

Artigo

Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal

Chendynski, L. T.;* Angilelli, K. G.; Ferreira, B. A. D.; Borsato, D.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 823-837. Data de publicação na Web: 11 de março de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Mathematical Modeling Applied Transesterification Reaction Product of Synthesis from Animal Fats and Vegetable Oil

Abstract: The high availability and low cost of animal fat have promoted industrial interest as a partial substitute for soybean oil for transesterification reaction product of synthesis, to reduce costs and maximize profits. This study aimed to apply experimental design for biodiesel production from a mixture of soybean oil, poultry fat, beef tallow and pork lard in order to obtain predictive equations to model the transesterification reaction yield, cloud point, pour point and oxidative stability, with sodium hydroxide and sodium methoxide as the process variables. The presence of animal fat in the formulations is an interesting factor, because although it did not present good results when isolated, with low oxidative stability (lard) and high cloud and pour points (beef tallow), it showed good performance and can be used as a partial substitute for soybean oil.

Keywords: Experimental design; quaternary mixture; inorganic catalysts.

Resumo

A alta disponibilidade e baixo preço da gordura animal está gerando interesse industrial na sua utilização em conjunto com o óleo de soja para a produção de biodiesel, diminuindo custos e maximizando o lucro. Esse trabalho objetiva a aplicação do delineamento experimental na obtenção de produtos de reação de transesterificação B100 a partir de uma mistura de óleo de soja, gordura de ave, sebo bovino e banha suína, a fim de obter equações preditivas que podem modelar rendimento da reação de transesterificação, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa, utilizando hidróxido de sódio e metóxido de sódio como variáveis de processo. A presença de gordura animal nas formulações representa um fator de interesse, pois apesar de não apresentar bons resultados isolados como baixa estabilidade oxidativa (gordura suína) e altos pontos de névoa e fluidez (gordura bovina), apresentam bom rendimento e podem ser utilizadas como substituinte parcial do óleo de soja, desde que em misturas.

Palavras-chave: Delineamento experimental; mistura quaternária; catalisadores inorgânicos.

* Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445, km 380, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

✉ leticiachendynski@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20160060](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160060)

Modelagem Matemática Aplicada a Síntese do Produtos da Reação de Transesterificação a partir de Gordura Animal e Óleo Vegetal

Letícia Thaís Chendynski,* Karina G. Angilelli, Bruna A. D. Ferreira,
Dionísio Borsato

Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Rod. Celso Garcia Cid, PR 445,
km 380, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

* leticiachendynski@gmail.com

Recebido em 28 de agosto de 2015. Aceito para publicação em 23 de fevereiro de 2016

1. Introdução

2. Materiais e métodos

- 2.1. Reação de Transesterificação
- 2.2. Determinação do rendimento da reação de transesterificação
- 2.3. Determinação dos pontos de névoa e fluidez
- 2.4. Delineamento Experimental
- 2.5. Determinação da Estabilidade oxidativa

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Determinação do rendimento, do ponto de névoa, do ponto de fluidez e da estabilidade oxidativa dos produtos de transesterificação
- 3.2. Delineamento Experimental

4. Conclusões

1. Introdução

A maior parte da energia consumida mundialmente provém do petróleo, carvão e gás natural, logo a substituição de óleos de origem fóssil por óleos e gorduras renováveis é uma alternativa de crescente interesse.¹ A gordura animal em conjunto com o óleo de soja está gerando interesse industrial para a produção de biodiesel, podendo diminuir custos. De acordo com as propostas de

sustentabilidade, pode-se produzir biocombustíveis a partir de óleos de frituras e de sebo bovino², reduzindo ainda mais os riscos de poluição ambiental causados por esses materiais quando descartados na natureza.

Preferencialmente na produção do biodiesel utiliza-se transesterificações com álcoois de cadeia curta como o metanol ou etanol, sendo obtidos melhores rendimentos para a síntese com metanol. A maioria dos óleos e gorduras ou triglicerídeos podem ser

convertidos em biodiesel, existindo^{3,4} pesquisas utilizando desde algas, até plantas de deserto como a jojoba.⁵⁻⁶ Na literatura encontram-se diversos catalisadores para essa reação, sendo homogêneos ou heterogêneos, básicos⁷⁻⁸ ou ácidos⁹ podendo ser dos mais diversificados materiais, entre eles: ossos, conchas, argila e cascas de ovos.⁴

A maior parte do biodiesel comercial é produzido industrialmente utilizando uma base como catalisador homogêneo, pois, esse processo é menos corrosivo do que quando é empregado um catalisador homogêneo ácido. Entre as espécies mais empregadas como catalisador na transesterificação encontram-se o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e o metóxido de sódio.¹⁰

Contudo, ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes devido ao seu elevado grau de saturação, o biodiesel degrada-se pelo contato com impurezas, como contaminantes inorgânicos e microbianos e com a exposição ao ar. Logo, um controle da estabilidade oxidativa se torna imprescindível para avaliar o tempo de armazenamento desse biocombustível.¹¹

Os processos mais comuns de obtenção de biodiesel envolvem o uso de óleos vegetais, mas a adição de gorduras animais vem sendo realizada numa tentativa de baixar os custos da produção, além de ser ambientalmente vantajoso por empregar uma matéria prima que muitas vezes é descartada.¹²

A grande diversidade de matérias-primas e técnicas de produção resulta em variações nas propriedades físico-químicas do biodiesel. A mistura entre diferentes fontes de ácidos graxos resulta em biocombustíveis com características distintas, como reportado por Orives *et al.* (2014).² Outro fator que interfere nas propriedades do biodiesel sintetizado é o álcool utilizado na etapa de transesterificação.¹³⁻¹⁴

Os ácidos graxos de origem animal com elevado grau de saturação comprometem a fluidez do biodiesel em locais de temperatura mais moderada e, conseqüentemente,

afetando a viscosidade, a fluidez, a volatilidade e a filtrabilidade.¹⁵ O menor grau de insaturações, por outro lado, implica em maior estabilidade à oxidação no biodiesel produzido.¹⁶

Define-se o ponto de névoa como a temperatura na qual se inicia a solidificação dos ésteres de ácidos graxos, ocorrendo uma turbidez na amostra quando há o aumento de sólidos no líquido. Com redução da temperatura, há aglomerações de partículas sólidas, reduzindo a capacidade do líquido fluir através de meios porosos, obstruindo os filtros e impedindo o escoamento completo.¹³ Logo, os pontos de névoa, fluidez e entupimento são parâmetros importantes para se medir a qualidade do biodiesel. Dessa forma busca-se sempre uma mistura de triglicerídeos que produza um biodiesel com baixos pontos de névoa, fluidez e entupimento.

