



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

**UNIDADE ACADÊMICA DO CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DESENVOLVIMENTO E PESQUISA DE PROCESSOS REGIONAIS**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA  
PRODUÇÃO E NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE  
SOJA VIA ROTA ETÍLICA**

**Por**

**ADRIANA CARLA DE OLIVEIRA LOPES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas  
para obtenção do grau de mestre.

Maceió – Alagoas, Agosto de 2008

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA  
PRODUÇÃO E NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE  
SOJA VIA ROTA ETÍLICA**

**ADRIANA CARLA DE OLIVEIRA LOPES**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA COMO PARTE  
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:	DESENVOLVIMENTO E PESQUISA DE PROCESSOS REGIONAIS
LINHA DE PESQUISA:	II. SISTEMAS ENERGÉTICOS E O MEIO AMBIENTE
ORIENTADOR:	PROF. DR. JOÃO INÁCIO SOLETTI
CO-ORIENTADORA:	PROF <sup>a</sup> . Dra. SANDRA HELENA VIEIRA DE CARVALHO

MACEIÓ – AL  
2008

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

L864e

Lopes, Adriana Carla de Oliveira.

Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica / Adriana Carla de Oliveira Lopes. – 2015.  
56 f. : il.

Orientador: João Inácio Soletti.

Coorientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 54-56.

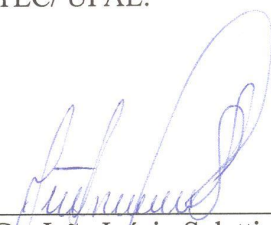
1. Transesterificação. 2. Biodiesel. 3. Óleo de soja - Purificação. I. Título.

CDU: 665.75



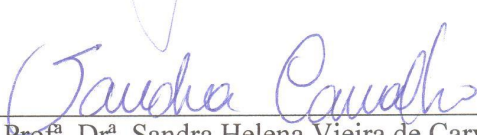
Membros da Banca de Exame da Dissertação de Mestrado em Engenheiro Química de Adriana Carla de Oliveira Lopes, intitulada “**Estudo das variáveis de processo na produção e na purificação do Biodiesel de Soja via rota etílica**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Alagoas, no dia 27 do mês de agosto de 2008, às 14:00, no Auditório do Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP)-UACTEC/ UFAL.

MEMBROS DA BANCA:




---

Prof. Dr. João Inácio Soletti  
Orientador – PPGEQ/UFAL  
CPF: 393.962.740-20




---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Sandra Helena Vieira de Carvalho  
Co-orientadora – PPGEQ/UFAL  
CPF: 496.472.704-10



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Silvia Maria da Silva Egues – UNIT/SE  
CPF: 532.245.825-53



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
PPGEQ/UFAL  
CPF: 406.980.760-87

## RESUMO

O biodiesel é um combustível alternativo, renovável, biodegradável e não tóxico. A transesterificação dos óleos vegetais ou gordura animal com álcool é a forma mais usual de produção desse combustível.

Os objetivos desse trabalho foram avaliar o processo de produção do biodiesel em escala piloto, bem como, realizar o estudo das variáveis de processo que influenciam a etanolise do óleo de soja, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador básico, de forma a se obter as condições operacionais que levam a uma maior conversão em biodiesel e também, avaliar as variáveis de processo que influenciam na purificação deste combustível.

A planta piloto é composta por um reator de vidro com capacidade de 3 L, provido de: camisa de circulação de água aquecida e agitação mecânica. Os experimentos para o estudo da produção do biodiesel de soja foram realizados de acordo com o planejamento fatorial fracionado. Já o estudo do processo de purificação do mesmo foi realizado de acordo com um planejamento fatorial completo.

As variáveis estudadas para o processo de produção foram: temperatura de reação (30-70 °C); concentração de catalisador (0,5-1,5%); tempo de reação (0,5-2 horas); velocidade de agitação (150-350 rpm); e, razão molar etanol : óleo de soja (4:1-10:1). E as variáveis estudadas para o processo de purificação foram: temperatura (30-70 °C) e pH da água de lavagem (2-5).

No estudo da produção de biodiesel de soja o parâmetro de avaliação foi à conversão em biodiesel, determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800; e para o estudo do processo de purificação, o parâmetro de resposta foi a quantidade de água gasta para neutralizar o biodiesel de soja.

Ao final do trabalho foi verificado que as variáveis: razão molar óleo/álcool; temperatura da reação e concentração do catalisador tem forte influência no processo de produção do biodiesel. E que a temperatura e o pH da água de lavagem exercem forte influencia no processo de purificação do biodiesel de soja.

Palavras-chave: Transesterificação, Biodiesel, Óleo de soja, purificação.

## ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel, renewable, biodegradable and no toxic. The transesterification of vegetable oils or animal fat with alcohol is the most usual manner of production of that fuel.

The objectives of this study were to evaluate the process of production of biodiesel in pilot scale, and carry out the study of the variables that influence the process of transesterification of soybean oil, using a catalyst basic sodium hydroxide, in order to obtain the conditions operational leading to greater conversion to biodiesel and also assess the variables that influence the process of purification of fuel.

The pilot plant consists of a glass reactor with a capacity of 3 L, provided with: Jersey movement of heated water and mechanical agitation. The experiments to study the production of biodiesel from soybeans have been conducted in accordance with the planning factor fragmented. Already the study of the same purification process was conducted in accordance with a schedule full factorial.

The variables studied for the production process were: temperature of reaction (30-70 °C); concentration of catalyst (0,5-1,5%), time of reaction (0,5-2 hours); speed of agitation ( 150-350 rpm), and ethanol molar ratio: soybean oil (4:1-10:1). And these variables for the purification process were: temperature (30-70 ° C) and pH (2-5) of water washing.

In the study of the production of biodiesel from soybean parameter of the evaluation was to conversion into biodiesel, determined by gas chromatography, using the chromatograph VARIAN, model CP-3800, and for studying the process of purification, the parameter of response was the amount of Water spent to counteract the biodiesel from soybean.

At the end of the work was verified that the variables: molar ratio oil / alcohol, the reaction temperature and concentration of the catalyst has strong influence in the production of biodiesel. And as the temperature and pH of the water for washing exercise strong influence in the soybean biodiesel purification process.

Key-words: Transesterification, Biodiesel, Soybean oil, purification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificação de triglicerídeos, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam à cadeia carbônica dos ácidos graxos e $R_4$ , a cadeia carbônica do álcool reagente.	16
Figura 2. Representação de um ácido graxo onde: $R_1$ , $R_2$ , $R_3 = C_7H_{15}$ , $C_9H_{19}$ , $C_{11}H_{23}$ , ..., $C_{17}H_{35}$ , $C_{19}H_{39}$	19
Figura 3. Transesterificação de triglicerídeos, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.	19
Figura 4. etapas da reação de transesterificação, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.	21
Figura 5. Unidade piloto para a produção do biodiesel.	26
Figura 6. Cromatograma obtido na etanólise do óleo de soja.	28
Figura 7. Fluxograma do procedimento experimental para a reação de alcoólise utilizando catalisador químico NaOH.	29
Figura 8. Diagrama de pareto - Efeitos principais das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de soja.	44
Figura 9 . Conversão em função da concentração de NaOH e a razão molar (30°C).	45
Figura 10 . Conversão em função da concentração de NaOH e a razão molar (70°C).	45
Figura 11. Diagrama de pareto para a purificação do biodiesel de soja.	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de alguns vegetais com potencial para produção do biodiesel.	15
Tabela 2. Áreas estimadas para produção de B5 (Adição de 5% de biocombustíveis ao combustível).	16
Tabela 3. Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.	23
Tabela 4. Intervalo de estudo das variáveis alcoólise utilizando catalisador NaOH	30
Tabela 5. Matriz experimental empregada na reação de alcoólise do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador.	30
	33
Tabela 6. Intervalo de estudo das variáveis - Purificação do biodiesel.	
Tabela 7. Matriz experimental empregada na purificação do biodiesel produzido através da reação de alcoólise do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador.	34
	36
Tabela 8. Conversões obtidas na transesterificação do óleo de soja.	
Tabela 9. Cálculo do resíduo (e) para o estudo da produção do biodiesel de soja	38
Tabela 10. Análise da variância.	39
Tabela 11. Coeficientes de regressão para a resposta do planejamento experimental da produção do biodiesel.	40
Tabela 12. Efeitos principais calculados das variáveis selecionadas.	41
Tabela 13. Resultados de um planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> sem repetição.	46
Tabela 14. Cálculo do resíduo (e) para a purificação do biodiesel de soja.	47
Tabela 15. Análise da variância para o estudo da purificação do biodiesel de soja.	48
Tabela 16. Coeficientes de regressão do planejamento experimental para a purificação do biodiesel de soja.	49
Tabela 17. Efeitos principais do processo de purificação.	50



## LISTA DE ABREVIações

Ep	Erro padrão
gl	Graus de liberdade
pH	Potencial hidrogeniônico
QMRes	Quadrado médio das respostas
rpm	Rotações por minuto

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	09
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. BIODIESEL – PETROQUÍMICA <i>VERSUS</i> PETRÓLEO	12
2.2. AS PRINCIPAIS FONTES CULTIVÁVEIS DE BIODIESEL NO BRASIL	14
2.3. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	16
2.3.1. Introdução	16
2.3.2. O uso de catalisadores químicos	17
2.3.3. O uso de catalisadores enzimáticos	18
2.3.4. Catálise química	19
2.4. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	21
2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	22
2.6 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	23
3. OBJETIVOS	24
3.1. OBJETIVO GERAL	24
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4. METODOLOGIA	25
4.1. ALCOÓLISE DO ÓLEO VEGETAL UTILIZANDO NaOH COMO CATALISADOR	25
4.1.1. Substrato	25
4.1.2. Catalisador	25
4.1.3. Procedimento experimental e análise estatística	26
4.2. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	32
4.2.1. Procedimento experimental e análise estatística	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6. CONCLUSÕES	52
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

## 1. INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações econômicas e com o meio ambiente, além das previsões que as reservas de energia não renováveis cheguem ao fim nos próximos 50 anos têm incentivado à busca de novas fontes de energia tais como, energia solar (painéis com células fotovoltaicas), energia eólica e os biocombustíveis.

No Brasil, 39,7% da energia gerada é proveniente da queima de combustíveis derivados do refino do petróleo. O óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, sendo empregado no transporte terrestre, transporte ferroviário, transporte aquático, na alimentação de equipamentos industriais e em termoelétricas para a geração de energia. (MME, 2005). A combustão do diesel produz um grande número de poluentes, tais como óxidos de enxofre, monóxidos e dióxidos de carbono, material particulado, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos etc. (PETROBIO, 2005).

