

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação do Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta na Produção de Biodiesel de Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum* L.) Utilizando Catalisador Comercial

AUTORES:

Carvalho, R. H. R.^a; Conceição, M. M.^b; Dantas, M. B.^c; Sousa, E. M. B. D.^a

INSTITUIÇÃO:

- a. Universidade Federal do Rio Grande do Norte
- b. Universidade Federal de Campina Grande
- c. Universidade Federal da Paraíba

APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO (*Gossipium hisutum* L.) UTILIZANDO CATALISADOR COMERCIAL

Abstract

The increasing demand for energy and the environment consequences derived from the use of fossil energy, beyond the future scarcity of the oil that currently is the main power plant of the world, it stimulated the research around the production of biodiesel. In this work the synthesis of biodiesel of cotton in the methyl route was carried through, for had been in such a way used catalyst commercial homogeneous, Na-Methylat[®]. An experimental planning 2³ was elaborated aiming to evaluate the influence of the variable (molar reason oil/alcohol, % of catalyst and temperature) in the process as well as indicating the excellent point of operation using the fitted surface methodology. The biodiesel was analyzed by gaseous chromatography and the optimum result found with regard to the conversion was obtained at the following conditions: molar reason oil/alcohol (1:8), temperature of 40°C and 1% of catalyst, reaching a 96,79% conversion, being, therefore, above of the established for the European norm (96.5%). The analysis of regression showed that the only significant effect for a confidence level of 95%, was of the changeable temperature. The variance analysis evidenced that the considered model is fitted quite to the experimental response, being statistically significant, however it does not serve inside for make forecasts of the intervals established for each variable. The best sample was analyzed by infra-red (IR) that identified the strong bands of axial deformation C=O of methylic ester, characterized through analyses physicochemical that had indicated conformity with the norms of the ANP, that with the thermal and rheological analyses had together evidenced that biodiesel can be used as combustible alternative in substitution to diesel.

1. Introdução

A grande crise energética vivida pelo mundo nos anos 70, provocada pelo desabastecimento e aumentos expressivos nos preços do petróleo fez com que as grandes nações do mundo voltassem as suas atenções para o interesse em combustíveis alternativos (KNOTHE et al., 2006). A partir dessa crise, ficou evidente a necessidade em se obter energia através de fontes alternativas, e desde então pesquisas são realizadas no mundo inteiro visando diminuir a dependência do petróleo e seus derivados ou substituí-lo totalmente, já que esta fonte energética apresenta relativa escassez e existe a possibilidade de esgotamento no futuro (QUINTELA et al., 2007).

Nessa crise, países em desenvolvimento como o Brasil foram severamente afetados. O governo brasileiro tentou então diminuir os impactos dessa crise com a implantação do Programa Nacional do Alcool, mais conhecido como PROALCOOL, mas não foi suficiente, visto que veículos de grande porte tais como os utilizados no transporte público e de cargas pesadas bem como máquinas industriais utilizam óleo diesel. Diante disso, os óleos vegetais foram cogitados como uma alternativa para substituir o diesel de origem fóssil, e daí então que no início da década de 1980 foi proposta a utilização dos óleos vegetais como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel. A utilização de óleos vegetais para fins energéticos encontrava dificuldades devido a sua elevada viscosidade e baixo poder de ignição, visto que tais propriedades são essenciais para o bom funcionamento de um motor ciclo diesel, desde que estejam dentro de limites adequados.

Aliado a tudo isto e a crescente demanda por energia, se encontra a consciência ambiental. Os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes vêm crescendo a cada ano e trazendo sérios

danos ao nosso meio. O desequilíbrio ambiental causado pela emissão de carbono e de seus derivados óxidos é gritante, podendo ser destacado o aquecimento global. Diante desse quadro surge o biodiesel, uma fonte renovável de energia e bastante promissora, um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gordura animal e que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil, pois apresentam características físico-químicas bem semelhantes, e com a vantagem de ser ecologicamente correto, além de apresentar uma série de vantagens sócio-econômicas e ambientais em relação ao diesel de petróleo, que justificam a sua produção e comercialização.