A modelagem utilizando o delineamento experimental de misturas simplex-centroide pode ser considerada de grande utilidade na pesquisa e desenvolvimento de biocombustíveis. Como não há muita literatura disponível aplicando delineamento experimental com misturas quaternárias na síntese do produto de reação de transesterificação e na avaliação de parâmetros físico-químicos, esse estudo tem por objetivo aplicar o modelo para óleo de soja, gordura de ave, gordura bovina e gordura suína, a fim de obter equações preditivas que podem modelar variáveis como: rendimento, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa utilizando dois catalisadores diferentes. As equações inserindo a variável discreta podem atuar no processo industrial de produção de biodiesel, pois com automação essas equações indicariam as melhores misturas para a obtenção das melhores respostas, maximizando o lucro e minimizando o desperdício, atendendo a legislação vigente.

2. Materiais e métodos

2.1. Reação de Transesterificação

Foram utilizadas como matéria prima: gordura bovina industrial (Cristal Spironelli, Brasil), gordura de ave (Big Frango, Rolândia-PR, Brasil), banha suína (Frimesa, Brasil) e óleo de soja sem adição de antioxidantes (Cooperativa Imcopa, Cambé-PR, Brasil), em proporções estabelecidas pelo delineamento de misturas. A reação de transesterificação foi realizada utilizando hidróxido de sódio (NaOH F.maia: 97,0%) como catalisador, por rota metálica, com metanol grau P.A. (Anidrol: 99,8%). As misturas foram submetidas à agitação lenta com aquecimento sob refluxo a uma temperatura de 65 °C por 2 horas. Em seguida, o produto de reação de transesterificação foi separado do glicerol, por meio de decantação em funil de

$$\eta = \frac{m_1 W_1}{m_2 3W_2} \times 100$$

Em que η é o rendimento em %, m_1 , a massa experimental do produto de reação de transesterificação, m_2 a massa do matéria-prima, W_1 a massa molecular do triglicerídeo do ácido oleico e W_2 a massa molecular do metil oleato.

2.3. Determinação dos pontos de névoa e fluidez

Os testes de ponto de névoa e de fluidez foram realizados em conformidade com a norma ASTM D2500-05¹⁷, em que o ponto de névoa representa a temperatura de início da solidificação, e o ponto de fluidez indica a

separação, lavado com solução de ácido acético (0,01 mol.L⁻¹) até pH neutro e desumidificado com sulfato de sódio anidro (Anidrol: 99%). A mesma metodologia foi aplicada utilizando-se metóxido de sódio (NaOCH₃, Sigma-Aldrich: 95%) como catalisador.

2.2. Determinação do rendimento da reação de transesterificação

O rendimento, em porcentagem, foi determinado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, levando-se em consideração a massa do produto de reação obtido e a massa das matérias-primas utilizadas, tendo como base de cálculo a massa molar do ácido oleico.

Eq. 1

temperatura onde o biodiesel deixa de fluir.¹³

2.4. Delineamento Experimental

Foi utilizado o planejamento simplex-centroide para quatro componentes (óleo de soja, gordura bovina, gordura suína e gordura de ave), como ilustrado pela Figura 1, com duas repetições no ponto central. Foram realizadas 2^q-1 combinações de misturas, sendo q o número de componentes. A Figura 1 apresenta cada ponto do delineamento com as respectivas proporções dos componentes nas misturas correspondentes.

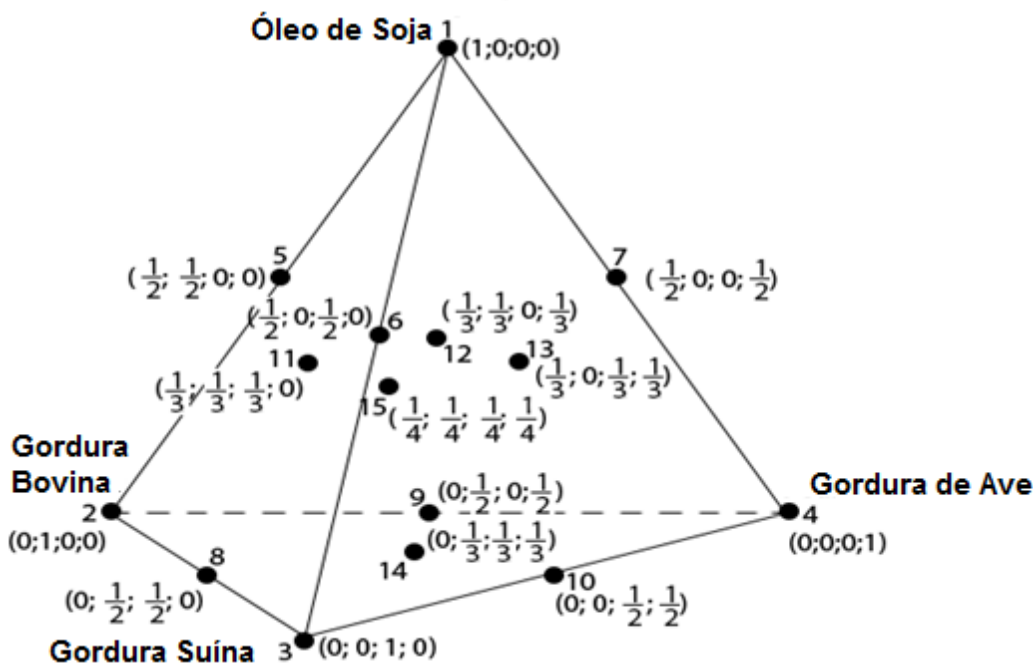


Figura 1. Delineamento simplex-centroide para misturas quaternárias em que cada tratamento é representado pela proporção indicada entre parênteses

As análises estatísticas foram realizadas no *Statistic 9.0*.

A equação utilizada nesse planejamento foi:

$$Y_k(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq l \leq q} \beta_{ijl} x_i x_j x_l + \varepsilon \quad \text{Eq. 2}$$

Em que Y_k representa a resposta para rendimento da reação, ponto de névoa e fluidez e estabilidade oxidativa, x_i são as variáveis independentes (óleo de soja, gordura bovina, gordura suína e gordura de ave) e β os parâmetros estimados, e ε , o erro observado.