O biodiesel é um biocombustível renovável não produz óxido de enxofre e minimiza em 1/3 as partículas emitidas, em comparação com o óleo diesel obtido do petróleo. Em função destas vantagens em relação ao meio ambiente, o biodiesel pode ser esperado como um substituto para o óleo diesel convencional (MURAYAMA, 1994; ISO et al., 2001). Até o presente, o biodiesel tem sido obtido pela transesterificação (alcoólise), reação química de uma gordura ou óleo (triglicerídios) com um álcool, formando ésteres e glicerol. Um catalisador básico ou ácido ou ainda uma enzima é utilizado para aumentar a velocidade da reação (MA e HANNA, 1999).

A transesterificação de óleos vegetais pode ocorrer via catálise homogênea ou heterogênea. Atualmente, a catálise homogênea é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. A catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, particularmente devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência (SOLDI, OLIVEIRA e RAMOS, 2006).

Dentre as matérias-primas nacionais que apresentam interesse na produção de compostos de alto valor agregado, a partir de oleaginosas, destacam-se os óleos de soja, de mamona, de dendê, amendoim girassol, pinhão manso, entre outros.

O óleo de soja é utilizado principalmente na indústria de alimentação, sendo recentemente introduzido como matéria prima para a produção do biocombustível biodiesel (ABIOVE, 2006).

O Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja. Inicialmente, o óleo de soja brasileiro era destinado ao mercado interno. Mais tarde começou a ser exportado para mercados de menor poder aquisitivo, como os mercados asiáticos.

O metanol é o álcool comumente utilizado nas reações de transesterificação catalisadas por álcalis, ácidos ou enzimas (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001). Entretanto, No caso do Brasil, o álcool mais viável é o etanol, obtido da cana-de-açúcar, o qual tem força natural desde que o Brasil se tornou o maior produtor mundial, com uma tecnologia de produção bem estabelecida, grande capacidade industrial, com plantas instaladas em todo o país e devido ao fato de que o etanol é obtido de um recurso renovável (FACCIO, 2004).

O rendimento da reação de transesterificação para a produção do biodiesel é afetada pela temperatura de reação, tipo e concentração do catalisador e razão molar etanol/óleo vegetal (ENCIMAR et al., 2002). Assim como o rendimento da reação, o processo de purificação do biodiesel consiste basicamente de três etapas - decantação, lavagem e secagem - também pode ser influenciado por algumas variáveis de processo, tais como a temperatura e pH da água utilizada na lavagem do biocombustível.

Levando-se em consideração estes fatos, torna-se necessário o estudo da otimização de processos que visa encontrar condições ótimas de operação de processos, principalmente os industriais. Essa otimização pode ser conseguida aliando a metodologia de superfícies de resposta com planejamentos fatoriais (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

O presente trabalho apresenta os estudos para avaliar o processo de produção do biodiesel em unidade piloto bem como realizar o estudo das variáveis de processo que influenciam a etanolise do óleo de soja utilizando um catalisador básico hidróxido de sódio e as que influenciam no processo de purificação do biodiesel.

Como forma de embasamento ao trabalho ora proposto, serão apresentados nos primeiros capítulos: a introdução e a revisão bibliográfica, procurando fornecer base teórica. O capítulo 3 apresenta os objetivos do presente trabalho; o capítulo 4 apresenta materiais e métodos analíticos utilizados no decorrer do trabalho; o capítulo 5 apresenta os

resultados obtidos na alcoólise química e na purificação do biodiesel de soja obtido. Como forma de finalizar o trabalho, as conclusões bem como sugestões para trabalhos futuros serão apresentadas nos capítulos 6 e 7, respectivamente.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. BIODIESEL – PETROQUÍMICA *VERSUS* PETRÓLEO**

Para um país como o Brasil, que possui condições extremamente favoráveis e com grande extensão territorial, produzir o biodiesel como uma opção de energia renovável para uso na sua matriz energética, parece ser uma excelente opção, não só econômica, mas por produzir menos poluentes que o diesel do petróleo.

Esse combustível servirá como complemento ao óleo diesel comum e, futuramente, poderá ser usado de forma integral nos motores diesel se houver oferta suficiente. O programa de produção do combustível prevê a autorização de seu uso para 2006, com a mistura de 2% do óleo de origem vegetal no diesel mineral. A obrigatoriedade da mistura deverá ocorrer em 2008, e crescerá até atingir 5% em 2010 – fórmula conhecida com B5, em uma iniciativa similar à que ocorre com a gasolina, que recebe cerca de 25% de etanol. Com essa medida, estima-se que o Brasil reduza em 33% suas importações de diesel.

O uso exclusivo traz inúmeras vantagens, a começar pelo fato de ser um combustível totalmente nacional e 100% renovável. Há também ganhos ambientais, como a redução da emissão de gases poluentes. Segundo especialistas o uso do biodiesel na sua forma pura diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% (TORRES e ÁVILA, 2006).

O petróleo é uma fonte de energia esgotável e uma série de restrições pode ser listada como responsáveis pela alta do preço e volatilidade nos últimos anos, com perspectivas de incremento para os próximos. O petróleo é muito sensível a turbulência em regiões chave de produção e exportação. Ao aspecto geopolítico adiciona-se o lado estrutural. Alguns fatos comprovam o acirramento da relação oferta x demanda:

- Produção do óleo cru aumentou a uma taxa média de apenas 1,3% entre 1974 e 2004, comparada com a que ocorreu entre 1918 e 1973, que se situou em 7,2%;
- O crescimento da oferta é hoje 20% inferior ao crescimento anterior ao choque petrolífero de 1973. A desaceleração confronta-se com um novo dado geoeconômico recente do lado da procura – a emergência da China e da Índia;

- Segundo, as estimativas da Agência Internacional de Energia, a demanda por energia primária deverá expandir-se em 60% entre 2002 e 2030. Os principais propulsores serão a China, que saltará de 5,2 milhões de barris diários de óleo cru em 2002 para 13,3 milhões em 2030, e a Índia, que passará de 2,5 para 5,6 milhões no mesmo período;
- Qualquer alteração na demanda (consumidores e importadores) ou na oferta (produtores e exportadores), mesmo que pequena, provoca sempre variações significativas no preço;
- As reservas mundiais dariam conta para manter o abastecimento por mais 40 anos;
- Outra questão importante refere-se ao fato de que o petróleo é considerado uma fonte de energia não limpa, ou seja, poluente;
- Os EUA, que representam 25% do consumo mundial do petróleo mantêm suas previsões de crescimento de consumo e decréscimo da oferta doméstica em qualquer cenário traçado pelo governo para o longo prazo, tendendo a ficar cada vez mais dependente do petróleo importado.

Observa-se que se tornou vital para a economia mundial pesquisar a produção e uso de novas fontes de energia para reduzir a dependência dos combustíveis de origem fóssil que são finitos.

A ligação entre o setor de petróleo e a petroquímica pode ser explicada de forma simplificada quando se classifica a indústria petroquímica como cadeia produtiva que se estrutura em torno da utilização de derivados do petróleo, principalmente a nafta petroquímica, da qual se produzem substâncias como o eteno, o propeno e os aromáticos. A nafta, assim como o gás natural são os insumos de uma central petroquímica. Alguns exercícios preliminares econométricos estabelecem um coeficiente de correlação entre os preços do barril-Brent e da nafta em torno de 0,85, o que implica em um índice bem elevado. Logo, preços elevados para o segmento petrolífero tendem a reduzir a margem para as centrais petroquímicas. A possibilidade do setor petroquímico, em algumas linhas de produção, ter como matéria-prima outra fonte, e ainda renovável representa uma mudança, uma quebra de paradigma no segmento (TORRES e ÁVILA, 2006).

Com esse panorama, o mundo todo começa a pesquisar mais intensamente outras fontes possíveis de energia, algumas das quais já haviam sido estudadas no passado, como

os biocombustíveis-renováveis e não-poluente. Portanto, o momento é de escolha de quais tecnologias deverão ser adotadas e de quais matérias-primas utilizar.

A viabilidade do biodiesel acontece em linha com a superação de diversas dificuldades provenientes da introdução de inovações em ambientes fortemente protegidos por trajetórias e sinergias tecnológicas e muito consolidadas.

## **2.2. AS PRINCIPAIS FONTES CULTIVÁVEIS DE BIODIESEL NO BRASIL**

O Brasil se destaca pela sua grande diversidade e produtividade de grãos que podem ser utilizados na fabricação de óleos vegetais (soja, mamona, dendê, algodão, canola, amendoim, pupunha e outras), apresentando neste sentido, uma grande abertura para uma alternativa energética, no caso da substituição do diesel por biocombustíveis, ou seja, o diesel produzido a partir de óleos vegetais. Em algumas regiões, como o Nordeste Brasileiro, podem ser cultivadas algumas oleaginosas como: mamona, amendoim, gergelim, babaçu e outras (PERES, 2003).

Os óleos vegetais podem ser encontrados nas sementes das plantas e em algumas polpas de frutos. Os óleos vegetais são constituídos principalmente de glicerídeos, contendo outros lipídeos em pequenas quantidades. Os ácidos graxos que esterificam o glicerol apresentam, muitas vezes, cadeias alifáticas saturadas, mas, freqüentemente, cadeias insaturadas estão presentes. As diferenças funcionais entre os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais determinam as diferenças entre certas propriedades destes óleos tais como: ponto de fusão, calor e pesos específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica (PERES, 2003).

O álcool e os óleos vegetais compõem as principais fontes para extração de biocombustíveis. A partir de óleos vegetais é possível obter o biodiesel, com potencial energético equivalente ao petrodiesel, tendo como subproduto a glicerina (PERES, 2003).

A Tabela 1 apresenta características de alguns vegetais com potencial para produção do biodiesel e Tabela 2 apresenta as Áreas estimadas para produção de B5 (Adição de 5% de biocombustíveis ao combustível).



Tabela 1: Características de alguns vegetais com potencial para produção do biodiesel.

<b>Espécie</b>	<b>Origem do óleo</b>	<b>Conteúdo de óleo (%)</b>	<b>Meses de colheita</b>	<b>Rendimento em óleo (t/ha)</b>
Dendê (Elaeis Guineensis N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu (Attalea speciosa M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol (Helianthus annus)	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza ou Canola (Bassica napus)	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona (Recinus communis)	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim (Arachis Hipogaea)	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja (Glycine Max)	Grão	17	3	0,2-0,6

Fonte: Caderno NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – nº 2 (Janeiro de 2005).

Tabela 2: Áreas estimadas para produção de B5 (Adição de 5% de biocombustíveis ao combustível) .

Região	Óleo vegetal para B5, 1.000 m <sup>3</sup>	Matéria-prima	Área ha
Sul	7.200	Soja	600
Sudeste	15.840	Soja	1.320
Nordeste	5.400	Mamona	600
Norte	3.240	Dendê	35
Centro-oeste	4.320	Soja	360
Total	36.000		2.916

Fonte: Caderno NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – nº 2 (Janeiro de 2005).

## 2.3. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

### 2.3.1. INTRODUÇÃO

A transesterificação de óleos e gorduras, também conhecida como alcoólise, consiste no deslocamento de um tri-álcool (glicerina) por mono-álcool de cadeia curta, transformando os triglicerídeos em uma mistura de mono-ésteres de ácidos graxos, largamente conhecida como biodiesel (Figura 1). Usualmente o biodiesel é preparado utilizando ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou bases (NaOH) fortes como catalisadores (MA, 1999).