A motivação em produzir biodiesel e se investir em pesquisas dessa natureza, ou em qualquer outro tipo de fonte renovável de energia, é que está sempre associada com o conceito de desenvolvimento sustentável, produzir energia de forma limpa, renovável, responsável e com benefícios sociais, econômicos e ambientais. No semi-árido nordestino vivem milhões de famílias carentes que poderiam ser beneficiadas através de programas de incentivos à produção de sementes com potencial oleaginoso. Este trabalho teve por objetivo a produção de biodiesel pela rota metílica a partir do óleo de algodão utilizando catalisador comercial, Na-Methylat[®]. Foi utilizado o software Statistica 7.0, ferramenta de extrema importância para o estudo de otimização do processo de transesterificação através do uso do planejamento fatorial e da análise da superfície de resposta.

2. Metodologia

2.1. Matéria Prima

O óleo utilizado na reação de transesterificação foi o óleo de algodão semi-refinado, fornecido pelas empresas Agrovigna Importação Exportação com Representação LTDA, situada no município de Rancharia-SP e pela Icofort Agroindustrial LTDA, situada no município de Juazeiro-BA.

A caracterização do óleo e do biodiesel foram realizadas através de técnicas de análises físico-químicas recomendados pela metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos, compilado por Esteves et al (1995) e Moreto e Alves (1986) e da ANP. Também foram realizadas análises cromatográficas para identificar os componentes presentes no óleo e suas respectivas quantidades proporcionais.

2.2. Aparato Experimental

O aparato experimental utilizado consiste em um reator de vidro pirex enjaquetado, de três bicos e com volume de 1 L, com medidor de temperatura e condensador tipo espiral, de aproximadamente 45 cm, acoplado a um agitador mecânico adaptado a partir de uma furadeira de bancada, marca SOMAR, modelo FB 13, controlado por um inversor de frequência, da marca WEG, modelo CFW 08 através do qual a agitação foi mantida a 300 rpm, e banho termostatzado TECNAL, modelo TE 184.

2.3. Procedimento Operacional

A rota seguida foi a metílica e as condições operacionais adotadas foram baseadas em consulta a literatura para trabalhos com diferentes oleaginosas, incluindo o algodão. Para a reação de transesterificação, a quantidade de óleo foi fixada em 100 gramas, já a quantidade de metanol e a quantidade do catalisador (Na-methylat[®]) seguiram os valores do planejamento experimental, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação, fixado em 60 minutos. Depois de decorrido o tempo de reação, foi transferida a mistura para um funil de decantação com o intuito de separar as duas fases.

A partir daí, o biodiesel foi submetido a um processo de purificação onde os ésteres metílicos foram lavados com água destilada quente, aproximadamente 80°C, com o intuito de eliminar o álcool remanescente e os resquícios de catalisador. Após cada lavagem, a água com as impurezas, bem como os sabões que por ventura são formados, foram separados por decantação e depois eliminados. A etapa de lavagem cessou quando a água de lavagem atingiu pH neutro. Após a etapa de purificação do biodiesel, é necessário eliminar traços de água, a partir daí, se dá o processo de secagem que é feito em duas etapas: na primeira, o biodiesel foi colocado em contato com o sulfato de sódio anidro para que toda ou parte da água remanescente fosse absorvida e depois em estufa a 100°C durante 20 minutos.

2.4. Planejamento Experimental

Um planejamento de experimentos foi realizado considerando três fatores e dois níveis com tréplica no ponto central, com o objetivo de obter o máximo de informação útil com relação às melhores conversões. As seguintes variáveis de operação que foram analisadas são: temperatura do sistema reacional, quantidade de catalisador e razão molar óleo/álcool. O intervalo para cada variável é mostrado na Tabela 2.1, enquanto a matriz experimental para o planejamento fatorial é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.1 - Condições operacionais e intervalos de estudo das variáveis

Variável	Intervalo	Ponto Central
Razão molar óleo/metanol [RM]	1:6 - 1:8	1:7
Temperatura [T] (°C)	40 - 60	50
Percentual de catalisador (% cat)	0,5 - 1,0	0,75
Tempo de reação fixo: t = 60 min.		

