

Artigo

Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado**da Silva, T. A. R.;*** Neto, W. B.*Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (5), 828-839. Data de publicação na Web: 20 de junho de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Study of Reduction the Acidity from Residual Oil for Biodiesel Production Using Fractional Factorial Design**

Abstract: Biodiesel with its economic and environmental advantages is an alternative to petroleum fuels. The use of residual oils can be an cost reduction alternative in the production of biodiesel but they may contain high levels of fatty acids that can cause soap formation and reduced production yield of alkyl esters. Acid-catalyzed esterification, is used to reduce the acid index of oils because it leads to the conversion of free fatty acids into esters. Thus, the aim of this work is to study the influence of some variables on the esterification reaction of residual oils using fractional factorial design.

Keywords: Fractional Factorial Design; Biodiesel; Residual Oil.

Resumo

O biodiesel, com suas inúmeras vantagens, tanto econômicas quanto ambientais, é uma alternativa para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo. A utilização de óleos residuais pode ser uma alternativa de redução dos custos na produção de biodiesel, porém eles podem conter alto teor de ácidos graxos que causam a formação de sabão e a redução do rendimento de produção dos ésteres de alquila. A reação de esterificação por catálise ácida é utilizada para reduzir o índice de acidez de óleos por conversão dos ácidos graxos livres em ésteres de alquila. O presente trabalho visa o estudo da influência das variáveis na reação de esterificação do óleo residual utilizando o planejamento fatorial fracionado.

Palavras-chave: Planejamento Fatorial Fracionado; Biodiesel; Óleo Residual.

* Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, Bl. 1D, CEP 38408-100, Uberlândia-MG, Brasil.

✉ tatyqui2@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130060](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130060)

Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado

Tatiana A. R. da Silva,* Waldomiro B. Neto

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, Bl. 1D, CEP 38408-100, Uberlândia-MG, Brasil.

* tatyqui2@yahoo.com.br

Recebido em 18 de setembro de 2012. Aceito para publicação em 14 de junho de 2013

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterização Físico-Química do Óleo Residual

2.2. Planejamento Experimental

2.3. Esterificação Metélica do Óleo Residual

3. Resultados e Discussão

3.1. Propriedades Físico-Químicas do Óleo Residual

3.2. Planejamento Fatorial e Triagem das Variáveis

4. Conclusão

1. Introdução

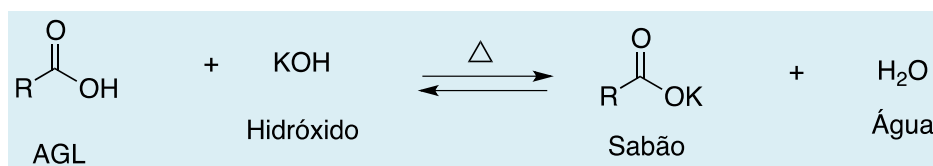
O aumento das preocupações com os impactos ambientais e o preço crescente dos produtos do petróleo, juntamente com a depleção dos combustíveis fósseis, levou à busca de fontes alternativas a esses combustíveis para garantir no futuro energia ambientalmente correta.¹⁻³ Nesse contexto, o biodiesel é uma alternativa para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo. As vantagens do biodiesel incluem: origem nacional, lubrificabilidade, renovabilidade, biodegradabilidade, maior ponto de fulgor, possibilidade de redução das emissões de poluentes, bem como miscibilidade com o petrodiesel.^{4,5}

A reação de esterificação ou transesterificação leva à produção do biodiesel a partir de óleos vegetais, compostos em grande parte de triacilgliceróis.⁶⁻⁸ Como o custo de produção do biodiesel corresponde a 70 a 95% do custo das matérias-primas, a utilização de óleo vegetal usado em frituras pode ser uma alternativa de redução de custos.⁹⁻¹¹ Além disso, a reciclagem do óleo de fritura para produção de biodiesel traz inúmeros benefícios para o meio ambiente e para a sociedade, pois vários problemas relacionados à poluição do ar e da água podem ser amenizados.¹²⁻¹⁴

Um dos grandes problemas encontrados na produção de biodiesel pela reação de transesterificação (processo convencional) é

a utilização de matérias-primas com alto índice de acidez, restringindo o uso do método a alguns poucos óleos vegetais, pois