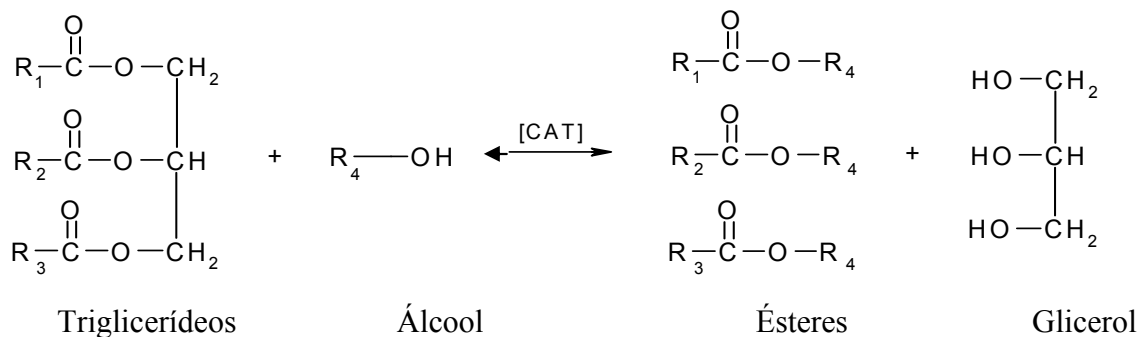


Figura 1 Transesterificação de triglicerídeos, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam à cadeia carbônica dos ácidos graxos e R<sub>4</sub>, a cadeia carbônica do álcool reagente.

Usualmente o biodiesel é preparado utilizando ácidos fortes como o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou bases fortes como o hidróxido de sódio (NaOH) (MA, 1999). Um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões, não sejam associados à corrosão e que apresentem alta atividade.

### **2.3.2. O USO DE CATALISADORES QUÍMICOS**

Os catalisadores químicos básicos tais como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são os mais utilizados na transesterificação de óleos e gorduras devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência (SOLDI, OLIVEIRA e RAMOS, 2006). Sendo, portanto, utilizados com frequência em escala industrial. Apesar dos elevados rendimentos obtidos quando da utilização de catalisadores básicos, como hidróxidos alcalinos, as reações devem ser conduzidas somente usando óleos vegetais neutros ou de baixa acidez, pois a presença de ácidos graxos livres neutraliza a ação catalítica. Além do mais, os catalisadores básicos, devido à formação de sabões, são associados à presença de emulsões no final da reação, dificultando as etapas de purificação do biodiesel formado, podendo conduzir quase sempre a perdas no rendimento da mistura de ésteres.

A catálise ácida possui a vantagem de não necessitar de reagentes com acentuado grau de pureza, pois o catalisador ácido é utilizado para esterificar os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, transformando-os em ésteres. Entretanto, os catalisadores ácidos estão associados à corrosão e apresentam atividades catalíticas muito inferiores às verificadas nos sistemas básicos. Cabe destacar aqui que a atividade, tanto dos sistemas básicos quanto dos ácidos, decresce drasticamente com o tamanho da cadeia do álcool, sendo pouco ativos ou completamente inativos para álcoois com mais de três átomos de carbonos (FREEDMAN, 1984).

Uma outra possibilidade descrita na literatura para substituir os catalisadores tradicionais ácidos ou básicos, foram os de sistemas heterogêneos. Diversos aluminossilicatos, óxidos, hidróxidos e carbonatos, contendo metais representativos e de

transição, além de polímeros orgânicos, vêm sendo estudados em reações de transesterificação (SOLDI, OLIVEIRA e RAMOS, 2006). Estes catalisadores heterogêneos, principalmente os ácidos, são ativos para álcoois de alto peso molecular, atingindo conversões acima de 95% em sistemas onde os catalisadores tradicionais não funcionam (FREEDMAN, 1984), com a vantagem de não produzirem corrosão ou emulsão, facilitando assim a separação dos produtos obtidos. Infelizmente estes catalisadores apresentam atividades inferiores aos usuais. Este decréscimo nas atividades ocorre devido a problemas de difusão, uma vez que estes meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo/metanol/catalisador).

### **2.3.3. O USO DE CATALISADORES ENZIMÁTICOS**

Uma das alternativas em relação ao sistema catalítico para a produção de biodiesel propostas na literatura foi o uso de catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada (FUKUDA et. al., 2001).

As lipases são comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas. Antigamente, elas eram predominantemente obtidas a partir do pâncreas de animais e usadas como auxiliar digestivo para consumo humano. Atualmente as lipases são produzidas, preferencialmente, a partir de microrganismos devido às facilidades de controle e de aumento da capacidade produtiva dos processos fermentativos. Em geral, os microrganismos mais utilizados para produção de lipases são fungos dos gêneros *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Geotrichum* e *Mucor*. As lipases são usualmente estáveis em soluções neutras à temperatura ambiente. A maioria das lipases apresenta sua atividade ótima na faixa de temperatura de 30 a 40 °C. Sua termoestabilidade varia consideravelmente em função de sua origem, sendo as lipases microbianas as que possuem maior estabilidade térmica (FACCIO, 2004).

As desvantagens do uso destes catalisadores enzimáticos na produção do biodiesel são: o seu alto custo e a sua rápida desativação na presença de metanol e etanol tornando-se, desta forma, inviável seu uso comercial (FUKUDA et. al., 2001).

### 2.3.4. CATÁLISE QUÍMICA

Os óleos vegetais ou glicerídeos são produtos naturais constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol, cuja cadeia de ácidos graxos contém de 8 a 20 átomos de carbono, conforme Figura 2:

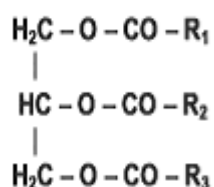


Figura 2: Representação de um ácido graxo onde:  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \dots, \text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{C}_{19}\text{H}_{39}$

O processo convencional de alcoólise consiste basicamente em introduzir a carga de óleo vegetal a um reator, dotado de agitador e com sistema de aquecimento indireto, onde os glicerídeos são submetidos ao ataque por metanol ou etanol, em excesso, na presença de catalisadores ácidos ou básicos (OLIVEIRA, 1999), conforme Figura 3:

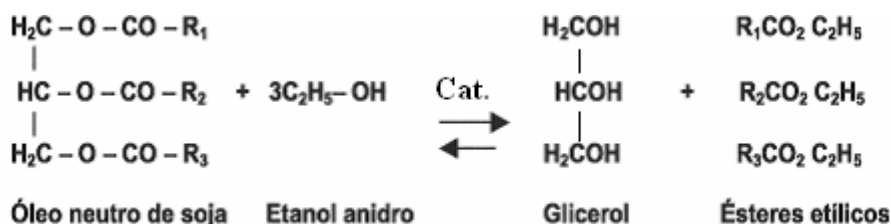


Figura 3: Transesterificação de triglicerídeos, onde  $\text{R}_1, \text{R}_2$  e  $\text{R}_3$  representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.

A mistura resultante, principalmente ésteres, glicerina e catalisador, constitui-se de duas fases distintas que são separadas no próprio reator. A fase superior desta mistura representa os ésteres, enquanto a camada inferior é formada essencialmente de glicerina, obtida no curso da reação em rendimentos de 10-12% sobre o peso do óleo e que pode ser separada por decantação. No entanto, antes da filtração, a mistura de ésteres deve ser lavada

com água quente de modo a eliminar traços de catalisador e sabão, no caso de uso de catalisadores básicos, ou de glicerina residual (FACCIO, 2004).

Os equipamentos necessários para este processo incluem reatores, trocadores de calor, bombas de alimentação e de descarga, tanques de decantação, centrífugas, bombas de vácuo, destiladores e condensadores, filtros e outros.

O emprego de catalisadores ácidos além de proporcionar baixos rendimentos e longos tempos de reação quando comparado ao uso de catalisadores básicos, possui o inconveniente da ação corrosiva destes compostos, conforme já mencionado no presente trabalho, o que implicaria na necessidade de equipamentos específicos para este uso.

As reações de transesterificação em que são usados os catalisadores básicos, como os hidróxidos alcalinos, devem ser conduzidas somente usando óleos vegetais neutros, ou de baixa acidez, não superior a 0,5% (p/p) (índice de acidez de 1), pois a presença de ácidos graxos livres neutraliza a ação catalítica. O teor máximo de água recomendado para aplicação de catalisadores alcalinos é de 0,06% (p/p) (FACCIO, 2004).

A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, obtendo-se 3 moles de ésteres e 1 mol de glicerol. Uma razão molar óleo-etanol maior resulta em uma maior conversão em ésteres num curto tempo. Na transesterificação do óleo de amendoim com etanol, uma razão molar de 1:6 liberou significativamente mais glicerol que uma razão molar de 1:3 (FEUGE e GROSE, 1949). FREEDMAN et al. (1984) estudaram o efeito da razão molar (1:1 a 1:6) na conversão de óleos vegetais em ésteres. Os óleos de soja, girassol, amendoim e algodão tiveram comportamento similar, mas com maior conversão na razão 1:6. Assim, razão molar de 1:6 é normalmente empregada em processos industriais para obter metil éster com rendimento superior a 98% (FEUGE e GROSE, 1949).

Na metanólise do óleo de mamona a reação ocorreu mais satisfatoriamente entre 20-35 °C, com razão molar de 1:6 a 1:12 e 0,0005 a 0,35% p/p de NaOH (SMITH, 1949). Para a transesterificação do óleo de soja refinado e metanol (1:6) usando 1% p/p de NaOH, três diferentes temperaturas foram usadas. Após 0,1 h, a conversão em ésteres foi de 94, 87 e 64% para 60, 45 e 32 °C, respectivamente. Após 1h, a conversão foi idêntica para 60 e 45 °C e diminuiu ligeiramente em 32 °C (FREEDMAN et al., 1984).

MUNIYAPPA et al. (1996) estudaram a redução do tempo de reação e da concentração de catalisador (NaOH) de 0,5 para 0,05% p/p não teve efeito significativo na conversão em metil éster em 90 minutos de reação. Com relação ao tempo de reação, observaram que com 0,10% p/p de NaOH a redução do tempo de reação foi de 90 para 5 minutos, sem efeito significativo na conversão. Estudos de otimização concluíram que maior conversão (98%) de triglicerídeos em metil ésteres pôde ser obtida com 0,10% p/p de catalisador após 5-10 minutos de reação.

#### 2.4. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Dado o caráter reversível da reação de transesterificação, faz-se necessário utilizar um dos reagentes de partida em excesso (álcool) para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos, conforme já mencionado no presente trabalho. Entretanto mesmo com o álcool em excesso vários intermediários são gerados paralelamente a formação dos ésteres de etila. Para a remoção dessas impurezas de forma a aumentar a pureza do produto principal, é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem, conforme mencionado no presente trabalho. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoglicerídeos, conforme Figura 4, de forma a atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução 42 (ANP, 2004).