Tabela 2.2 – Planejamento experimental

Experimento	Razão óleo/álcool	T (°C)	Catalisador (%)
1	1:6/-1	40/-1	0,5/-1
2	1:8/+1	40/-1	0,5/-1
3	1:6/-1	60/+1	0,5/-1
4	1:8/+1	60/+1	0,5/-1
5	1:6/-1	40/-1	1,0/+1
6	1:8/+1	40/-1	1,0/+1
7	1:6/-1	60/+1	1,0/+1
8	1:8/+1	60/+1	1,0/+1
9	1:7/0	50/0	0,75/0
10	1:7/0	50/0	0,75/0
11	1:7/0	50/0	0,75/0

2.5. Estudo Térmico

As curvas TG/DTG foram obtidas em um Analisador Térmico DTG 60 Shimadzu, em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 ml.min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, cadinho de alumina, massa de 10 mg, no intervalo de temperatura ambiente a 700 °C. As curvas DSC foram obtidas em um Analisador Térmico DSC 2920 TA Instruments, em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 ml.min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, cadinho de alumínio, massa de 6 mg, no intervalo de temperatura de ambiente a 500 °C.

2.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro de Marca BOMEM, modelo MB-102, usando disco de KBr, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

2.7. Estudo Reológico

O método utilizado para obtenção dos parâmetros reológicos é o sistema de cilindros coaxiais, onde a amostra é cisalhada entre as paredes dos cilindros. Os ensaios foram obtidos a temperatura de 40°C para o óleo de algodão e para o biodiesel com ajuda de um banho acoplado ao Reômetro Mars.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do óleo de algodão

A Tabela 3.1 apresenta os resultados referentes à caracterização físico-química do óleo, onde o mesmo se apresenta com características próprias de um óleo semi-refinado.

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas do óleo de algodão

Propriedades	Valores	Propriedades	Valores
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,2	Umidade (ppm)	980
Poder calorífico (Kcal/Kg)	9.490,27	Densidade (g/cm^3)	0,9193
Índice de saponificação (mg	194,42	Glicerina livre (%)	nd
Tensão superficial (dinas/cm)	28,0	Ponto de fulgor (°C)	163
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	35,35	Ácidos graxos livres (%)	0,22
Viscosidade dinâmica (cP)	32,5	Teor de cinzas (g/100)	traços

3.2. Planejamento Fatorial e Superfície de Resposta

Os dados de conversão obtidos experimentalmente através da transesterificação estão contidos na matriz das variáveis independentes e de resposta para planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central (matriz padrão), Tabela 3.2. Tais dados foram submetidos a uma regressão linear utilizando o Statistica 7.0®, onde foi possível propor um modelo matemático significativo sob o ponto de vista estatístico (Equação 1) além de avaliar a influência de cada variável no processo para um nível de 95% de confiança.

Tabela 2.2. Matriz padrão (Planejamento Fatorial 2^3 com triplicata no ponto central)

Experimento	RM O/A	T(°C)	Cat (%)	Conversão (%)
1	1:6	40	0,5	94,879
2	1:8	40	0,5	96,656
3	1:6	60	0,5	89,360
4	1:8	60	0,5	90,320
5	1:6	40	1	95,769
6	1:8	40	1	96,796
7	1:6	60	1	87,420
8	1:8	60	1	90,340
9	1:7	50	0,75	92,519
10	1:7	50	0,75	94,919
11	1:7	50	0,75	95,847

$$X (\%) = 93,165 - 3,33 T + 0,836 RM + 0,151 RM.Cat - 0,359 T.Cat \quad (1)$$

A superfície de resposta foi plotada em função das variáveis que se mostraram mais significativas para o processo: temperatura e percentual de catalisador. Observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição da temperatura do processo e um aumento no percentual de catalisador, indicando assim qual o melhor caminho a se seguir para se obter a máxima conversão no processo.