O modelo combinado contém quatro componentes e a variável de processo, o qual representa o catalisador, sendo que nesse caso foi codificado como Z , sendo $Z = +1$, quando o catalisador utilizado foi o NaOH e $Z = -1$, quando o catalisador foi NaOCH_3 .

$$Y_k(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq l \leq q} \beta_{ijl} x_i x_j x_l + \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i Z + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j Z + \sum_{1 \leq i \leq j \leq l \leq q} \beta_{ijl} x_i x_j x_l Z + \varepsilon \quad \text{Eq. 3}$$

Os coeficientes de regressão foram obtidos pela equação matricial $\gamma = (X'X)^{-1}X'Y$, em que X é a matriz do delineamento, sendo que foi incluído a variável de processo e Y o vetor resposta.

2.5. Determinação da Estabilidade oxidativa

Os produtos da reação de transesterificação, para cada mistura, foram

submetidas ao aquecimento acelerado até 110 °C de acordo com a norma EN 14112, utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm, Suíça; Modelo: 873).¹⁹

3. Resultados e Discussão

3.1 Determinação do rendimento, do ponto de névoa, do ponto de fluidez e da estabilidade oxidativa dos produtos de transesterificação

A Tabela 1 mostra as respostas de rendimento (Y_1 e Y_5), ponto de névoa (Y_2 e

Y_6), ponto de fluidez (Y_3 e Y_7) e estabilidade oxidativa (Y_4 e Y_8), de cada tratamento (Figura 1).

Nos tratamentos utilizando hidróxido de sódio e metóxido de sódio, os maiores rendimentos foram verificados nos ensaios individuais (ensaios 1 e 3) contendo óleo de soja e gordura suína respectivamente, valores compatíveis com os disponíveis na literatura.³⁻⁴ Rendimentos similares foram obtidos nos ensaios utilizando apenas gordura bovina como matéria-prima (ensaio 2) e em mistura (ensaios 6, 8, 10, 11,13,14) quando aplica-se o metóxido de sódio como catalisador.

Tabela 1. Respostas para rendimento, ponto de névoa, ponto de fluidez e estabilidade oxidativa para os ensaios

Ensaio	NaOH					NaOCH ₃				
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Z	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Z
1	96,00	3,00	-2,00	3,25	1	98,63	3,00	-3,00	2,55	-1
2	91,02	22,00	14,00	7,92	1	96,04	17,50	14,00	5,53	-1
3	95,37	12,00	7,00	0,87	1	98,75	11,00	7,00	0,61	-1
4	91,13	9,00	3,00	8,06	1	90,75	9,00	3,00	6,67	-1
5	94,94	15,00	8,00	3,96	1	97,88	14,50	9,00	3,60	-1
6	95,03	9,00	4,00	3,20	1	97,63	4,00	1,00	3,23	-1
7	92,89	5,00	0,00	4,87	1	92,27	5,00	0,00	6,38	-1
8	94,14	16,00	6,00	3,14	1	98,42	13,00	8,00	1,29	-1
9	93,16	13,00	9,00	9,27	1	96,32	14,00	9,00	8,96	-1
10	93,68	11,00	6,00	5,66	1	93,38	15,00	6,00	8,76	-1
11	95,24	14,00	8,30	4,46	1	98,24	10,70	6,30	3,59	-1
12	94,70	10,70	5,70	4,85	1	95,64	11,00	3,00	4,88	-1
13	95,24	8,30	3,30	3,74	1	96,63	7,30	1,30	5,69	-1
14	93,77	14,30	9,00	5,75	1	95,31	11,00	6,30	6,03	-1
15*	92,90	12,70	6,30	5,32	1	95,06	9,30	4,00	6,00	-1

* média da triplicata do ponto central.

Os pontos de névoa e fluidez foram maiores para os tratamentos individuais contendo gordura animal (ensaio 2 e 3), devido ao maior grau de saturação das cadeias de ácidos graxos¹⁵. Imahara e seus colaboradores avaliaram a variação do ponto de névoa de acordo com a composição da matéria-prima, sendo que os menores valores foram obtidos para uma cadeia carbônica insaturada (C_{18:2} e C_{18:1}) e os maiores valores foram obtidos para cadeias carbônicas saturadas (C_{16:0}). O menor valor de ponto de névoa é descrito na literatura para o biodiesel obtido a partir da canola, seguido por outras matérias primas de origem vegetal como a linhaça e oliva. Os maiores valores são relatados utilizando as gorduras animais, destacando-se a gordura bovina.²⁰

A Tabela 2 mostra na composição dos ácidos graxos dos principais óleos e gorduras utilizados para essa síntese.⁴ Os maiores teores de ácidos graxos saturados fornecem um biodiesel com maiores pontos de névoa e, conseqüentemente, maiores pontos de fluidez. O menor valor de ponto de névoa de óleo de canola se relaciona diretamente a maior porcentagem de ácidos graxos insaturados (92,60 %). A geometria das cadeias carbônicas insaturadas fornece os menores pontos de névoa e fluidez, sendo que maiores proporções de gordura animal fornece maiores pontos de névoa e fluidez. Logo, é necessária uma mistura que seja possível a inserção de gorduras animais sem causar problemas ao motor e que atenda a legislação vigente.

Tabela 2. Porcentagem dos ácidos graxos em diferentes matérias primas vegetais

% Ácidos Graxos	Número de Carbonos: Insaturações										Total %	
	<10	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:03	>20	Saturados	Insaturados
Gordura Bovina	0,00	0,90	2,70	24,90	4,20	18,90	36,00	3,10	0,60	0,30	52,10	47,90
Gordura Suína	0,10	0,20	1,30	23,80	2,70	13,50	41,20	10,20	1,00	1,00	41,10	58,90
Gordura de Ave	0,00	0,10	0,90	21,60	5,70	6,00	37,30	19,50	1,00	1,20	31,20	68,50
Óleo de Peixe	-	-	8,00	15,10	10,50	3,80	14,50	2,10	1,50	29,50	33,30	66,70
Óleo de Canola	0,00	0,00	0,00	4,00	0,20	1,80	56,10	20,30	9,30	3,60	7,40	92,60
Óleo de Coco	14,10	44,60	16,80	8,20	0,00	2,80	5,80	1,80	0,00	-	91,90	8,10
Óleo de Milho	0,00	0,00	0,00	10,90	0,00	1,80	24,20	59,00	0,70	-	13,30	86,70
Óleo de Soja	0,00	0,00	0,10	10,30	0,20	3,80	22,80	51,00	6,80	0,20	15,10	84,90
Óleo de Girassol	0,00	0,00	0,00	5,40	0,20	3,50	45,30	39,80	0,20	-	10,60	89,40

Lopes *et al.* (2008)¹³ obtiveram um modelo preditivo mostrando que havia uma redução dos pontos de névoa adicionando matérias-primas que possuem cadeias carbônicas insaturadas (C_{19:2}) em misturas de cadeias carbônicas saturadas C_{19:0} e C_{17:0}¹³. Wang *et al.* (2011)²¹ pesquisando uma mistura de matérias-primas para minimizar o custo, obtiveram os pontos de névoa e fluidez dos biodiesel formados por gordura bovina (18,3°C), óleo de soja (2,5°C) e a mistura binária de óleo de soja e gordura

bovina (13,2°C). Os valores obtidos (Tabela 1) concordam com os valores disponíveis na literatura, embora há pouca informação disponível sobre pontos de névoa e fluidez para um produto de reação de transesterificação sintetizado a partir de gordura de ave e gordura de porco.