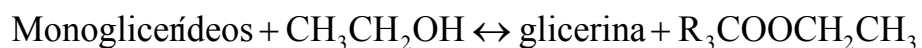
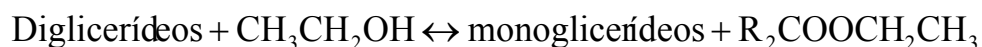
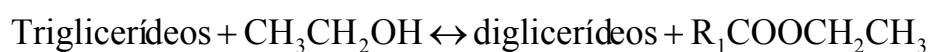


Figura 4: etapas da reação de transesterificação, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.

## 2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A experimentação tem o objetivo de entender melhor o processo em estudo e dessa forma melhorar (otimizar) as condições de operação. Um dos problemas mais frequentes para quem realiza experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre as outras variáveis de interesse (BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Certo número de fatores (F1, F2,...) atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas (R1,R2,...). Os fatores são as variáveis que se pode manipular, sendo neste caso: a temperatura do óleo vegetal, o tempo de reação, a concentração do catalisador, o excesso de álcool e a velocidade de agitação na mistura reacional.

O sistema atuando como uma função, desconhecida em princípio, que opera sobre as variáveis de entrada (fatores) e produz como saída as respostas observadas, nas quais estamos interessados, e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores. O nosso objetivo é descobrir essa função ou pelo menos obter uma boa aproximação para ela. Aqui a resposta de interesse é o rendimento do biodiesel atingido experimentalmente.

Após identificar os fatores e as respostas de interesse no processo, precisamos definir de forma clara o objetivo dos nossos experimentos, ou seja, o que pretendemos alcançar. Neste estudo pretendemos encontrar os valores das variáveis manipuladas.

Apesar de ser comumente aceito de que modificando uma variável e mantendo outras constantes pode-se encontrar o valor ótimo desta variável, o valor verdadeiro só seria encontrado em circunstâncias especiais. Segundo Barros (2003) é conveniente fazer variar todos os fatores ao mesmo tempo, pois as variáveis podem se influenciar mutuamente e, o valor ótimo de uma variável pode depender do valor de outra. Essa interação entre as variáveis ocorre com muita frequência.

O principal objetivo do planejamento de experimentos é, através de princípios estatísticos, extrair do sistema em estudo, o máximo de informação útil, realizando o mínimo de experimentos possíveis e assim determinar a interação entre variáveis de forma racional e econômica.

O principal aspecto a ser definido no planejamento é que tipo de informação estamos buscando, isto é, ao final dos experimentos o que queremos saber. Dependendo do que se queira, algumas técnicas serão mais vantajosas, enquanto outras serão simplesmente



inócuas (BARROS et al, 2003). A Tabela 3 mostra as principais técnicas utilizadas para o planejamento experimental.

Tabela 3: Principais técnicas utilizadas para planejamento experimental.

<b>Objetivo</b>	<b>Técnica</b>
Triagem de variáveis	Planejamento fracionário
Avaliação da influência de variáveis	Planejamento fatorial completo
Construção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, simplex
Construção de modelos mecânicos	Dedução a partir de princípios gerais

Fonte: BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 2003.

As técnicas de planejamento utilizadas para este trabalho foram: o Planejamento Fatorial Fracionado para a produção do biodiesel de soja e a técnica do Fatorial Completo para o estudo da purificação deste biodiesel.

## 2.6 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Em que pese a relevância científica e tecnológica da produção de ésteres a partir da alcoólise de óleos vegetais, visando posterior aplicação tanto na indústria oleoquímica quanto na obtenção de um biocombustível, verificou-se a partir do estado da arte a ausência de um estudo sistemático referente ao sistema reacional de interesse deste trabalho e de um estudo sobre a influência das variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel.

Levando-se em conta a disponibilidade de matérias-primas nacionais, a relevância na obtenção de produtos de alto valor agregado a partir destes compostos e das lacunas existentes no tema, configurou-se a proposta do presente trabalho.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem por objetivos o estudo das variáveis de processo da produção do biodiesel de soja em unidade piloto, via alcoólise em meio alcalino, e o estudo das variáveis de processo da purificação deste biodiesel.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Verificação da influência das seguintes variáveis na conversão do biodiesel: temperatura de reação; razão molar óleo-etanol; concentração de catalisador hidróxido de sódio; tempo de reação; e velocidade de agitação no meio reacional;
- Realização de um estudo estatístico para a análise do processo de produção do biodiesel de soja utilizando a técnica do planejamento fatorial fracionado através dos dados experimentais obtidos;
- Verificação da influência da temperatura e do pH da água utilizada na lavagem, no processo de purificação do biodiesel;
- Realização de um estudo estatístico para a análise do processo de purificação do biodiesel de soja utilizando a técnica do planejamento fatorial fracionado, através dos dados experimentais obtidos.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. ALCOÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO NaOH COMO CATALISADOR**

O composto químico hidróxido de sódio (NaOH) foi o catalisador utilizado nos experimentos, devido as suas melhores vantagens em comparação aos outros catalisadores utilizados na produção do biodiesel, conforme já mencionado no presente trabalho. A reação da alcoólise do óleo de soja foi realizada em unidade piloto utilizando NaOH como catalisador, tendo sido estudada a influência das variáveis do processo e a otimização das condições experimentais para a produção do biodiesel.

#### **4.1.1. SUBSTRATO**

O óleo de soja refinado comercial da marca LIZA foi utilizado como substrato sem nenhum tratamento prévio. Álcool etílico anidro com 98% de pureza também foi utilizado em todos os experimentos como substrato.

#### **4.1.2. CATALISADOR**

O catalisador utilizado nesta etapa do trabalho foi o hidróxido de sódio (NaOH) (NUCLEAR) PA.

#### 4.1.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os experimentos foram realizados em unidade piloto, Figura 5. Esta unidade consiste em um reator de vidro encamisado com capacidade de 3 L, provido de camisa de circulação de água aquecida e agitação mecânica. A temperatura do reator foi mantida através de um banho termostaticado (Modelo TE-184, fabricante Tecnal) e medida com um multímetro digital (Modelo ET-14000, fabricante Minipa).



Figura 5: Unidade piloto para a produção do biodiesel.

De acordo com as condições determinadas no planejamento experimental, a quantidade de óleo de soja foi fixada em 800 g, enquanto que as quantidades de etanol e do catalisador NaOH seguiram os valores do planejamento de experimentos, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis.

Depois de decorrido o tempo de reação estabelecido no planejamento de experimentos o biodiesel contendo impurezas foi transferido do reator para um funil de separação, onde foram adicionados, primeiramente, 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5% para neutralizar o catalisador básico NaOH. Após a adição da solução ácida ocorreu a separação de fases, onde a fase superior estava rica em biodiesel. Após a lavagem com a solução diluída de ácido sulfúrico, o biodiesel foi purificado através da lavagem com água destilada. No fim de cada operação de lavagem, o pH do biodiesel foi medido e foi verificado se o pH do mesmo estava próximo ao pH da água destilada usada na lavagem do mesmo. Ao término dos processos de lavagem, o pH apresentou um valor bastante próximo

do referente à água destilada, sendo este o indicativo de que o catalisador NaOH presente no biodiesel já foi removido.

#### 4.1.3.1. DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO EM ÉSTERES

A conversão do óleo em biodiesel foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID. A amostra a ser analisada foi preparada a partir da mistura de 0,15 mL do biodiesel previamente purificado com 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais hexano em dessecador). Uma alíquota de 1  $\mu$ L da amostra foi então injetada no cromatógrafo, com o auxílio de uma seringa de vidro de 10  $\mu$ L. A figura 6 apresenta o cromatograma obtido de um teste prévio à execução da matriz de planejamentos, o qual foi realizado partindo de uma quantidade de óleo de soja de 632 g; razão molar óleo-etanol 1:6; concentração de NaOH de 1% em relação à massa de óleo; temperatura da mistura reacional igual a 75°C; tempo de reação de 2 horas; e velocidade de agitação igual a 250 rpm.

O cálculo do rendimento em ésteres foi efetuado com base nas massas e nas áreas sob os picos correspondentes aos ésteres etílicos e ao padrão interno, através da equação 1:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_p A_b f}{m_b A_p} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$m_p$  é o peso do padrão interno (0,08 g),  $A_b$  é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min),  $F$  é o fator de resposta (0,78),  $A_p$  é a área do pico referente ao padrão interno (Tricaprilina mais hexano - pico detectado entre 15 min e 18,5 min) e  $m_b$  é o peso da amostra (0,15 g).

As análises de conversão foram feitas em duplicata, sendo em seguida calculada a conversão média de cada experimento. Para a reação, cujo cromatograma é apresentado na Figura 6, a conversão obtida foi de 98%.

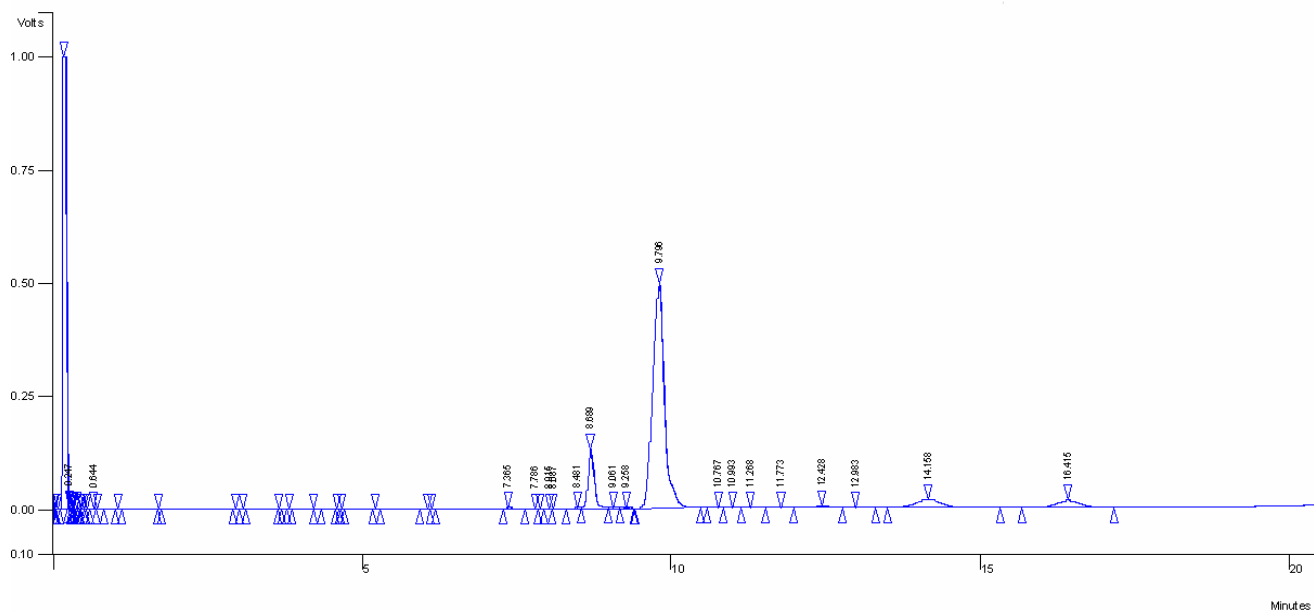


Figura 6: Cromatograma obtido na etanólise do óleo de soja.