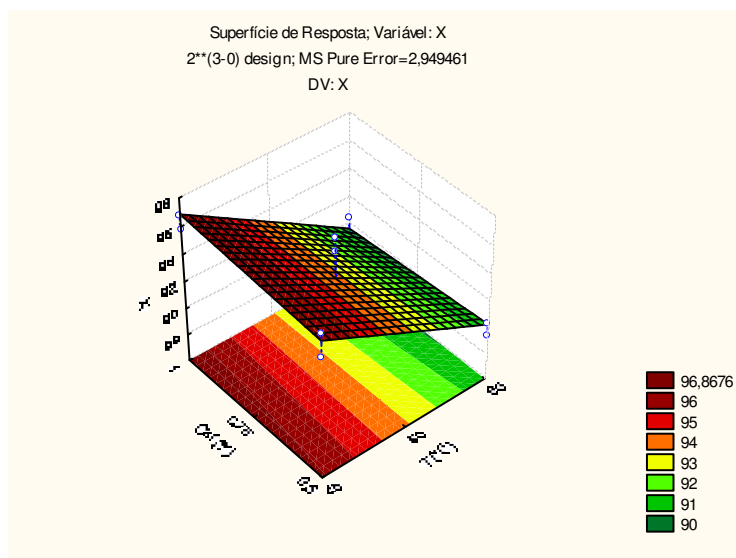


Figura 3.1. Superfície de resposta em função da temperatura vs. catalisador

A significância estatística foi determinada mediante análise de variância que constatou que o modelo proposto se mostra bem ajustado às respostas experimentais e de acordo com Barros Neto et al., 1996, tal modelo é estatisticamente significativo de acordo com o teste F, porém segundo o mesmo teste, não é preditivo dentro dos intervalos pré-determinados para cada variável.

3.3. Estudo Térmico

As curvas TG/DTG do óleo de algodão apresentaram três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos (Figura 3.2 a). A primeira etapa ocorreu entre 252 a 393°C, com perda de massa 55,5%. A segunda etapa ocorreu entre 393 e 458 °C, com perda de massa de 31,3% e a terceira etapa entre 458 a 581 °C, com perda de massa de 13,1%.

As curvas TG/DTG do biodiesel metílico de algodão apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente o linoleato e o palmitato de metila (Figura 3.2 b). A primeira etapa ocorreu entre 130 a 251°C, com perda de massa 91,8% e a segunda etapa entre 251 e 502 °C, com perda de massa de 6%.

É possível perceber que o biodiesel metílico foi menos estável termicamente que o óleo de algodão, verifica-se com isso a maior volatilidade do biodiesel devido à quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo ocorrida na reação de transesterificação, o que também foi evidenciado pelas curvas DSC, Figura 3.3.

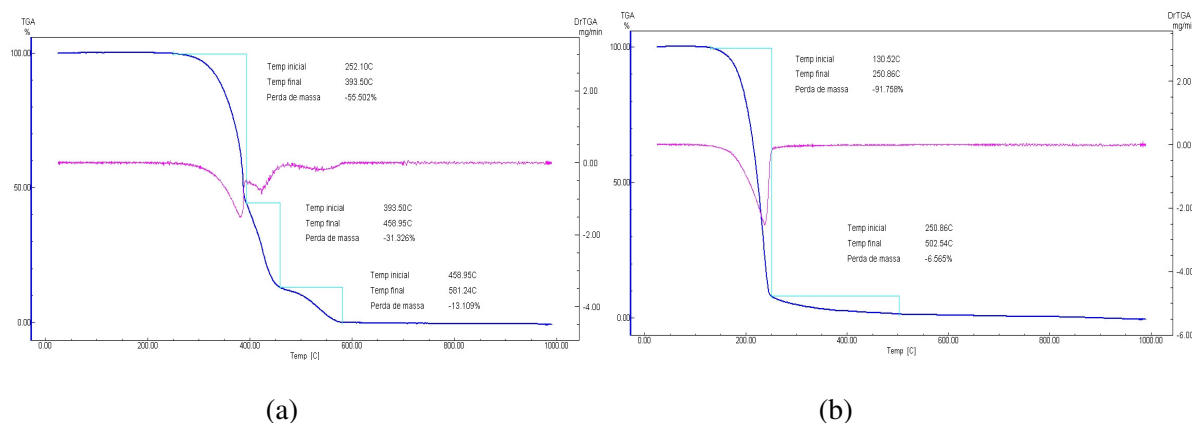


Figura 3.2. Curvas TG/DTG do óleo de algodão (a) e do biodiesel (b)

A curva DSC do óleo de algodão apresentou quatro transições exotérmicas atribuídas à combustão dos triacilglicerídeos (Figura 3.3 a). A primeira transição ocorreu entre 317 a 366 °C, com entalpia de 422 J/g, a segunda transição entre 366 e 426 °C, com entalpia de 249 J/g, terceira transição entre 426 e 474 °C, com entalpia de 82 J/g e quarta transição entre 474 e 483 °C, com entalpia de 50 J/g. A curva DSC do biodiesel apresentou três transições exotérmicas atribuídas à combustão dos ésteres metílicos (Figura 3.3). A primeira transição ocorreu entre 228 a 300 °C, com entalpia de 158 J/g, a segunda transição entre 300 e 370 °C, com entalpia de 39 J/g e terceira transição entre 370 e 400 °C, com entalpia de 5,8 J/g.