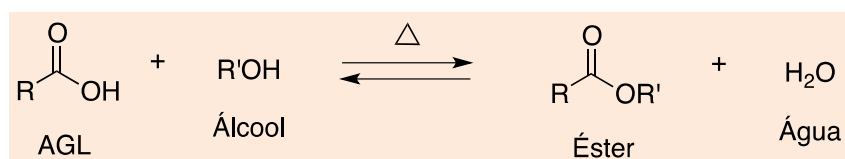
pode levar à formação de sabão (Reação 1) e reduzir o rendimento da reação devido ao consumo do catalisador básico (e.g. KOH).^{15,16}



Reação 1. Reação de saponificação dos ácidos graxos

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas, consumida na neutralização dos ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra de óleo. O cálculo é feito em função do volume de solução básica de KOH gasta na titulação. A acidez de um óleo não pode ser entendida como uma constante, uma vez que provém da hidrólise parcial dos triglicerídeos e, por

isso, é associada ao grau de degradação do óleo.¹⁷ Já na reação de esterificação, os ácidos graxos livres (AGL) reagem com álcoois para formar ésteres e água na presença de um catalisador ácido, como mostra a Reação 2. Essa reação é indicada no pré-tratamento de óleos que apresentam índices de acidez superiores a 3 mg g⁻¹ KOH.¹⁷⁻²¹



Reação 2. Reação de esterificação dos ácidos graxos

Diversas variáveis podem afetar o processo de esterificação. Dentre esses fatores, podemos destacar a razão molar álcool/óleo, a intensidade da agitação, a temperatura do meio, o tempo da reação e a concentração do catalisador. A técnica de planejamento experimental pode ser aplicada para avaliar a influência de todos os fatores do processo, de forma a otimizá-lo para que se obtenha condições operacionais favoráveis economicamente. A otimização do processo de produção de biodiesel possibilita o estabelecimento de condições experimentais que favorecem o rendimento da conversão do óleo em ésteres de alquila.²² Patil e Deng (2009)²³ otimizaram a produção de biodiesel usando óleos não comestíveis através da catálise de dois processos (“two-step”): primeiro foi realizada a catálise ácida (utilizando ácido sulfúrico até 2% m/m e

metanol) para reduzir a acidez, e em seguida foi aplicada a catálise básica. O pré-tratamento com ácido conseguiu reduzir a acidez dos óleos de 28 mg g⁻¹ KOH para 2 mg g⁻¹ KOH e os biodieseis obtidos tiveram rendimentos superiores a 85% e se adequaram aos padrões exigidos. Wang et al. (2007)²⁴ também prepararam biodiesel via catálise *two-step*, usando um óleo residual de acidez 75 mg g⁻¹ KOH e convertendo 97% dos AGL pela reação de esterificação. Felizardo et al. (2006)¹⁰ e Encinar et al. (2005)²⁵ investigaram a condição ótima de produção de biodiesel de óleo de fritura usando hidróxido de sódio como catalisador e observando o efeito negativo no rendimento da reação com o aumento da acidez.

O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística e, devido a sua simplicidade, vem sendo cada vez mais

utilizado pelos químicos de análises, pois possibilita a interpretação dos resultados considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos, além de fornecer o efeito das possíveis interações entre as variáveis selecionadas.²⁶ Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011)²⁷ investigaram as condições ótimas de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, utilizando um pré-tratamento com ácido sulfúrico a fim de reduzir o teor de ácidos graxos livres para um valor de aproximadamente 0,5%. A melhor condição foi a razão molar metanol:óleo de 6:1, com 0,7% de ácido sulfúrico em 51 °C por 1 hora. Bautista et al.(2009)²⁸ utilizaram o planejamento fatorial para estudar o rendimento da reação de transesterificação em função da variação do índice de acidez. Huang e Chang (2010)²⁹ reportaram a viabilidade do processo de esterificação do óleo residual, que reduz o teor de ácidos graxos livres para 1,8% para evitar a saponificação com o hidróxido na etapa de transesterificação. A condição para o planejamento experimental foi a proporção óleo:metanol de 3:1 na presença de 1% de ácido sulfúrico na temperatura de 60 °C por 1 hora.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência das variáveis na reação de esterificação do óleo residual, que é responsável pela conversão dos AGL em ésteres de metila. Nesse estudo foi utilizado o planejamento fatorial fracionado com o intuito de selecionar a melhor condição experimental, promovendo maior redução na acidez do óleo residual e permitindo maiores rendimentos na produção de biodiesel.