O fluxograma do procedimento experimental está sendo apresentado na Figura 7:

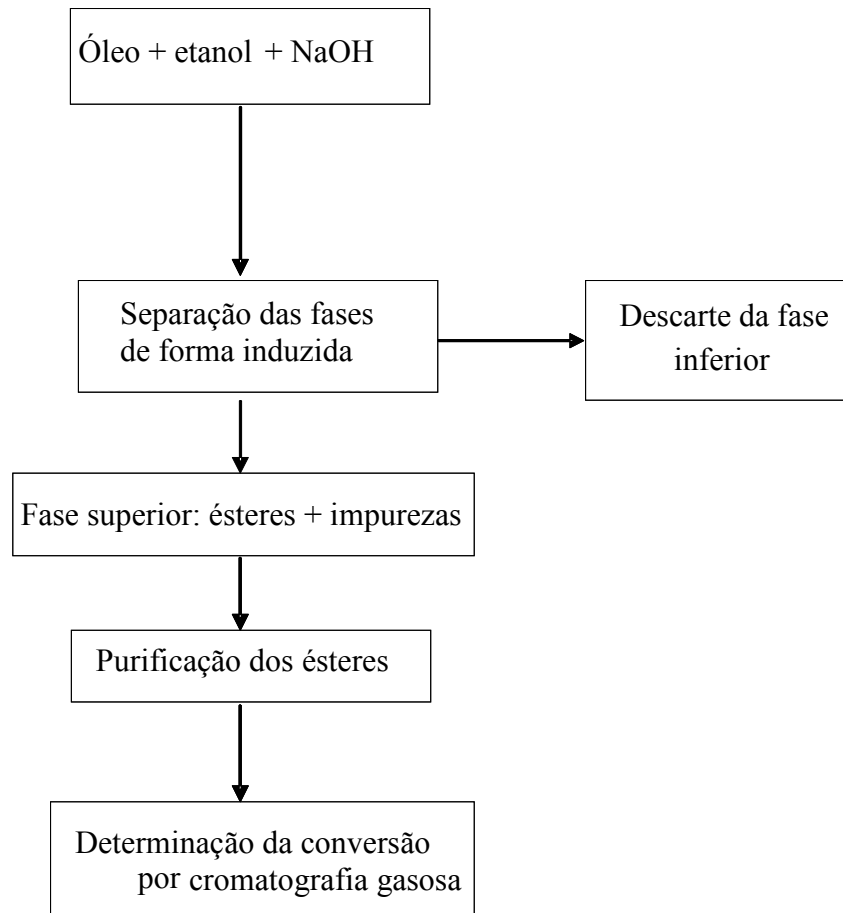


Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental para a reação de alcoólise utilizando catalisador químico NaOH.

#### 4.1.3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese de ésteres, resultantes da reação de alcoólise, foi realizado um planejamento experimental fatorial saturado com 2 níveis e 5 variáveis. As variáveis estudadas nesta etapa foram: temperatura do sistema reacional, razão molar óleo-etanol, concentração de NaOH, tempo de reação e velocidade de agitação no sistema reacional. O intervalo de estudo das variáveis foi escolhido de modo a abranger grande parte dos estudos apresentados na literatura,

referentes a alcoólise de óleos vegetais utilizando catalisadores alcalinos. Estes valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Intervalo de estudo das variáveis – alcoólise utilizando catalisador NaOH

Variável	Intervalo
Temperatura [T] (°C)	30-70
Razão molar óleo-etanol [R]	1:4-1:10
Concentração de NaOH [C] (%p/p)	0,5-1,5
Tempo [t] (h)	0,5-2
Velocidade de agitação [v] (rpm)	150-350

O uso do planejamento fatorial e análise estatística permite expressar a conversão do processo como um modelo polinomial, podendo a resposta do processo ser escrita como uma função das variáveis significativas.

A matriz experimental para o planejamento fatorial é apresentada na Tabela 5. O nível -1 representa o limite inferior enquanto o nível +1 representa o limite superior de cada variável. O 0 (zero) representa os pontos intermediários do intervalo para cada variável.

Tabela 5: Matriz experimental empregada na reação de alcoólise do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador.

Experimento	T (°C)	R	C(%p/p)	t (h)	v (rpm)
1	30/-1	1:4/-1	0,5/-1	0,5/-1	350/+1
2	70/+1	1:4/-1	0,5/-1	0,5/-1	150/-1
3	30/-1	1:10/+1	0,5/-1	0,5/-1	150/-1
4	70/+1	1:10/+1	0,5/-1	0,5/-1	350/+1
5	30/-1	1:4/-1	1,5/+1	0,5/-1	150/-1
6	70/+1	1:4/-1	1,5/+1	0,5/-1	350/+1
7	30/-1	1:10/+1	1,5/+1	0,5/-1	350/+1
8	70/+1	1:10/+1	1,5/+1	0,5/-1	150/-1
9	30/-1	1:4/-1	0,5/-1	2/+1	150/-1
10	70/+1	1:4/-1	0,5/-1	2/+1	350/+1
11	30/-1	1:10/+1	0,5/-1	2/+1	350/+1
12	70/+1	1:10/+1	0,5/-1	2/+1	150/-1
13	30/-1	1:4/-1	1,5/+1	2/+1	350/+1
14	70/+1	1:4/-1	1,5/+1	2/+1	150/-1
15	30/-1	1:10/+1	1,5/+1	2/+1	150/-1
16	70/+1	1:10/+1	1,5/+1	2/+1	350/+1



#### 4.1.3.3. MODELO ESTATÍSTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Através dos dados experimentais obtidos, foi elaborado um modelo linear com as variáveis estudadas codificadas pela letra  $x$ . Através deste modelo foi estimado o rendimento de biodiesel de soja usando valores codificados das variáveis estudadas. Estes valores codificados devem pertencer ao intervalo  $-1 \leq x \leq +1$ , o qual foi considerado neste trabalho.

Sendo assim, foi adotado o modelo matemático para a previsão das respostas desejadas:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_5x_5 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{14}x_1x_4 + \beta_{15}x_1x_5 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{24}x_2x_4 + \beta_{25}x_2x_5 + \beta_{34}x_3x_4 + \beta_{35}x_3x_5 + \beta_{45}x_4x_5 \quad (2)$$

Onde  $x_i$  são variáveis codificadas.

Como no presente trabalho está sendo considerado apenas os níveis baixo e alto,  $x_i$  assume os valores  $-1$  e  $+1$ .

Ademais,  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{15}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{25}, \beta_{34}, \beta_{35}$  e  $\beta_{45}$  são os parâmetros do modelo de regressão, que podem ser estimados através do método dos mínimos quadrados.

Para fins práticos, a estimativa de  $\beta_0$  é a média geral das respostas e, as estimativas dos demais parâmetros foram obtidas através da metodologia descrita por NETO *et al.*, (2003).

$$\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (3)$$

Onde:

$X$  é a matriz de planejamento;

$Y$  é a matriz coluna contendo as respostas do planejamento.

#### **4.1.3.4. DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA**

O efeito principal das variáveis selecionadas foi calculado de acordo com a metodologia descrita por NETO *et al.*, (2003). No caso de um planejamento fatorial fracionário com dois níveis e  $k$  variáveis, o efeito  $E$  de uma determinada variável  $i$  é calculado a partir da equação:

$$E = \frac{1}{2^{k-2}} X_i^t Y \quad (4)$$

Onde  $X_i^t$  é a matriz linha que é obtida transpondo a coluna da matriz de planejamento correspondente à variável  $i$  e  $Y$  é a matriz coluna obtida com os valores da variável resposta do planejamento.

#### **4.2. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA**

No presente trabalho foi estudado o processo de purificação do biodiesel através de sua lavagem. Para a lavagem do biodiesel produzido, a água foi escolhida como solvente, devido a seu baixo custo e a afinidade com a maioria das impurezas do meio reacional.

##### **4.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA**

O biodiesel foi produzido para os testes de purificação através da alcoólise do óleo de soja com NaOH e etanol anidro, segundo a metodologia de Zagonel *et al.* (2003). O biodiesel produzido a partir das condições do experimento 11 da matriz de experimentos da Tabela 5 foi o escolhido para realizar os experimentos da purificação. Após a reação, o biodiesel foi deixado em repouso em um balão de decantação e, em seguida, separado do glicerol.

Uma quantidade de 78 gramas de biodiesel foi levada ao funil de separação, sendo adicionados 19,5 gramas de água ( a determinada temperatura e pH, de acordo com a matriz experimental), Tabela 7. Para a primeira lavagem, a mistura foi agitada no funil de separação sendo deixada em repouso até ocorrer a separação das fases. Ocorrida a separação, o pH da fase inferior (água de lavagem) foi medido. Este procedimento foi repetido diminuindo progressivamente, a quantidade de água de lavagem até o biodiesel de soja atingir o pH igual a 7. Finalmente, totalizada a quantidade de água utilizada em cada experimento.

Visando determinar as condições experimentais que minimizassem a quantidade de água utilizada na lavagem do biodiesel para sua purificação, bem como possibilitar a avaliação dos efeitos independentes das variáveis de processo, um planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 2 variáveis foi realizado. As variáveis estudadas nesta etapa foram: temperatura e pH da água de lavagem. O intervalo de estudo das variáveis foi escolhido de modo a abranger grande parte dos estudos apresentados na literatura, referentes a purificação do biodiesel. Estes valores são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Intervalo de estudo das variáveis - Purificação do biodiesel.

Variável	Intervalo
Temperatura da água de lavagem [T] (°C)	30-70
pH da água de lavagem [pH]	3-7

O mesmo procedimento, com relação a análise estatística, para construção do modelo empírico e avaliação do efeito das variáveis foi realizado para o estudo da purificação do biodiesel. A matriz de experimental para o planejamento fatorial é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Matriz experimental empregada na purificação do biodiesel produzido através da reação de alcoólise do óleo de soja utilizando NaOH como catalisador.

Experimento	pH	T (°C)
1	3/-1	30/-1
2	7/+1	30/-1
3	3/-1	70/+1
4	7/+1	70/+1
5	5/0	50/0
6	5/0	50/0
7	5/0	50/0

**OBS:** Ao final de cada experimento foi verificado se o pH do biodiesel de soja atingiu o valor igual sete.

#### 4.2.2. MODELO ESTATÍSTICO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Através dos dados experimentais obtidos, foi elaborado um modelo linear com as variáveis estudadas codificadas pela letra  $k$ . Este modelo servirá para estimar a quantidade de água gasta na purificação do biodiesel de soja usando valores codificados das variáveis estudadas no presente trabalho. Estes valores codificados devem pertencer ao intervalo  $-1 \leq k \leq +1$ , o qual foi considerado neste trabalho.