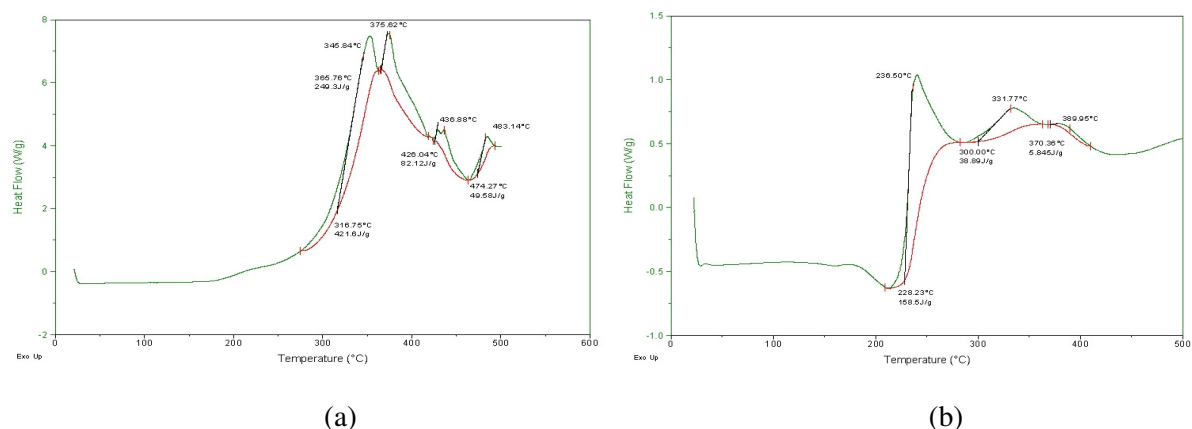


Figura 3.3 Curva DSC do óleo de algodão (a) e do biodiesel (b)

3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 3.4, no espectro do óleo de algodão é possível identificar uma banda de absorção de intensidade forte referente ao grupo carbonila (C=O) em torno de 1740 cm^{-1} , e uma banda de intensidade média em 1165 cm^{-1} da ligação C-O, também característica dos ésteres.

Na mesma figura, no espectro do biodiesel, é possível identificar uma banda forte devido à deformação axial do grupo carbonila (C=O) referente ao éster entre $1735,8$ e $1743,5\text{ cm}^{-1}$, e ainda duas bandas médias em 1172 e em 1196 cm^{-1} referentes à deformação axial da ligação C-O, característica dos ésteres, além de bandas de intensidades fracas entre 840 - 1126 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação entre o carbono e o oxigênio (C-O) do grupo O-C-C. Vale salientar que tais bandas não foram observadas nos espectros do óleo, pois são características somente dos ésteres, o que está de acordo com Alves et al. (2006).

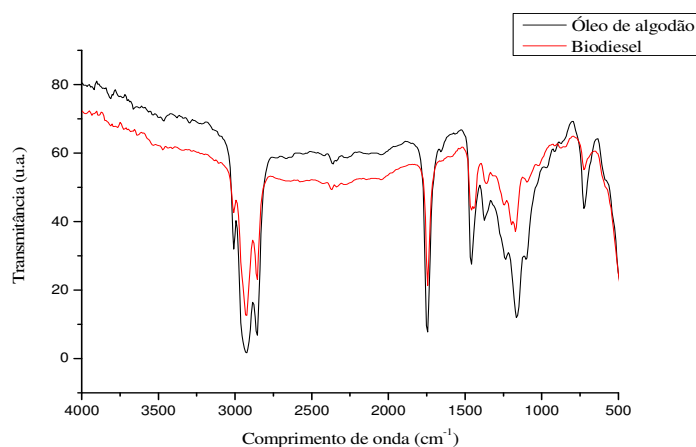


Figura 3.4. Espectro de infravermelho do óleo de algodão e do biodiesel

3.5. Caracterização físico-química do biodiesel

Observa-se na Tabela 3.3 que todos os parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico de óleo de algodão estão dentro dos limites estabelecidos no Regulamento Técnico 01/2008 da Resolução N° 7 de 20/03/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Tabela 3.3. Propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos de sódio e potássio