A gordura de ave se destacou quanto ao ponto de névoa e fluidez, apresentando menores temperaturas tanto para o início da solidificação quanto para a perda de fluidez da amostra. Logo, o produto de

transesterificação obtido (ensaios 4 e 7) apresenta um menor risco de entupir bicos injetores em temperaturas mais brandas.

As estabilidades oxidativas estão coerentes com os resultados publicados por Galvan *et al.* (2013)¹⁶ ao estudar um biodiesel produzido com a mistura de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave, comprovando que a mistura de gorduras animais como matéria-prima para biocombustíveis, além de serem interessantes do ponto de vista ambiental e econômico, representam diminuição de custo por dispensar a adição de antioxidantes ao produto final¹⁶. Nesse trabalho, nota-se que as maiores estabilidades oxidativas foram alcançadas contendo gordura de ave, individual ou em misturas, em sua formulação (ensaios 4 e 9) quando foi utilizado o NaOCH₃ como catalisador da reação de transesterificação. Quando foi empregado NaOH como catalisador, algumas misturas contendo gordura de ave (ensaio 4 e 9) e gordura bovina (ensaio 2) produziram um produto de transesterificação que atende o mínimo de 6 horas previsto na legislação EN14214(2008)²², porém não é aconselhado o uso de gordura bovina individualmente devido aos maiores pontos de névoa e fluidez.

Orives *et al.* (2014)² realizaram um estudo em que o biocombustível produzido a partir

de gordura de ave possuía um longo período de indução (9,57 h). Entretanto, o uso desta gordura animal de forma isolada não é recomendado, pois apresenta baixos pontos de névoa e fluidez.² Logo, mesmo a baixas temperaturas, pode gerar problemas de entupimento e depósito de material nos componentes mecânicos dos veículos automotivos.

3.2 Delineamento Experimental

O delineamento de experimentos é um recurso estatístico aplicado quando se busca a melhor formulação, otimizando sistemas e processos, reduzindo custos e solucionando eventuais problemas de fabricação. Além disso, é utilizado um menor número de experimentos e, conseqüentemente, há uma maior economia de reagentes e os resultados são obtidos em um menor tempo¹¹. Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centroide, foram obtidos os modelos a seguir (equações 4 a 7), contendo apenas os termos significativos em nível de 5 %, para as respostas de rendimento da reação (Y₁), ponto de névoa (Y₂), ponto de fluidez (Y₃) e da estabilidade oxidativa (Y₄) para o produto de transesterificação obtido utilizando o hidróxido de sódio como catalisador.

$$Y_1 = 95,689x_1 + 93,75x_2 + 95,10x_3 + 91,39x_4 \quad \text{Eq. 4}$$

$$Y_2 = 2,57x_1 + 21,63x_2 + 11,88x_3 + 8,86x_4 + 11,27x_1x_2 + 7,18x_1x_3 - 9,71x_2x_4 + 41,68x_2x_3x_4 \quad \text{Eq. 5}$$

$$Y_3 = -1,84x_1 + 14,18x_2 + 7,83x_3 + 3,04x_4 - 6,64x_1x_2 - 19,21x_2x_3 - 61,95x_1x_2x_3 + 56,79x_2x_3x_4 \quad \text{Eq. 6}$$

$$Y_4 = 3,57x_1 + 8,30x_2 + 1,47x_3 + 8,79x_4 - 8,55x_1x_2 - 5,74x_1x_4 - 6,33x_2x_3 + 53,22x_1x_2x_3 \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo que x₁ representa a proporção de óleo de soja, x₂, de gordura bovina, x₃, de gordura suína e x₄, gordura de ave.

A análise de variância indicou que as equações propostas foram significativas com coeficiente de determinação (R²) médio igual a 0,89; e o parâmetro de significância

estatística (p) variando de $3,30 \times 10^{-8}$ a $2,81 \times 10^{-3}$. Nesse estudo, todos os modelos foram significativos, indicando bom ajuste entre os resultados estimados e os experimentais. Além disso, o desvio da regressão não foi significativo, com valor médio de 0,35, sendo que as equações podem ser utilizadas para fins preditivos.

Ao ajustar os dados dos experimentos realizados com metóxido de sódio foram obtidos os modelos descritos pelas equações 8 a 11, contendo apenas os termos significativos em nível de 5 %, para as respostas de rendimento de reação (Y_5), ponto de névoa (Y_6), ponto de fluidez (Y_7) e da estabilidade oxidativa (Y_8):

$$Y_5 = 98,48x_1 + 96,71x_2 + 98,45x_3 + 90,30x_4 - 7,1189x_1 x_4 + 12,4494x_2x_4 - 49,43x_2x_3x_4 \quad \text{Eq. 8}$$

$$Y_6 = 2,62x_1 + 17,40x_2 + 10,50x_3 + 9,00x_4 + 17,54x_1x_2 - 10,66 x_1x_3 + 21,00x_3x_4 - 116,39x_1x_2x_4 + 67,21 x_1x_3x_4 - 97,76 x_2x_3x_4 \quad \text{Eq. 9}$$

$$Y_7 = -3,09 x_1 + 14,06x_2 + 6,96x_3 + 3,10x_4 + 14,44 x_1 x_2 - 3,27 x_1x_3 - 9,67x_2x_3 + 3,46x_1x_4 - 125,96 x_1x_2x_4 + 26,99x_1x_3x_4 - 19,51 x_2x_3x_4 \quad \text{Eq. 10}$$

$$Y_8 = 3,45x_1 + 4,73x_2 + 0,63x_3 + 7,18x_4 + 9,95x_2x_4 + 16,96x_3x_4 \quad \text{Eq. 11}$$

A análise de variância indicou que as equações propostas foram significativas com coeficiente de determinação (R^2) médio de 0,93 e o parâmetro de significância estatística (p) variando de $1,00 \times 10^{-6}$ a $4,98 \times 10^{-4}$. Além disso, para todos os casos estudados, o desvio de regressão se mostrou não significativo, com valor médio de 0,48, sendo que podem ser utilizadas para fins preditivos.