Sendo assim, foi adotado o modelo matemático para a previsão das respostas desejadas:

$$w = \alpha_0 + \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2 + \alpha_{12} k_1 k_2 \quad (5)$$

Onde  $k_i$  são variáveis codificadas. Como no presente trabalho está sendo considerado apenas os níveis baixo e alto,  $k_i$  assume os valores -1 e +1.

Ademais,  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_{12}$  são os parâmetros do modelo de regressão, que podem ser estimados através do método dos mínimos quadrados.

Para fins práticos, a estimativa de  $\alpha_0$  é a média geral das respostas e, as estimativas dos demais parâmetros foram obtidas através da metodologia descrita por NETO *et al.*, (2003).

$$\alpha = (K^t K)^{-1} K^t W \quad (6)$$

Onde:

K é a matriz de planejamento para a purificação do biodiesel de soja;

W é a matriz coluna contendo as respostas do planejamento, neste processo a resposta é a quantidade de água gasta para a purificação do biodiesel de soja.

#### **4.2.3. DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA**

O efeito principal das variáveis selecionadas foi calculado de acordo com a metodologia descrita por NETO *et al.*, (2003). No caso de um planejamento fatorial completo com dois níveis e  $k$  variáveis, o efeito  $Ep$  de uma determinada variável  $i$  é calculado a partir da equação:

$$Ep = \frac{1}{2^{k-1}} K_i^t W \quad (7)$$

Onde  $K_i^t$  é a matriz linha que é obtida transpondo a coluna da matriz de planejamento correspondente à variável  $i$  e W é a matriz coluna obtida com os valores da variável resposta do planejamento.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Os resultados de conversão obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Conversões obtidas na transesterificação do óleo de soja

Experimento	T (°C)	R	C(%p/p)	t (h)	v (rpm)	Conversão (%)
1	30	1:4	0,5	0,5	350	74
2	70	1:4	0,5	0,5	150	60
3	30	1:10	0,5	0,5	150	97
4	70	1:10	0,5	0,5	350	78
5	30	1:4	1,5	0,5	150	89
6	70	1:4	1,5	0,5	350	85
7	30	1:10	1,5	0,5	350	98
8	70	1:10	1,5	0,5	150	99
9	30	1:4	0,5	2	150	73
10	70	1:4	0,5	2	350	57
11	30	1:10	0,5	2	350	100
12	70	1:10	0,5	2	150	96
13	30	1:4	1,5	2	350	92
14	70	1:4	1,5	2	150	86
15	30	1:10	1,5	2	150	94
16	70	1:10	1,5	2	350	90

Logo após cada reação foi verificado se houve ou não separação espontânea de fases. Dos 16 experimentos realizados, apenas o experimento 11 apresentou separação espontânea de fases logo após o término da reação. As misturas reacionais dos experimentos 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 15 e 16 apresentaram esta separação após 48 horas. E os experimentos 5, 6, 13 e 14 não apresentaram a separação espontânea de fases.

### 5.1.1. ANÁLISE DA VARIÂNCIA E DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

O modelo estatístico para o cálculo do rendimento de biodiesel de soja pode ser representado pela equação 8:

$$y = 20,7 - 5,061x_1 + 5,865x_2 + 6,809x_3 - 11,749x_4 + 3,643x_1x_3 - 3,1x_1x_5 + 3,226x_2x_3 - 3,486x_2x_4 - 3,791x_2x_5 - 3,347x_3x_4 \quad (8)$$

Onde:

Os parâmetros de regressão -5,061; 5,82; 6,809; -11,749; 3,643; -3,1; 3,226; -3,486; -3,791; -3,347 foram obtidos a partir da equação 3. E o parâmetro 20,7 é a média de todas as respostas obtidas dos experimentos;

y é a estimativa da resposta quantidade de água para a purificação do biodiesel de soja;

$x_i$  é variável codificada da temperatura e que pertence ao intervalo:  $1 \leq k \leq +1$ .

Calculando os valores estimados através do modelo estatístico (Equação 8) já apresentado, obtiveram-se os valores descritos na Tabela 9. A Tabela 10 apresenta a análise da variância.

Tabela 9: Cálculo do resíduo (e).

Respostas (Y)	Estimados (y)	$e = Y - y$	$e^2$
74	74,97	-0,97	0,9409
60	60,97	-0,97	0,9409
97	97,97	-0,97	0,9409
78	78,97	-0,97	0,9409
89	89,97	-0,97	0,9409
85	85,97	-0,97	0,9409
98	98,97	-0,97	0,9409
99	99,97	-0,97	0,9409
73	73,97	-0,97	0,9409
57	57,97	-0,97	0,9409
100	100,97	-0,97	0,9409
96	96,97	-0,97	0,9409
92	92,97	-0,97	0,9409
86	86,97	-0,97	0,9409
94	94,97	-0,97	0,9409
90	90,97	-0,97	0,9409
89	86,47	2,53	6,4009
89	86,47	2,53	6,4009
97	86,47	10,53	110,8809

$$\sum e^2 = 138,7371$$

Tabela 10: Análise da variância.

Fonte de variação	Graus de liberdade (gl)	Soma de quadrados $\sum e^2$	Quadrados médios das respostas (QMRes)
Resíduo	3	138,7371	46,2457

Onde:

gl = é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados, isto é,  $gl = n - p$ ;

QMRes é a razão entre soma dos quadrados e os graus de liberdade, isto é,

$$QMRes = \frac{\sum e^2}{gl}.$$



Conforme já mencionado, através dos resultados obtidos no planejamento experimental foi possível determinar os coeficientes de regressão que estão apresentados na Tabela 11 juntamente com o erro padrão (ep) dos mesmos calculados através das seguintes equações:

Erro padrão para o coeficiente da constante  $\beta_0$  :

$$ep(\beta_0) = \sqrt{\frac{QMRes}{n}} \quad (9)$$

Erro padrão para os demais coeficientes  $\beta$  :

$$ep(\beta_p) = \sqrt{\frac{QMRes}{\sum x_i^2}} \quad (10)$$

Onde:

QMRes é o quadrado médio dos resíduos;

$x_i$  é a variável codificada que pertence ao intervalo  $-1 \leq x \leq +1$ ;

$n$  é o número de experimentos. No presente trabalho é igual a 19.

Analisando estes coeficientes de regressão obtidos a partir da equação 3, e o erro padrão pode-se determinar aqueles que foram estatisticamente significativos, conforme Tabela 11. Os coeficientes das variáveis: velocidade de agitação e os efeitos de interação da temperatura com a razão molar óleo: álcool; da temperatura com o tempo de reação; da concentração do catalisador com a velocidade de agitação; e do tempo com a velocidade de agitação não são estatisticamente significativos, visto que são menores que o erro padrão encontrado. Podendo, portanto, serem descartados no modelo estatístico, conforme equação 2.

Tabela 11: Coeficientes de regressão para a resposta do planejamento experimental da produção do biodiesel.

<b>Variáveis</b>	<b>Coeficientes de regressão</b>	<b>Erros padrão</b>
Média	20,7	1,56
Temperatura [T]	-5,061	1,7
Razão molar óleo:álcool [R]	5,865	1,7
Concentração de catalisador [C]	6,809	1,7
Tempo de reação [t]	-11,749	1,7
Velocidade de agitação [v]	1,411	1,7
Efeito de interação: T x R	-0,649	1,7
Efeito de interação: T x C	3,643	1,7
Efeito de interação: T x t	1,445	1,7
Efeito de interação: T x v	-3,1	1,7
Efeito de interação: R x C	3,226	1,7
Efeito de interação: R x t	-3,486	1,7
Efeito de interação: R x v	-3,791	1,7
Efeito de interação: C x t	-3,347	1,7
Efeito de interação: C x v	0,982	1,7
Efeito de interação: t x v	1,31	1,7

### 5.1.1.3 EFEITOS DAS VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Os efeitos principais assim como os efeitos de interação foram calculados através da equação 4 e estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Efeitos principais calculados das variáveis selecionadas

Variáveis	Efeitos (%)
Temperatura [T]	-8,25
Razão molar [R]	+17
Concentração de NaOH [C]	+12,25
Tempo [t]	+1
Velocidade de agitação [v]	-2,5
Efeito de interação: T x R	+1,75
Efeito de interação: T x C	+5
Efeito de interação: T x t	+0,75
Efeito de interação: T x v	-5,25
Efeito de interação: R x C	-9,75
Efeito de interação: R x t	+1
Efeito de interação: R x v	-2,5
Efeito de interação: C x t	-3,25
Efeito de interação: C x v	+1,75
Efeito de interação: t x v	0

Estes efeitos representam a influência que cada variável estudada exerce, isoladamente, sobre a resposta do sistema (neste caso, a conversão), e são interpretados da seguinte maneira:

- O rendimento da reação diminui 8,25%, em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30°C) para o seu nível superior (70°C);
- O rendimento da reação aumenta 17%, em média, quando a razão molar óleo de soja/etanol passa de seu nível inferior (1:4) para seu nível superior (1:10);
- O rendimento da reação sofre um aumento médio de 12,25% quando a concentração de NaOH passa de 0,5% para 1,5%;

- O rendimento da reação aumenta 1%, em média, se o tempo de reação for elevado de 0,5h para 2h;
- O rendimento da reação diminui em média 2,5%, se a velocidade de agitação passar de 150 rpm para 350 rpm;
- O rendimento da reação aumenta 1,75%, em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30°C) para o seu nível superior (70°C) e a razão molar óleo de soja/etanol passa de seu nível inferior (1:4) para seu nível superior (1:10);
- O rendimento da reação aumenta 5%, em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30°C) para o seu nível superior (70°C) e a concentração de NaOH passa de 0,5% para 1,5%;
- O rendimento da reação aumenta 0,75%, em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30°C) para o seu nível superior (70°C) e o tempo de reação for elevado de 0,5h para 2h;
- O rendimento da reação diminui 5,25%, em média, quando a temperatura passa de seu nível inferior (30°C) para o seu nível superior (70°C) e a velocidade de agitação passar de 150 rpm para 350 rpm;
- O rendimento da reação diminui 9,75%, em média, quando a razão molar óleo de soja/etanol passa de seu nível inferior (1:4) para seu nível superior (1:10) e a concentração de NaOH passa de 0,5% para 1,5%;
- O rendimento da reação aumenta 1%, em média, quando a razão molar óleo de soja/etanol passa de seu nível inferior (1:4) para seu nível superior (1:10) e o tempo de reação for elevado de 0,5h para 2h;
- O rendimento da reação diminui 2,5%, em média, quando a razão molar óleo de soja/etanol passa de seu nível inferior (1:4) para seu nível superior (1:10) e a velocidade de agitação passar de 150 rpm para 350 rpm;
- O rendimento da reação diminui 3,25%, em média, quando a concentração de NaOH passa de 0,5% para 1,5% e o tempo de reação for elevado de 0,5h para 2h;
- O rendimento da reação aumenta 1,75%, em média, quando a concentração de NaOH passa de 0,5% para 1,5% e a velocidade de agitação passar de 150 rpm para 350 rpm;

- O rendimento da reação não se altera quando o tempo de reação for elevado de 0,5h para 2h e a velocidade de agitação passar de 150 rpm para 350 rpm;

Os resultados dos efeitos principais e efeitos de interação estão representados graficamente no diagrama de pareto apresentado na Figura 8. Nele pode-se observar a forte influência que a razão molar óleo de soja/etanol, a concentração de NaOH, e a temperatura exercem sobre a reação. Uma possível explicação para o efeito negativo desta última variável é o fato de que temperaturas acima de 60°C tendem a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino, antes de completar a transesterificação (ENCINAR *et al.*, 2002).