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterização Físico-Química do Óleo Residual de Fritura

O óleo residual de soja utilizado nos

experimentos foi obtido de um restaurante local. Primeiramente, o óleo foi filtrado com papel de filtro qualitativo ϕ 50cm da marca Nalgon para a retirada de impurezas sólidas, e em seguida as propriedades físico-químicas foram determinadas de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS).³⁰ Todos os reagentes químicos usados nos experimentos eram da marca Vetec com alto grau de pureza (PA).

A Tabela 1 traz as informações com relação aos métodos analíticos utilizados para a determinação das propriedades, como o tipo do ensaio realizado, o equipamento e o método seguido.

O índice de acidez e de peróxido foram medidos utilizando um titulador automático. Para determinação do índice de acidez, 2g de óleo foram dissolvidos em 25 mL de solução neutra preparada como éter etílico-etanol (2:1) em v/v para fazer a leitura. A acidez livre dos óleos e gorduras decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos, não estando, portanto, relacionada às características da matéria-prima. A medida do índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. Para a análise, foi utilizada uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ padronizado com dicromato de potássio, sendo o ponto final da determinação dado por um eletrodo potenciométrico de platina.

A umidade foi determinada através de um titulador Karl Fischer. Uma alíquota da amostra foi injetada dentro do vaso de titulação do aparelho, no qual o iodo para a reação de Karl Fischer é gerado coulometricamente no anodo. Quando toda a água foi titulada, o excesso de iodo foi detectado por um ponto final eletrométrico e o aparelho fez a leitura em mg kg⁻¹. A massa específica foi determinada em um densímetro na temperatura de 20 °C com uma massa conhecida.

Tabela 1. Descrição dos métodos analíticos utilizados na caracterização físico-química

Métodos Analíticos			
Propriedade	Tipo de ensaio realizado	Equipamento	Método
Índice de acidez	Titulação automática	Titrimo Plus 848 Metrohm	ASTM D-664
Umidade	Titulação coulométrica	Karl Fischer modelo 831 KF	ASTM D-6304
Massa específica	Automática	Densímetro DA-500-Kyoto	ASTM D-4052
Índice de peróxido	Titulação automática	Titrimo Plus 848 Metrohm	NBR 9678
Índice de saponificação	Titulação ácido-base	Titulação manual	ASTM D-5558
Viscosidade cinemática	Viscosímetro automático	Viscosímetro ISL PAC instruments	ASTM D-445
Estabilidade oxidativa	Decomposição térmica	Rancimat 873 da Metrohm	EN 14112

Na determinação do índice de saponificação, foram medidos 2g da amostra em um Erlenmeyer e adicionados 20 mL de solução de hidróxido de potássio a 4% m/v em álcool etílico. Em seguida, o Erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e mantido em ebulição branda durante 30 minutos. Em seguida, 2 gotas de fenolftaleína foram adicionadas para a titulação a quente com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rosa. O cálculo para a determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação 1.

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: IS = índice de saponificação; V = diferença entre o volume (mL) de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra e o do branco; f = fator de correção do ácido clorídrico, e m = massa em gramas da amostra.

A viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento sob ação da gravidade de certa massa de fluido em relação ao seu volume, sendo assim

corresponde ao atrito interno dos fluidos devido basicamente às interações intermoleculares. A amostra foi injetada no viscosímetro e a leitura feita em 40 °C. No equipamento que mede a estabilidade oxidativa, a amostra foi oxidada por um processo de decomposição térmica provocado pelo aquecimento de um tubo em 110 °C e vazão de ar atmosférico seco de 10 L/h. A curva de condutividade elétrica em relação ao tempo foi automaticamente registrada pelo *software* no decorrer do teste e o período de indução determinado em horas.

2.2. Planejamento Experimental

O planejamento fatorial permite que se obtenham mais informações sobre o sistema com um número menor de experimentos. Outra vantagem do planejamento fatorial é que todas as variáveis são estudadas simultaneamente. Quando se utiliza um planejamento 2^k, k significa a quantidade de fatores analisados em 2 níveis. O caso de ter 5 variáveis, 2⁵ = 32, significa que 32 experimentos devem ser realizados. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos

estágios iniciais de um trabalho experimental, quando se têm de investigar muitas variáveis. Para planejamentos com $k > 4$, os efeitos de altas ordens são quase sempre não significativos, assim, é possível obter informações dos efeitos mais importantes com um número menor de experimentos, e obter, na maior parte dos casos, as mesmas conclusões que seriam obtidas com um fatorial completo. Os planejamentos que apresentam essas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários, como, por exemplo, 2^{5-1} , o que resultaria somente em 16 experimentos.³¹