Correlacionando as respostas obtidas para o metóxido de sódio com as obtidas do hidróxido de sódio, e inserindo o catalisador

na equação como variável de processo (equação 3), pode-se obter as seguintes equações preditivas em que Y_9 apresenta a equação para rendimento, Y_{10} , para ponto de névoa, Y_{11} , para o ponto de fluidez, Y_{12} , para estabilidade oxidativa (equações 12 a 15). A equação resultante pode ser utilizada para fins preditivos na formulação de misturas, sendo possível observar a influência do catalisador nas respostas de misturas binárias e ternárias.

Eq. 12

$$Y_9 = 97,19x_1 + 93,63x_2 + 97,06x_3 + 91,84x_4 - 22,12z + 21,50x_1z + 22,77x_2z + 25,94x_3z + 26,08x_4z + 5,00x_1x_2 - 0,58x_1x_3 - 6,63x_1x_4 + 2,64x_2x_3 + 6,92x_2x_4 - 3,19x_3x_4 + 1,93x_1x_2z - 0,56x_1x_3z + 5,41x_1x_4z + 0,10x_2x_3z + 0,42x_2x_4z + 4,15x_3x_4z - 22,54x_1x_2x_3 - 12,63x_1x_2x_4 - 3,06x_1x_2x_3z - 2,99x_1x_2x_4z$$

Eq. 13

$$Y_{10} = 3,03x_1 + 19,83x_2 + 11,61x_3 + 9,11x_4 - 5,29z + 5,10x_1z + 5,10x_2z + 1,45x_3z + 1,72x_4z + 13,42x_1x_2 - 3,65x_1x_3 - 4,65x_1x_4 - 6,04x_2x_3 - 5,04x_2x_4 + 8,89x_3x_4 - 3,82x_1x_2z + 9,68x_1x_3z + 0,68x_1x_4z + 4,12x_2x_3z - 2,88x_2x_4z - 4,38x_3x_4z + 9,26x_1x_2x_3 - 8,74x_1x_2x_4 + 11,86x_1x_2x_3z + 15,76x_1x_2x_4z$$

Eq. 14

$$Y_{11} = -2,45x_1 + 13,96x_2 + 7,02x_3 + 3,02x_4 - 2,97z + 3,34x_1z + 1,84x_2z + 0,54x_3z + 0,91x_4z + 11,09x_1x_2 + 0,03x_1x_3 - 1,97x_1x_4 - 13,28x_2x_3 + 2,72x_2x_4 + 3,66x_3x_4 - 2,67x_1x_2z + 5,41x_1x_3z - 0,59x_1x_4z - 1,60x_2x_3z + 2,40x_2x_4z + 2,48x_3x_4z + 33,88x_1x_2x_3 - 51,77x_1x_2x_4 + 19,44x_1x_2x_3z + 34,89x_1x_2x_4z$$

Eq. 15

$$Y_{12} = 2,97x_1 + 6,75x_2 + 0,82x_3 + 7,45x_4 - 1,01z + 1,30x_1z + 1,91x_2z + 0,88x_3z + 1,66x_4z - 4,60x_1x_2 + 4,10x_1x_3 + 0,49x_1x_4 - 6,84x_2x_3 + 7,50x_2x_4 + 10,84x_3x_4 - 2,29x_1x_2z - 0,79x_1x_3z - 4,88x_1x_4z + 1,43x_2x_3z - 2,78x_2x_4z - 7,33x_3x_4z + 42,31x_1x_2x_3 - 26,85x_1x_2x_4 + 1,36x_1x_2x_3z + 9,03x_1x_2x_4z$$

Na figura 2, pode ser observada as duas regiões de contorno obtidas pela equação 13, fixando em zero a gordura bovina, a menos significativa dentre as variáveis estudadas na resposta tanto com produto de transesterificação obtido utilizando hidróxido de sódio como catalisador (Figura 2a) quanto o metóxido de sódio (Figura 2b) como catalisador. É importante evidenciar que, de acordo com o modelo proposto, a mistura de maior rendimento envolve uma maior proporção de gordura suína e óleo de soja (região vermelha escura da Figura 2 a). Nota-

se que os maiores rendimentos foram obtidos para as maiores proporções de óleo de soja, seguido pela gordura suína (ensaios 1, 3 e 6) quando se aplica o NaOH. Utilizando o NaOCH₃, os maiores rendimentos foram obtidos para o óleo de soja e gordura suína (ensaios 1, 3 e 6), individual ou em mistura (região de coloração vermelha escura da Figura 2b), e gordura bovina e gordura de ave em misturas (ensaio 5, 6, 8 e 11), sendo representada pela região central da Figura 2b.

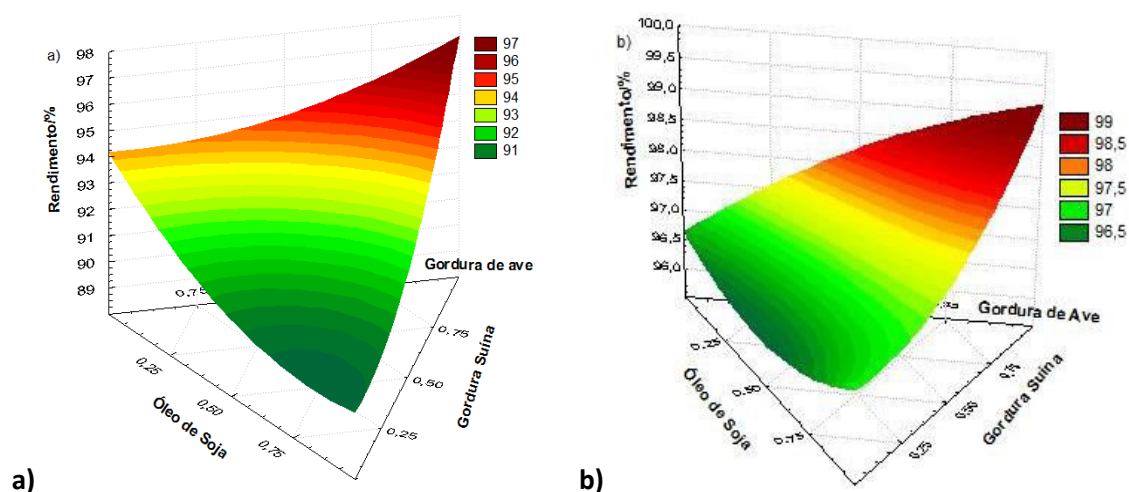


Figura 2. Superfícies de resposta para rendimento para os ensaios utilizando a) NaOH e b) NaOCH₃

