	9,75	14	0,69	1,88	2,55
		Resíduos	4,82	13	0,37	-	-
		Falta de ajuste	4,71	10	0,47	13,2	8,79
		Erro puro	0,11	3	0,03	-	-
		Total	14,57	27	-	-	-

As curvas de superfícies de respostas mais relevantes para a interações entre duas variáveis para o rendimento em massa e para o rendimento em teor de ésteres estão ilustradas respectivamente nas Figuras 2 e 3. Para o rendimento em massa, os maiores níveis foram os que apresentaram os maiores valores de rendimento, sendo necessário utilizar uma razão molar óleo:metanol acima de 1:5, teor de KOH acima de 1,2 % e tempo de reação acima de 45 min. Em função da resposta teor de ésteres, as superfícies obtidas, com auxílio do programa

estatístico, demonstram boa correlação com os pontos experimentais e que as condições dos pontos centrais maximizam o teor de ésteres. Quanto a variável agitação não observou muito reverência no processo para ambas as respostas.

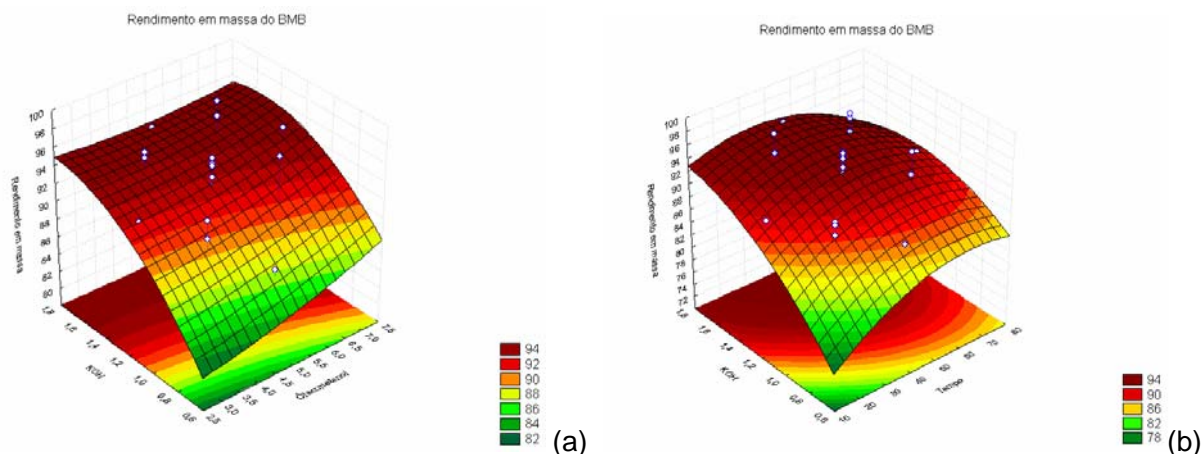


Figura 2 - Superfícies de resposta em função do rendimento em massa, da razão óleo:metanol versus KOH (a) e KOH versus Tempo de reação (b)

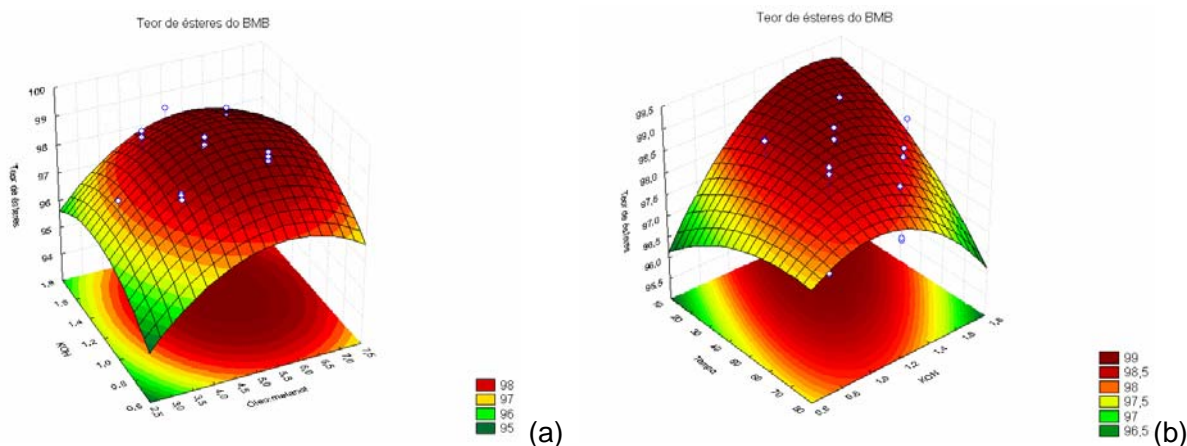


Figura 3 - Superfícies de resposta em função do rendimento em teor de ésteres, da razão óleo:metanol versus KOH (a) e KOH versus Tempo de reação (b)

Conclusão

Na transesterificação do BMB nos parâmetros avaliados, as melhores condições para o rendimento em massa e teor de ésteres foram usando as seguintes faixas: razão molar óleo:metanol 1:5-1:7, teor de KOH 1,25-1,6 %, tempo de reação 45-60 min, agitação 800-1000 rpm. A variável quantidade de KOH, foi o mais importante para o rendimento em massa, e os fatores razão óleo:metanol, quantidade de KOH, tempo de reação e interação entre quantidade de KOH e tempo de reação, para o rendimento em teor de ésteres.

Referência Bibliográfica

ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás natural e biocombustíveis. Resolução nº 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União n. 236.

PARENTE, E.J.de S.; SANTOS JUNIOR, J.N., PEREIRA, J.A.B.; PARENTE JUNIOR, E.J.de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003.68p.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. "Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc., vol. 9, nº 1, 199-210, 1998.