Para a aplicação do planejamento fatorial fracionado e a determinação das condições experimentais que possibilitam o maior

rendimento da reação de esterificação, foi seguido o esquema da Figura 1. A opção escolhida foi a de 2^{6-2} , totalizando 16 ensaios, reduzindo a quantidade de experimentos sem perder as informações significativas do modelo. O tipo do catalisador ácido, a porcentagem do catalisador, a razão óleo:metanol, a temperatura, a velocidade de rotação e o tempo foram as variáveis independentes do processo e a variável dependente foi a porcentagem de esterificação. A Tabela 2 apresenta os valores usados em cada nível das variáveis estudadas, e os valores correspondem ao nível alto (+1) e ao nível baixo (-1). O programa Statistica 7.0 foi utilizado para o tratamento dos dados.

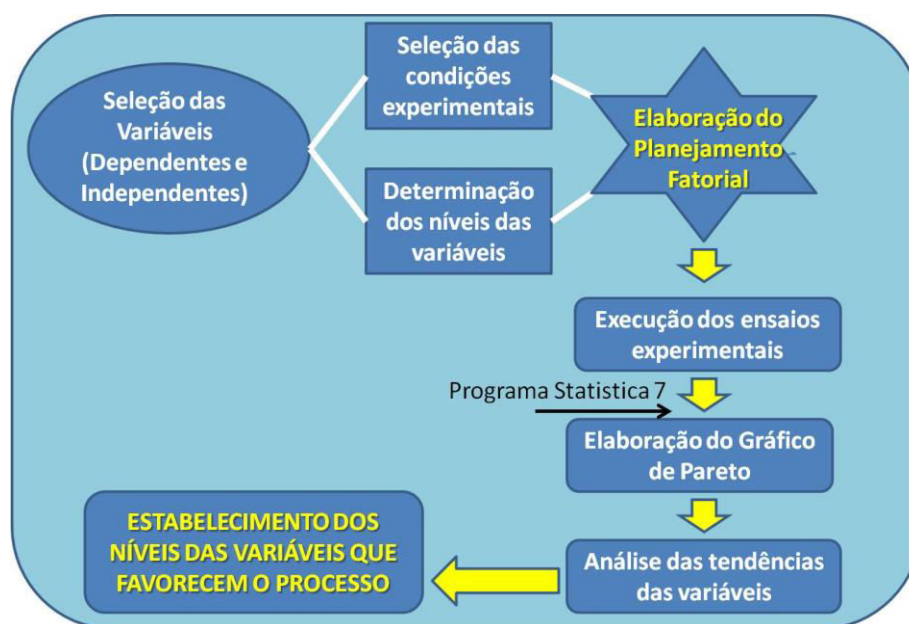


Figura 1. Esquema do planejamento fatorial para triagem das variáveis da reação de esterificação

Tabela 2. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas no planejamento experimental. O nível das variáveis estudadas correspondem a os valores +1 (nível alto) e -1 (nível baixo)

		-1	+1
TC	Tipo de catalisador	HCl	H ₂ SO ₄
PC	Porcentagem do catalisador (m/m)	1	3
RA	Razão óleo:metanol (m/m)	1:1	3:1
T °C	Temperatura (°C)	30	60
R	Rotação (rpm)	80	170
TP	Tempo (horas)	1	3

2.3. Esterificação Metílica do Óleo Residual

Para a catálise ácida com metanol, foram misturados na primeira etapa o óleo, o álcool e o catalisador ácido (ácido clorídrico ou ácido sulfúrico). As condições estudadas foram: (i) razão óleo:metanol em gramas de 3:1 e de 1:1; (ii) porcentagem em massa de catalisador de 1 e 3%; (iii) temperatura de 30 °C e 60 °C; (iv) tempo de 1 e 3 horas e (v) rotação de 80 e 170 rpm. A mistura foi colocada em um balão de fundo redondo em um sistema de refluxo com rotação e temperatura controlada por uma manta de aquecimento por um determinado tempo. Após o período da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação e ficou em repouso por 1 hora para a separação de fases.