A explicação para a diferença nos rendimentos é a disponibilidade de cada catalisador. Analisando o mecanismo, a reação usando hidróxido de sódio como

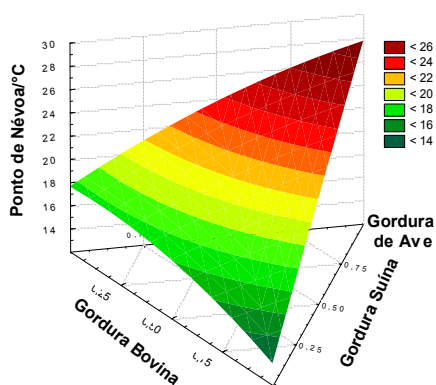
catalisador fornece o íon metóxido, enquanto que na reação com metóxido de sódio, o íon já está presente iniciando a reação. É importante notar que há uma menor

disponibilidade do catalisador na reação com o NaOH, devido ao equilíbrio químico. Quando compara-se os catalisadores empregados na reação, o NaOCH₃ dissocia completamente em metanol formando o íon metóxido, enquanto que o NaOH mantém um equilíbrio reacional com o metanol para formar o íon metóxido. Logo, uma quantidade hidróxido de sódio e metanol empregado continua no equilíbrio, fornecendo rendimentos inferiores. Deve-se considerar ainda que água formada como subproduto da reação pode causar

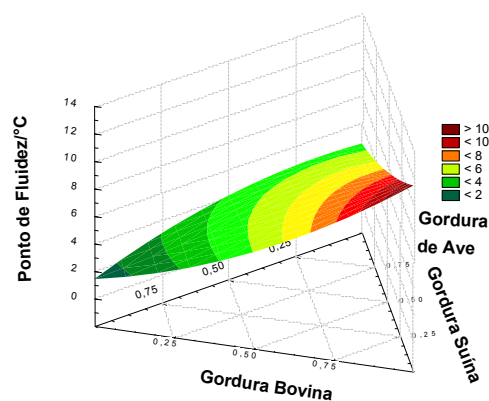
saponificação, também reduzindo o rendimento da reação.

Na Figura 3, destaca-se a diferença nos pontos de névoa e fluidez quando alteramos o catalisador empregado. Nas regiões de contorno das superfícies de resposta, fixando em zero o óleo de soja como a variável menos significativa desses ensaios, observa-se um maior ponto de névoa, e conseqüentemente um maior ponto de fluidez nas maiores proporções de gordura bovina (região de coloração vermelha escura) na Figura 3.

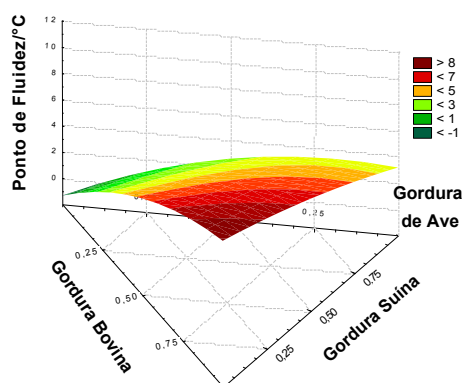
(a)



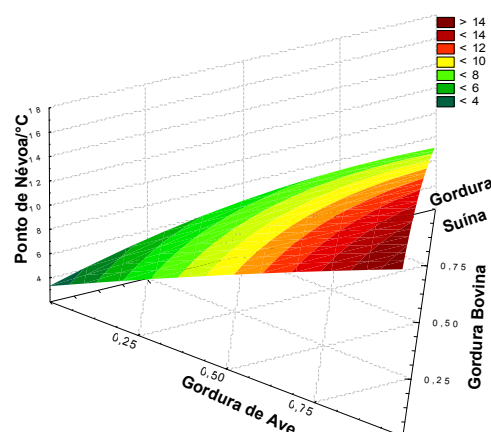
(b)



(c)



(d)



Os menores valores foram obtidos utilizando óleo de soja como matéria-prima, seguido pela gordura de ave, região de coloração verde na Figura 3. Segundo esses modelos, os menores pontos de névoa e fluidez em matérias-primas animais estão relacionados a maior proporção de gordura

de ave. Já era esperado que os produtos de transesterificação produzidos com gordura bovina, isolada e em misturas, apresentasse maiores pontos de névoa e fluidez, pois possuem maiores teores de ácidos graxos saturados.²²

Nas regiões de contorno da figura 4, fixando a gordura suína como a variável menos significativa, nota-se um aumento na estabilidade oxidativa quando é usado o metóxido de sódio como catalisador e as maiores proporções de gordura de ave. Para esta resposta, os piores resultados foram encontrados para o produto de reação de transesterificação produzido apenas com óleo de soja (região verde do gráfico), sendo

importante mencionar que para uma estabilidade oxidativa inferior a 6h é necessário a adição de antioxidantes para atender o mínimo previsto na legislação.²³ Os maiores resultados foram obtidos utilizando a gordura de ave e gordura bovina, individualmente ou em mistura (ensaios 2, 4 e 9), sendo delimitados pela região de coloração vermelha escura no gráfico).