Propriedades	Biodiesel	ANP
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,27	0,5
Umidade (ppm)	463	500
Densidade (g/cm ³)	0,8796	0,85-0,9
Ponto de fulgor (°C)	144	Mín. 100 °C
Teor de enxofre (mg/Kg)	0	Máx. 50
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	4	Anotar
Poder calorífico (Kcal/Kg)	9.638,48	-
Tensão Superficial (Dyn/cm)	21,4	-
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	5,28	3,0 – 6,0
Ponto de fluidez (°C)	4	-
Teor de éster (%)	96,79	Mín. 96,5
Ponto de névoa (°C)	5	-

3.6. Estudo Reológico

O estudo reológico do óleo de algodão e do biodiesel metílico foi realizado mediante a determinação de alguns parâmetros tais como viscosidade e comportamento reológico (Tabela 3.4). É possível perceber uma queda brusca da viscosidade após a transesterificação do óleo, comprovando assim a quebra das moléculas dos triacilglicerídeos. As análises experimentais comprovaram que as amostras de óleo e biodiesel apresentaram um comportamento reológico Newtoniano, pois a viscosidade se manteve constante com o aumento da taxa cisalhante, tal como o diesel de origem fóssil.

Tabela 3.4. Parâmetros reológicos do óleo de algodão e do biodiesel

Propriedade	Óleo de Algodão	Biodiesel
Viscosidade dinâmica a 40°C (cP)	32,91	4,81

Conclusões

A caracterização físico-química do óleo de algodão demonstrou que o mesmo está dentro das condições ideais para obtenção de biodiesel, apresentando um baixo índice de acidez, baixo teor de umidade e de ácidos graxos livres, ou seja, características essenciais para a reação de transesterificação. O planejamento experimental mostrou que o melhor resultado em relação à conversão se deu nas seguintes condições: razão molar (1:8), temperatura de 40 °C e 1% de catalisador, alcançando uma conversão de 96,79%. O efeito mais significativo foi a temperatura, sendo o modelo proposto bem ajustado às respostas do planejamento fatorial e estatisticamente significativo. O perfil termogravimétrico do óleo de algodão foi mais estável termicamente do que o biodiesel, pois a temperatura inicial de decomposição deste foi menor que a do óleo, comprovando assim a maior volatilidade do biodiesel. As curvas DSC mostram que o óleo de algodão apresentou temperaturas de combustão superiores às do biodiesel, confirmando a maior volatilidade destes, devido à quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo ocorrida na reação de transesterificação. O estudo reológico comprovou que tanto o óleo de algodão como o biodiesel apresentaram um comportamento de fluido Newtoniano. Todos os parâmetros físico-químicos do biodiesel estão de acordo com o Regulamento Técnico 01/2008 da Resolução N° 7 de 20/03/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atestando assim a utilização desse biodiesel como combustível alternativo.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel da UFRN.

Referências Bibliográficas

- ALVES, A. C.; CARDOSO, J. J.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; LOUZEIRO, H. C.; HENRIQUE, T. C. Reaproveitamento de Lipase Imobilizada na Transesterificação do Óleo de Babaçu. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Artigos técnico-científicos-Produção, 2006. v. II. p. 85-89.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.A.G.; ARELLANO, D.B. ``Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídeos - Tradução para o português da versão inglesa'', ``Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (DGF. Einheitsmethoden)'', Editora: Gráfica Vieira, Campinas, (1995).
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel, Título original, The Biodiesel Handbook, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.
- MORETTO, E.; ALVES, R. F. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. Florianópolis: UFSC, 1986.
- QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Estudo das Variáveis Operacionais no Processo de Produção do Biodiesel de Soja em Escala Piloto. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.