A fase óleo (fase inferior do funil), constituída por uma mistura de ésteres e triglicerídeos, foi separada e lavada em 80 °C com água destilada para remover o excesso de catalisador e metanol. Em seguida, foi seca sob pressão de 5 mm Hg em 80 °C por uma hora. O produto da esterificação foi submetido à análise do índice de acidez pelo método ASTM D-664.

Wang et al. (2012)³ afirmaram que a variação do índice de acidez é um indicador da ocorrência da reação de esterificação, logo, os ácidos graxos livres presentes no óleo residual foram medidos utilizando o índice de acidez (IA). O cálculo da porcentagem de esterificação foi feito utilizando o IA inicial do óleo e o IA do produto da reação de esterificação, de acordo com a Equação 2:

$$\%E = \frac{IA_{início} - IA_{final}}{IA_{início}} \quad \text{Equação 2}$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Propriedades Físico-Químicas do Óleo Residual

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização físico-química do óleo residual. As propriedades determinadas permitem obter informações com relação à qualidade do óleo utilizado.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do óleo residual

Propriedades	Unidades	Valor	Desvio Padrão (n=3)	Método
Índice de acidez	mg KOH g ⁻¹	9,5	0,2	ASTM D-664
Umidade	Mg kg ⁻¹	1166	2	ASTM D-6304
Massa específica	Kg m ⁻³	923,4	0,2	ASTM D-4052
Índice de peróxido	Meq kg ⁻¹	14,2	0,5	NBR 9678
Índice de saponificação	KOH, mg g ⁻¹	199	1	ASTM D-5558
Viscosidade cinemática	Mm ² s ⁻¹	43,0	0,1	ASTM D-445
Estabilidade oxidativa	horas	4,81	0,03	EN 14112

Quando os óleos vegetais são submetidos aos processos de fritura, acontecem muitas reações que degradam o material e afetam as qualidades funcionais desses óleos, alterando as propriedades físico-químicas. Já a mudança química mais relevante no processo é a rancificação, que pode ser hidrolítica ou oxidativa. Na rancidez hidrolítica, tem-se a hidrólise de óleos e gorduras, da qual se originam os ácidos graxos livres. Esse tipo de deterioração pode ser provocado por enzimas, agentes químicos (ácidos ou bases), umidade e altas temperaturas. Na rancificação oxidativa, tem-se a auto-oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do ar, formando-se hidroperóxidos e peróxidos. Estes, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas.^{13,32}

3.2. Planejamento Fatorial e Triagem das Variáveis

Na Tabela 4, são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento fatorial fracionado 2⁶⁻² e os respectivos valores da porcentagem de esterificação, que indicam o rendimento da reação de esterificação metílica com óleo residual.

O Gráfico de Pareto, na Figura 2, mostra o efeito das variáveis experimentais. Os principais efeitos negativos diminuem a porcentagem de esterificação: razão óleo:

álcool e tipo de catalisador. E os efeitos positivos contribuem para áreação: temperatura, velocidade de rotação, tempo e concentração do catalisador.

A ordem de significância encontrada para os efeitos na reação de esterificação do óleo residual, independentemente do sinal algébrico, é: temperatura > velocidade de rotação > tempo > razão em massa (óleo:álcool) > concentração do catalisador > tipo de catalisador. A explicação para a maior importância da temperatura deve-se ao aumento da energia cinética das espécies envolvidas, o que faz com que aumente o número de encontros entre as moléculas com a energia de ativação necessária. Consequentemente, aumenta o número de espécies com a carbonila protonada, o que favorece a reação de esterificação. Quanto à tendência para um maior tempo de reação se deve ao equilíbrio da reação.

Sendo uma reação endotérmica, a reação de esterificação é favorecida por temperaturas mais altas e, consequentemente, a conversão em ésteres deve aumentar.³³ Em geral, a velocidade de uma reação química depende da frequência do contato entre os reagentes e o catalisador e da energia das moléculas. A maior concentração de catalisador faz aumentar a frequência de contato e a alta rotação aumenta a velocidade de colisão e o número de choques efetivos, aumentando a taxa de esterificação.