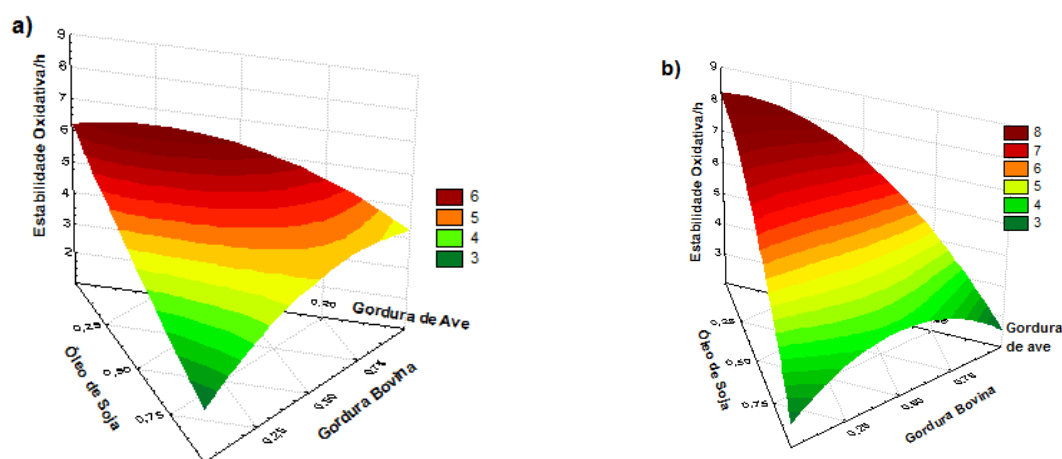


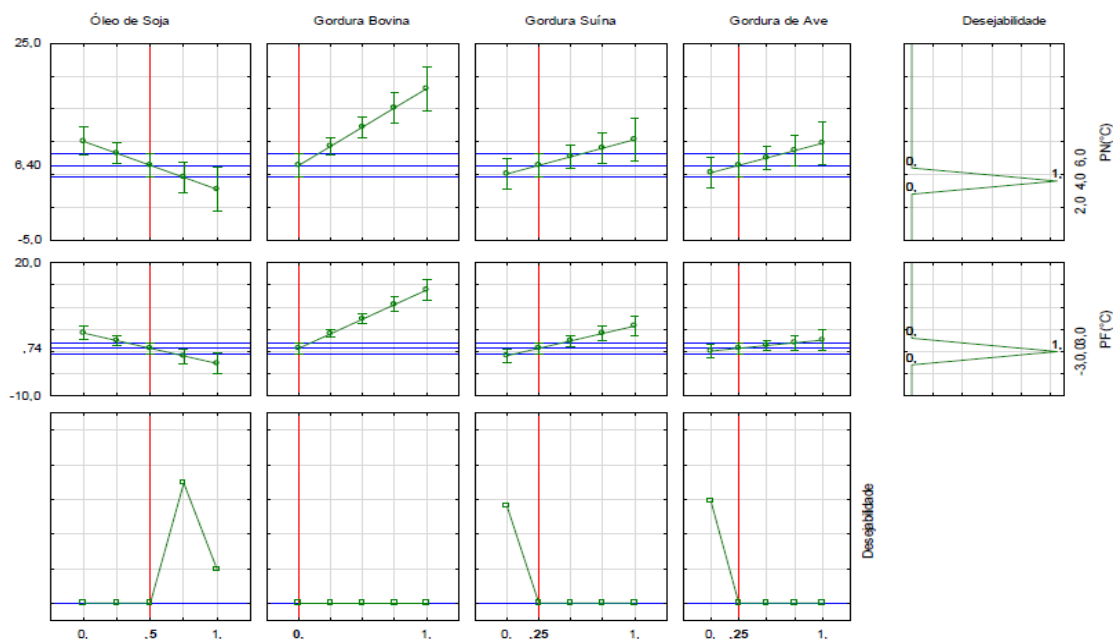
Figura 4. Superfícies de resposta para estabilidade oxidativa para os ensaios utilizando a) NaOH e b) NaOCH₃

A Figura 5 mostra a otimização conjunta das variáveis realizada utilizando o *software Statistic 9.0*. A otimização simplex se baseia em algoritmos simples, que podem ser facilmente implementados em instrumentos analíticos. A otimização simplex corresponde a figura geométrica regular, cujas dimensões não variam ao longo do processo de otimização. Através de operações, é possível deslocar o simplex sobre a superfície de resposta de modo a evitar regiões de resposta insatisfatória e delimitar regiões.²⁴ Foi estabelecido o valor alvo de 4 °C para o ponto de névoa e 0 °C para o ponto de fluidez usando o NaOH (Figura 5a) e usando NaOCH₃ (Figura 5b).

A figura 5 mostra que o valor ótimo pode ser obtido quando se utiliza 50,0 % de óleo de soja, 25,0 % de gordura de ave e 25,0% de

gordura suína na síntese do produto da reação de transesterificação sob as condições descritas e utilizando o catalisador NaOH. Na melhor resposta da otimização conjunta dos dados aplicando NaOCH₃ pode ser observado que os parâmetros são obtidos com 75% de óleo de soja e 25 % de gordura suína. Esse resultado não é interessante quando comparado ao primeiro, pois, sabe-se que a gordura suína apresenta baixa estabilidade oxidativa, não cumprindo com o mínimo de 6 horas previsto na legislação. Percebe-se que em ambas otimizações a gordura bovina não é inserida na mistura, pois o produto de transesterificação produzido com essa matéria-prima se apresenta impróprio para a comercialização, podendo causar problemas nos motores e filtros.

(a)



(b)

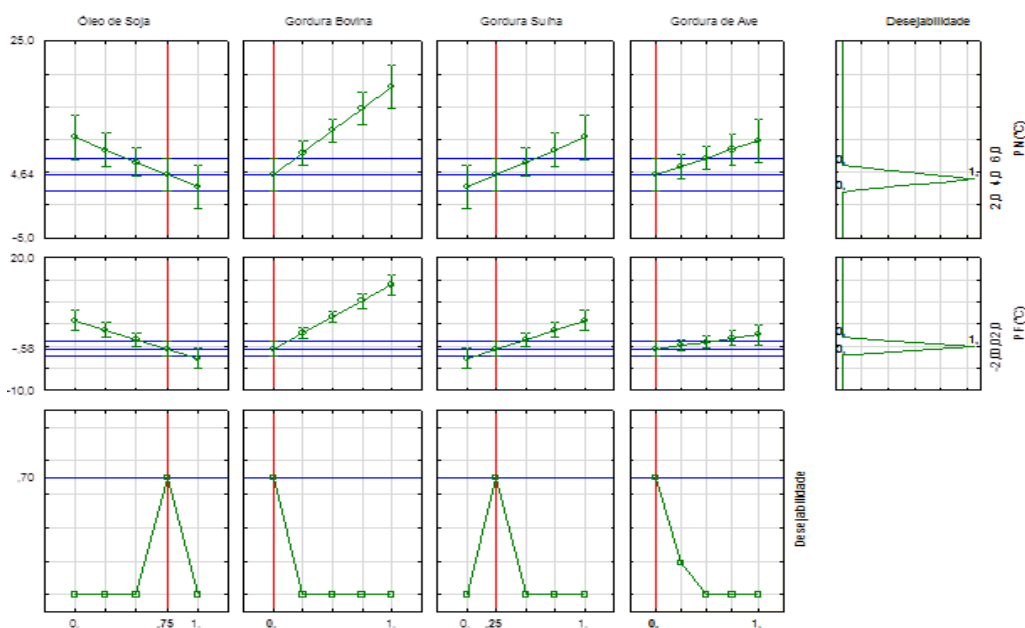


Figura 5. Otimização conjunta de misturas quaternárias do ponto de névoa e do ponto de fluidez utilizando catalisador a) NaOH b) NaOCH₃

Comparando as respostas dos ensaios pode-se observar que a utilização do metóxido de sódio leva a síntese do produto de transesterificação com melhores propriedades para todos os parâmetros avaliados. Nota-se também que o catalisador influencia tanto nas respostas lineares

quanto nas respostas das misturas binárias e ternárias, mostrando que um modelo que leve em consideração essa variável de processo seja mais preciso.