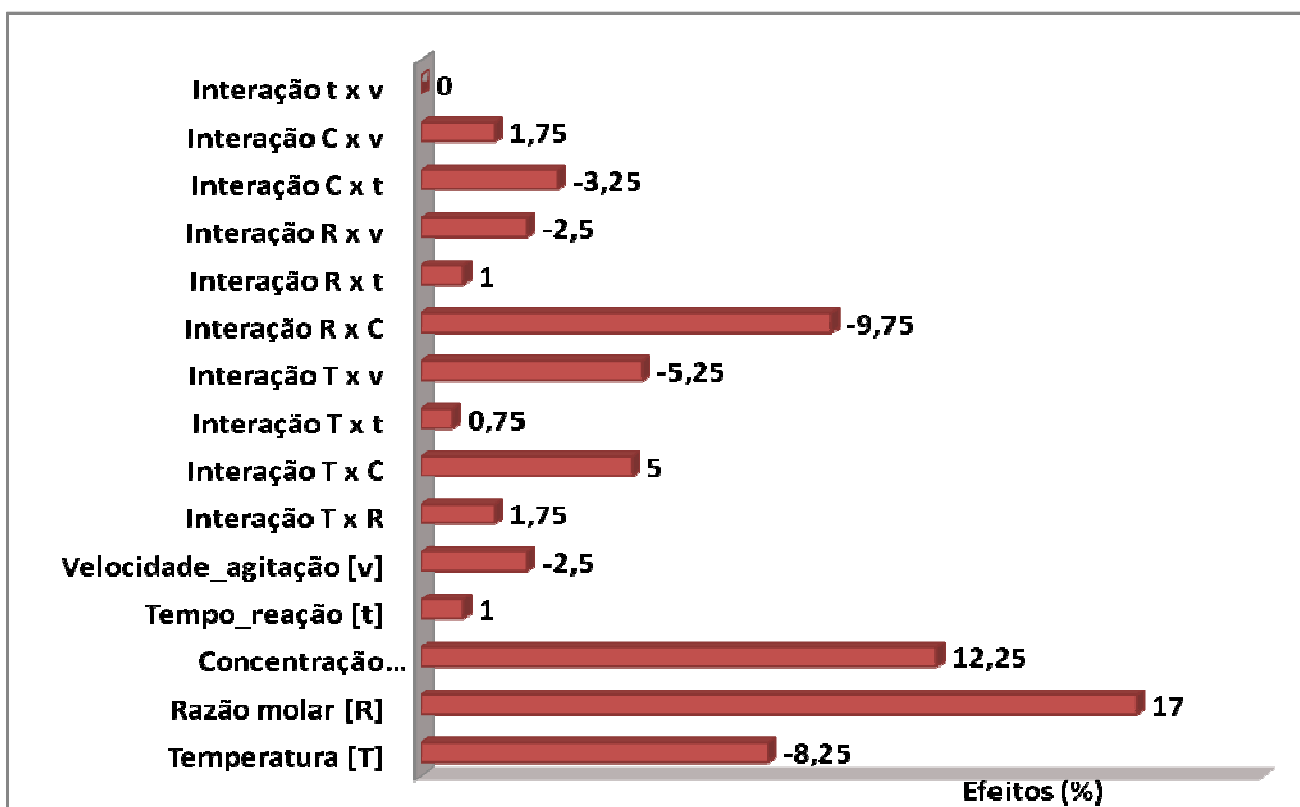


Figura 8 – Diagrama de pareto - Efeitos principais das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de soja.

Os experimentos realizados evidenciaram que a transesterificação etílica do óleo de soja possui uma alta taxa de reação, pois o efeito do tempo reacional foi pouco significativo (1%), no intervalo estudado. Nos momentos iniciais da reação, ocorreu uma mudança brusca na cor da mistura, que se tornou escurecida e logo após retornou à coloração

próxima da original. A reação atinge o equilíbrio num tempo inferior a 0,5h, o que é bastante relevante para o aproveitamento do processo em escala industrial, visto que um menor tempo de residência nos reatores proporciona um aumento na produtividade e significativas reduções nos custos com energia. A velocidade de reação também não apresentou efeito relevante sobre a produção de ésteres, uma vez que o aumento da velocidade de 250 rpm para 350 rpm provocou uma redução de apenas 2,5% na conversão, devido a um pequeno aumento na formação de produtos de saponificação. Dos efeitos de interação os que mais se apresentaram estatisticamente significativos foram os efeitos de interação da razão molar óleo:álcool com a concentração do catalisador, da temperatura com a velocidade de agitação e, da temperatura com a concentração de catalisador.

Das variáveis estudadas, apenas a razão molar óleo/etanol; a concentração de catalisador e a temperatura influenciam significativamente a conversão em ésteres, nos intervalos estudados. As Figura 9 e 10 apresentam a conversão em função da razão molar óleo/etanol e da concentração de NaOH, para as temperaturas de 30°C e 70°C, permitindo visualizar com maior clareza os resultados. Com a temperatura de 30°C (Figura 9), as conversões obtidas utilizando a razão molar 1:10 foram sempre superiores às obtidas com a razão molar de 1:4, independentemente da concentração de NaOH. Pode-se observar também que as quantidades de catalisador utilizadas praticamente não alteram a conversão da reação, quando são realizadas à temperatura de 30°C e com razão molar de 1:10, e que influenciam de maneira positiva o processo quando a razão passa a ser de 1:4.

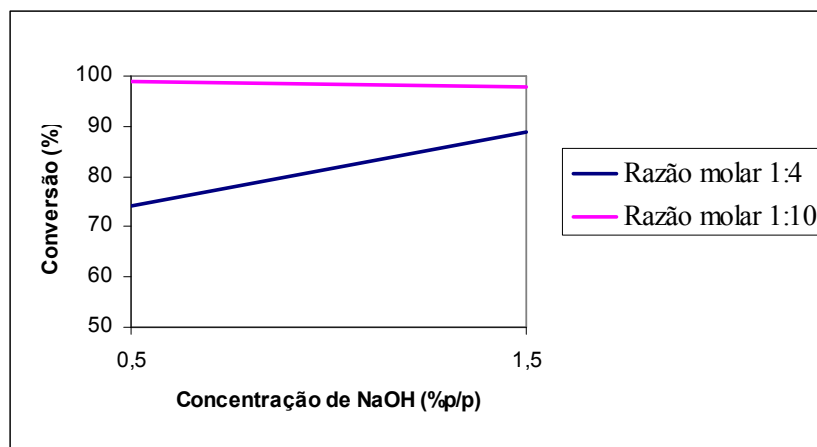


Figura 9 - Conversão em função da concentração de NaOH e a razão molar (30°C)

O gráfico apresentado na Figura 10 mostra que, à temperatura de 70°C, a quantidade de NaOH tem efeito positivo semelhante sobre a conversão, para as razões óleo/etanol estudadas.

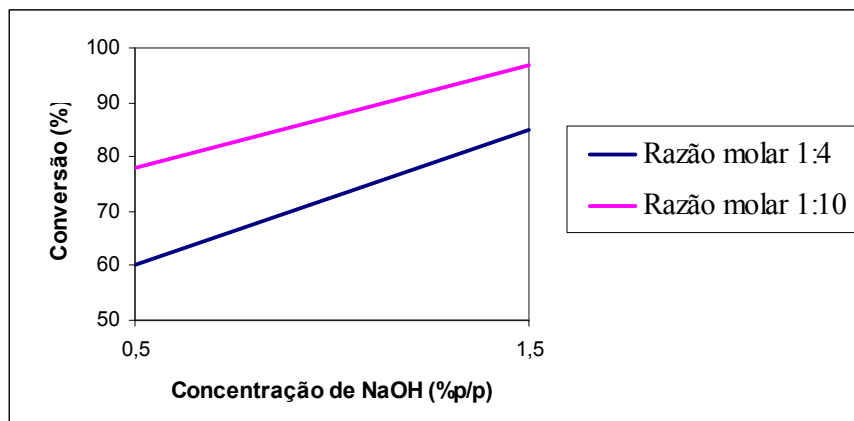


Figura 10 - Conversão em função da concentração de NaOH e a razão molar (70°C).

## 5.2. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

A Tabela 13 apresenta os resultados do planejamento fatorial completo.

Tabela 13: Resultados de um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> sem repetição.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Quantidade de água (mL)
1	2	30	62,47
2	5	30	65,59
3	2	70	55,71
4	5	70	60,75
5	3,5	50	60,2
6	3,5	50	59,4
7	3,5	50	59,6

### 5.2.1. ESTUDO ESTATÍSTICO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Conforme já mencionado a técnica escolhida para a análise estatística do processo de purificação do biodiesel de soja foi a do planejamento fatorial completo.

#### 5.2.1.1 MODELO ESTATÍSTICO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

O modelo estatístico obtido através da equação 5 para o processo de purificação do biodiesel de soja do presente trabalho é apresentado a seguir:

$$w = 60,53 + 2,04k_1 - 2,9k_2 + 0,48k_1k_2 \quad (11)$$



Onde:

Os parâmetros de regressão 2,04, -2,9 e 0,48 foram obtidos a partir da equação 6. E o parâmetro 60,53 é a média de todas as respostas obtidas dos experimentos;

w é a estimativa da resposta quantidade de água para a purificação do biodiesel de soja;

$k_1$  é variável codificada da temperatura e que pertence ao intervalo:  $-1 \leq k \leq +1$ ;

$k_2$  é variável codificada da razão molar óleo-etanol e que pertence ao intervalo:  $-1 \leq k \leq +1$ ;

### 5.2.1.2. ANÁLISE DA VARIÂNCIA E DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIOSDIESEL DE SOJA

Calculando os valores estimados através da equação 11, temos os valores descritos na Tabela 14. A Tabela 15 apresenta a análise da variância.

Tabela 14: Cálculo do resíduo (e) para o estudo da purificação do biodiesel de soja.

Respostas (W)	Estimados (w)	$e = W - w$	$e^2$
62,47	61,87	0,60	0,36
65,59	64,99	0,60	0,36
55,71	55,11	0,60	0,36
60,75	60,15	0,60	0,36
60,2	60,53	-0,33	0,1089
59,4	60,53	-1,13	1,2769
59,6	60,53	-0,93	0,8649

$$\sum e^2 = 3,6907$$

Tabela 15: Análise da variância para o estudo da purificação do biodiesel de soja.