Tabela 4. Matriz do planejamento fatorial 2^{2-6} para a esterificação do óleo residual. Para abreviações e os valores atribuídos a cada nível das variáveis estudadas na transesterificação, referir-se à Tabela 2

Ensaio	TC	PC	RA	T°C	R	TP	% Esterificação
1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	70,97
2	+1	+1	+1	-1	-1	+1	70,29
3	+1	-1	-1	-1	-1	+1	80,69
4	+1	+1	-1	-1	+1	-1	94,51
5	+1	-1	+1	+1	+1	+1	98,29
6	+1	+1	+1	+1	-1	-1	76,11
7	+1	-1	-1	+1	-1	-1	83,20
8	+1	+1	-1	+1	+1	+1	98,06
9	-1	-1	+1	-1	-1	-1	71,09
10	-1	+1	+1	-1	+1	+1	70,51
11	-1	-1	-1	-1	+1	+1	79,31
12	-1	+1	-1	-1	-1	-1	94,29
13	-1	-1	+1	+1	-1	+1	98,51
14	-1	+1	+1	+1	+1	-1	75,66
15	-1	-1	-1	+1	+1	-1	85,14
16	-1	+1	-1	+1	-1	+1	97,83

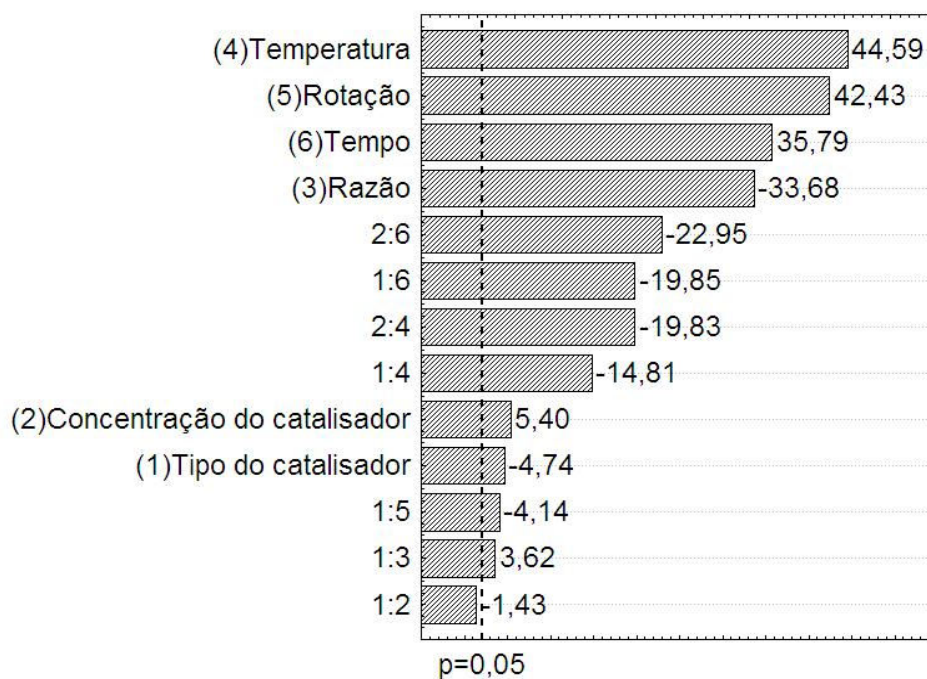


Figura 2. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} da esterificação do óleo residual

O uso de maior quantidade de metanol faz com que a concentração de equilíbrio seja maior e a reação de esterificação forma mais produto, mantendo a constante de equilíbrio inalterada na temperatura constante. Além disso, o excesso de metanol faz com que a viscosidade da mistura diminua, provocando melhor movimentação entre reagentes e catalisador, aumentando a transferência de massa e a maior conversão.³⁴ Utilizando a relação estequiométrica óleo:metanol, a razão em massa de 1:1 e 3:1 teria a conversão para 1:9 e 1:3 em razão molar, respectivamente. Assim, a tendência desta variável é coerente para o nível baixo (1:1) que significa um maior número de mols de álcool.

As variáveis não podem ser consideradas de maneira isolada e deve-se analisar a interação entre elas. Os efeitos por interação dos fatores (1) e (5), (1) e (3), (1) e (2) foram menores do que os de suas variáveis principais no rendimento da transesterificação, por isso foram desconsiderados nas análises estatísticas subsequentes.

Analisando o Gráfico de Pareto, observam-se que as interações (2) e (6), (1) e (6), (2) e (4), (1) e (4) são significativas e

negativas, o que indica que, se conservadas as tendências individuais das variáveis principais em ordem de prioridade, o resultado é a diminuição do rendimento da reação de esterificação. Então, a partir dessa análise estatística dos efeitos para aumentar o rendimento, deve-se inverter a tendência das variáveis principais de menor significância que a interação das variáveis.