As respostas obtidas para o metóxido de sódio correlacionadas com as obtidas do

hidróxido de sódio, e inserindo o catalisador na equação como variável de processo, mostra que a equação pode ser utilizada para fins preditivos na modelagem de misturas de triglicerídeos para a síntese de produto de reação de transesterificação. A partir desse modelo pode ser ajustado a proporção ideal para cada variável determinada, podendo também minimizar o ponto de névoa e fluidez e maximizar rendimento e estabilidade oxidativa.

As melhores misturas para os dois catalisadores apresentaram diferenças quanto à composição, sendo que ao utilizar metóxido de sódio foram obtidas melhores respostas em rendimento e ponto de fluidez e névoa. Quanto à estabilidade oxidativa as duas otimizações indicam resposta maior que 6 horas, que é o mínimo exigido pela legislação.

4. Conclusões

A presença das gorduras animais nas formulações representa um fator de interesse, pois apesar de não apresentar bons resultados isolados como baixa estabilidade oxidativa (gordura suína) e altos pontos de névoa e fluidez (gordura bovina), apresentam bom rendimento e podem ser utilizadas como substituinte parcial do óleo de soja. A modelagem utilizando o delineamento experimental é de grande utilidade na pesquisa de biocombustíveis, sendo que a partir dos gráficos obtidos, observa-se uma boa otimização e ajuste ao modelo apresentado. A modelagem utilizando o delineamento experimental simplex centroide de misturas quaternárias mostrou ser eficiente e relativamente simples como estratégia de otimização, podendo prever os parâmetros finais quando aplicada industrialmente gerando um menor desperdício de matéria-prima e tempo, maximizando o lucro.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Londrina, CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

- ¹ Spacino, K. R.; Borsato, D.; Buosi, G. M.; Chendynski, L. T. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. *Fuel Processing Technology* **2015**, *137*, 366. [CrossRef]
- ² Orives, J. R.; Galvan, D.; Pereira, J. L.; Coppo, R. L.; Borsato, D. Experimental design applied for cost and efficiency of antioxidants in biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2014**, *91*, 1805. [CrossRef]
- ³ Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* **2008**, *87*, 2355. [CrossRef]
- ⁴ Nurtifri, I.; Maniam G. P.; Hindryawati, N.; Yusoff, M. M.; Ganesan, S. Potencial of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy conversion and Management* **2013**, *74*, 395. [CrossRef]
- ⁵ Shah, M.; Ali, S.; Tariq, M.; Khalid, N. Ahmad, F.; Khan, M. A. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. *Fuel* **2014**, *118*, 392. [CrossRef]
- ⁶ Pereira, C. M. P.; Hobuss, C. B.; Maciel, J. V.; Ferreira, R. L.; Del Pino, F. B.; Mesko, M. F.; Jacob-Lopez, E.; Neto, P. C. Biodiesel Renovável derivado de microalgas avanços e perspectivas tecnológicas. *Química Nova* **2012**, *35*, 2013. [CrossRef]
- ⁷ Macario, A.; Giordano, G. Catalytic conversion of renewable sources for biodiesel production: A comparison between Biocatalysts and inorganic catalysts. *Catalysis* **2013**, *143*, 159. [CrossRef]
- ⁸ Silva, C.; Soliman, E.; Cameron, G.; Fabiano, L. A.; Seider, W. D.; Dunlop E. H.; Coaldrake,

- A. K. Commercial-Scale Biodiesel production from algae. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 5311. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Dabdoud, M. J.; Bronzel, J. L. Rampin, M. A. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e indústria. *Química Nova* **2009**, *32*, 776. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Brito, Y. C.; Ferreira, D. A. C.; Fragoso, D. M. A.; Mendes, P. R.; Oliveira, C. M. J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin (IV) compounds as catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *202*. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ Borsato, D.; Cini, J. R. M.; Guedes, C. L. B.; Silva, H. C.; Coppo, R. L. Comparação dos métodos de determinação estabilidade oxidativa do biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. *Química Nova* **2013**, *36*, 79. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Fadhil, A. B. Biodiesel Production from Beef Tallow Using Alkali-Catalyzed Transesterification. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2013**, *38*, 41. [\[CrossRef\]](#)
- ¹³ Lopes, J. C. A.; Boros, L.; Krähenbühl, M. A.; Meirelles, A. J. A.; Daridon, J. L.; Pauly, J.; Marrucho, I. M., Coutinho J. A. P. Prediction of Cloud Points of Biodiesel. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 747. [\[Link\]](#)
- ¹⁴ Smith, P. C.; O'Neill, B. K.; Ngothai, Y.; Dzuy Nguyen, Q. Butoxylation of Butyl Biodiesel: Reaction Conditions and Cloud Point Impact. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3798. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁵ Cunha, M. E.; Krause, L. C.; Moraes, M. S. A.; Faccini, C. S.; Jacques, R. A.; Almeida, S. R. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 570. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Galvan, D.; Orives, J. R.; Coppo, R. L.; Silva, E. T.; Angilelli, K. G.; Borsato, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6866. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ ASTM International; ASTM D2500-05 - Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2005. [\[Link\]](#)
- ¹⁸ Cornell, J. A.; *Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data*, 3a. ed., John Wiley and Sons, 2002.
- ¹⁹ European Committee for Standardization; EN 14112:2003 - Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Berlin, 2003. [\[Link\]](#)
- ²⁰ Imahara, H; Minami, E.; Saka, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuels* **2006**, *85*, 1666. [\[CrossRef\]](#)
- ²¹ Wang, P. S, Thompson, J.; Gerpen, J. V. Minimizing the Cost of Biodiesel Blends for Specified Cloud Points. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2011**, *88*, 563. [\[CrossRef\]](#)
- ²² European Committee for Standardization; EN 14214:2008 Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, Berlin (2008). [\[Link\]](#)
- ²³ Brasil. Resolução nº14, de 11 de maio de 2012 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Estabelece a especificação para a comercialização do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de maio de 2012. [\[Link\]](#)
- ²⁴ Barros Neto, B.; Scarminio, I. S. Bruns, R. E. Como fazer experimentos. Editora da Unicamp: Campinas, 2003.