Fonte de variação	Graus de liberdade (gl)	Soma de quadrados (SQRes)	Quadrados médios (QMRes)
Resíduo	3	3,6907	1,23

Conforme já mencionado, através dos resultados obtidos no planejamento experimental foi possível determinar os coeficientes de regressão que estão apresentados na Tabela 16 juntamente com o erro padrão (ep) dos mesmos calculados através das seguintes equações 5 e 6 apresentadas anteriormente:

Erro padrão para o coeficiente da constante  $\alpha_0$

$$ep(\alpha_0) = \sqrt{\frac{QMRes}{n}} \quad (12)$$

Erro padrão para os demais coeficientes  $\alpha$  :

$$ep(\alpha) = \sqrt{\frac{QMRes}{\sum k_i^2}} \quad (13)$$

Onde:

QMRes é o quadrado médio dos resíduos;

$k_i$  é a variável codificada que pertence ao intervalo  $1 \leq k \leq +1$ ;

$n$  é o número de experimentos. No presente trabalho é igual a 7.

Analisando estes coeficientes de regressão do processo de purificação do biodiesel obtidos a partir da equação 6 e o erro padrão, podemos determinar aqueles que foram estatisticamente significativos, conforme Tabela 16. Os coeficientes das variáveis: pH e temperatura da água de lavagem são estatisticamente significativos, visto que são menores que o erro padrão encontrado. Enquanto o coeficiente do efeito de interação pH com temperatura da água de lavagem pode ser descartado do modelo linear.

Tabela 16: Coeficientes de regressão do planejamento experimental para a purificação do biodiesel de soja.

<b>Variáveis</b>	<b>Coeficientes de regressão</b>	<b>Erros padrão</b>
Média	60,53	0,419
pH	2,04	0,554
Temperatura	-2,9	0,554
Efeito de interação: pH x Temperatura	0,48	0,554

Após a análise dos coeficientes de regressão. O modelo estatístico para o cálculo da quantidade de água gasta na purificação do biodiesel de soja pode ser assim representado:

$$w = 60,53 + 2,04x_1 - 2,9x_2 \quad (14)$$

### 5.2.1.3 DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS

Os efeitos principais das variáveis selecionadas e seus efeitos de interação foram então calculados a partir da equação 7, e seus valores encontram-se listados na Tabela 17.

Tabela 17 - Efeitos principais do processo de purificação.

Variáveis	Efeitos (mL)
pH	4,08
Temperatura	-5,8
Efeito de interação: pH x Temperatura	+0,96

Estes efeitos representam a influência que cada variável estudada exerce, isoladamente, sobre a resposta do sistema (neste caso, a conversão), e são interpretados da seguinte maneira:

- A quantidade de água gasta na purificação do biodiesel de soja aumenta 4,08 mL em média, quando o pH da água passa de seu nível inferior (pH=2) para o seu nível superior (pH=5);
- A quantidade de água gasta na purificação do biodiesel de soja diminui 5,8 mL em média, quando a temperatura da água passa de seu nível inferior (30 °C) para o seu nível superior (70 °C);
- A quantidade de água gasta na purificação do biodiesel de soja aumenta 0,96 mL em média, quando o pH da água passa de seu nível inferior (pH=2) para o seu nível superior (pH=5) e a temperatura da água passa de seu nível inferior (30 °C) para o seu nível superior (70 °C).

O diagrama de Pareto, como mostra a Figura 11, representa graficamente os resultados obtidos, podendo-se observar uma maior influência do aumento da temperatura e do pH no processo. A resposta analisada (a quantidade de água gasta na lavagem) diminuiu significativamente quando a temperatura aumenta de 30 para 70 °C e aumenta significativamente quando o pH aumenta de 2 para 5.

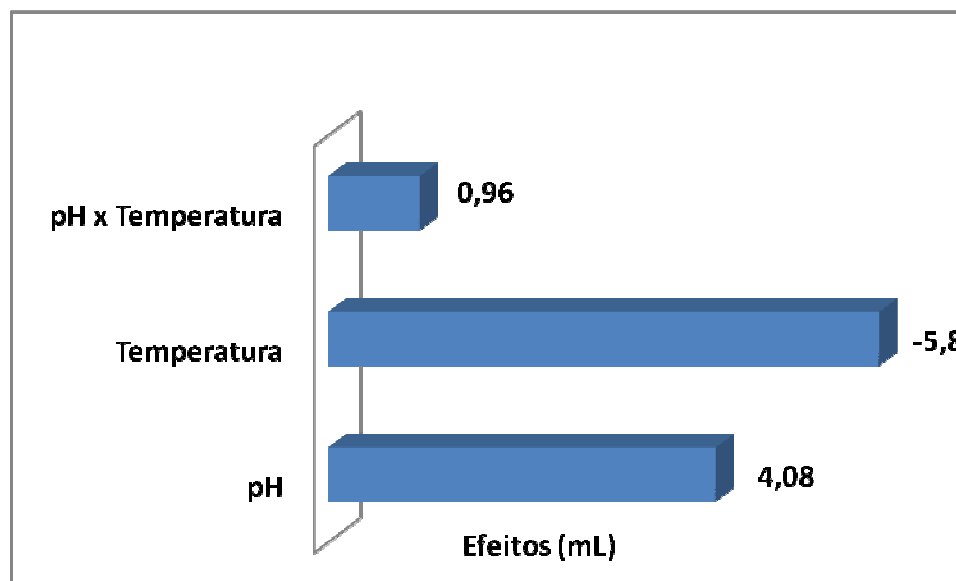


Figura 11: Diagrama de pareto para a purificação do biodiesel de soja.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se o processo de produção e purificação de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo de soja, em escala piloto. Os resultados obtidos mostram que este processo pode ser realizado de maneira relativamente simples e com elevado rendimento, pois conversões acima de 90% foram obtidas em condições operacionais diversas.

O emprego do planejamento experimental mostrou-se eficiente no estudo da influência das variáveis de processo. Os efeitos da razão molar óleo de soja/etanol, da concentração de NaOH e da temperatura foram bastante significativos, promovendo uma variação média de 17%, 12,25% e -8,25%, respectivamente na conversão da reação de transesterificação. À temperatura de 30°C, a utilização da razão molar óleo/etanol de 1:10 e da concentração de NaOH de 0,5% proporcionam uma conversão de 100% em ésteres, enquanto que à 70°C, foi obtido 98% de conversão, a partir da razão molar de 1:10 e da concentração de NaOH de 1,5%

O tempo de reação e a velocidade de agitação não proporcionaram efeitos relevantes sobre a produção de ésteres, nos respectivos intervalos estudados. O acréscimo de apenas 1% na conversão permite concluir que a transesterificação do óleo de soja atinge o equilíbrio em tempo inferior a 0,5h. Um estudo aprofundado da cinética da reação mostra-se bastante pertinente, com o objetivo de minimizar os custos energéticos do processo. A utilização de uma velocidade de agitação de 250 rpm foi mais apropriada, pois produziu menores quantidades de emulsão, facilitando a etapa de separação e purificação do biodiesel.

Quanto ao processo de purificação, o efeito de interação entre as variáveis selecionadas pH e temperatura pode ser desprezado, visto que este efeito é menor que o erro calculado. O pH e a temperatura exercem considerável influência no processo de purificação do biodiesel, sendo que o aumento do pH aumenta a quantidade de água de lavagem, enquanto que, o aumento da temperatura diminui significativamente a quantidade da água utilizada neste processo.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da cinética da reação;
- Análise da glicerina livre e glicerina total;
- Estudo do equilíbrio de fases para o sistema glicerina/álcool/biodiesel, objetivando o entendimento do comportamento da separação de fases;
- Realizar estudos semelhantes para outras oleaginosas;
- Estudo de novas configurações de reatores contínuos;
- Estudo do tempo de separação de fases para diferentes composições;
- Estudo de diferentes catalisadores (homogêneos e heterogêneos).

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Portaria nº XXX, de XX de abril de 2003. Regulamento Técnico ANP nº /2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). Disponível em: <http://www.abiove.com.br> Acesso em Dezembro de 2006.

CADERNOS NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. – número 2(Janeiro de 2005). – Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de comunicação de Governo e gestão estratégica, 2005.

CARLSSON, C., and Y. KOCHETKOV, eds., “Theory and Practice of Multiple Criteria Decision-Making”, Elsevier, New York, 1983.

CHANKONG, V., and Y. Y. HAIMES, “Multiobjective Decision-Making”, Elsevier Science Pub. Co., New York, 1983.

ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ, J.J., TEJEDOR, A. “Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol.” *Energy and Fuel*, V. 16, p. 443–450, 2002.

FACCIO, C.; “Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona: a review”, v. 1, pp. 178-179, 2004.

FEUGE, R. O. e GROSE, T. “Modification of vegetable oils” VIII. Alkali catalized interesterification of peanut oil with ethanol”. *Journal of the American oil Chemist Society*, v. 26, pp. 97-102, 1949.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. “variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”. *Journal of the American oil Chemist Society*, v. 61, pp. 1638-1643, 1984.



FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92, n.5, pp.405-416, 2001.

MA, F. e HANNA, M.A., “Biodiesel production: a review”. *Bioresource Technology*. v. 70, pp. 1-15, 1999.

MME – Ministério das Minas e energia – Reunião Prodeem – Mercado invisível [online]. Disponível na Internet via <http://www.mme.gov.br/Prodeem/prodeem.htm>.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. “Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product”. *Bioresource Technology*, v. 56, n. 1, pp. 19-24, 1996.

MURAYAMA, T., “Evaluating vegetable oils as a diesel fuel”, *Inform*, v.5, n.10, pp. 1138-1145, 1994.

PETROBIO – Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA. Disponível em: <http://www.petrobio.com.br/>. Acesso em: 25 de novembro de 2006.

NETO B. B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E., “Como Fazer Experimentos”, 2º edição, Campinas, SP, Editora Unicamp, 2003.

PERES, J. R., “Oleaginosas para biocombustíveis”, EMBRAPA, 2003.

SMITH, M. K. “Process of producing esters”. *USPatent* 2, pp. 444-486, 1949.

SOLDI, A.; OLIVEIRA, R.; e RAMOS, L., “Alcoólise de Óleos Vegetais e Gordura Animal Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos: a review”, v. 2, pp. 193-195, 2006.

TORRES A., ÁVILA S. F., “A importância dos co-produtos para a viabilidade técnica e econômica da cadeia produtiva do biodiesel” I congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel reviews, v. 2, pp. 3-4, 2006.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. “Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado”. *Ciência e Engenharia*, v. 12, n. 1, p. 35-42, 2003.

ZELENY, M., “Multiple Criteria Decision-Making”, MacGraw-Hill, New Yorke, 1982.

HANSEN, P., ed., “Essays and Surveys on Multiple Criteria Decision-making,” Springer-Verlag, 1983.