Contudo, verificou-se que as condições dos níveis de temperatura alta (60 °C), rotação alta (170 rpm), tempo alto (3 horas), razão baixa óleo:álcool (1:1), com o catalisador H₂SO₄ na concentração baixa (1%) em relação a massa do óleo, favorecem a maior porcentagem de esterificação do óleo residual. O ácido sulfúrico é o mais comumente utilizado durante a esterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos e a concentração de 1% de catalisador mostrou-se eficiente na conversão, gerando uma economia de reagente e minimizando a contaminação da água.^{24, 35}

A Figura 3 mostra uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados, podendo-se observar que os resíduos são pequenos, indicando que o sistema se adequou à modelagem.

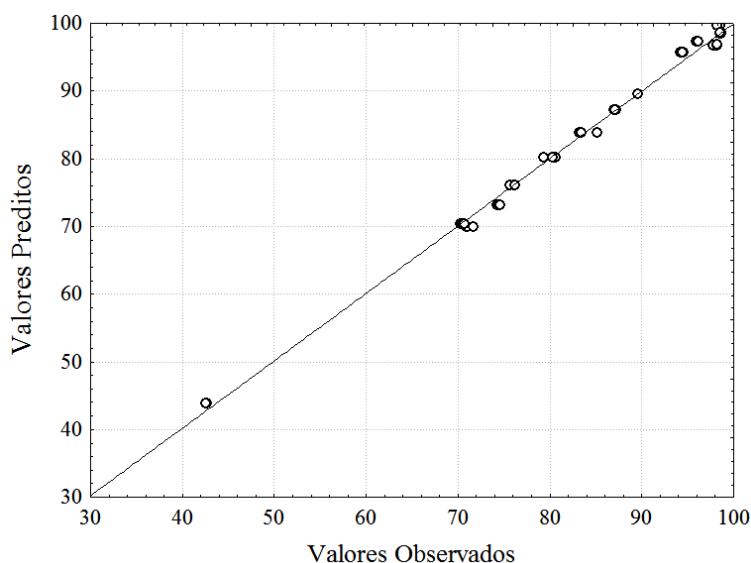


Figura 3. Gráfico dos valores observados *versus* os valores preditos pelo modelo

Nas condições experimentais empregadas foram obtidas porcentagens de esterificação superiores a 80%, comprovando a eficiência desse processo para a redução da acidez do óleo residual. O planejamento fatorial fracionado das condições da esterificação permitiram a triagem das variáveis e a determinação dos valores das variáveis que conduzem à maior porcentagem de esterificação. A aplicação prévia da reação de esterificação em óleos residuais com alto teor de ácidos graxos livres e em outros óleos com essas características faz com que se obtenha um rendimento maior na produção de biodiesel, pois evita a inconveniente ocorrência da reação de saponificação.³⁶

4. Conclusão

O planejamento fatorial fracionado permitiu estudar a influência das variáveis na reação de esterificação. De acordo com a magnitude do efeito, a temperatura e a rotação foram as que mais afetaram a esterificação e conseqüentemente a redução do índice de acidez. A tendência do efeito das variáveis principais foi, em alguns casos, alterada ou mesmo invertida, quando se consideram de acordo com a influência sobre o rendimento da reação de esterificação.

Foi possível reduzir os valores de acidez de óleos residuais para menos de 3 mg de KOH por grama de óleo e realizar a segunda etapa alcalina resultando em uma catálise dupla. As condições que conduzem a uma maior porcentagem de esterificação são: temperatura 60 °C, rotação 170 rpm, tempo 3 horas e razão óleo:álcool 1:1 com o catalisador H₂SO₄ a 1% da massa do óleo.

Os resultados evidenciam uma das principais vantagens da utilização do planejamento fatorial: a possibilidade de avaliar o sistema de maneira multivariada, buscando otimizar todas as variáveis que compõem o sistema experimental e possibilitando a redução da acidez de óleo residual.

Agradecimentos

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais) e ao IQ-UFU (Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia).

Referências Bibliográficas

- ¹ Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J. V.; Ramos, L. P., *Manuel de Biodiesel*. Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2006.
- ² Knothe, G.; Steidley, K. R. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5796. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³ Wang, R.; Zhou, W. W.; Hanna, M. A.; Zhang, Y. P.; Bhadury, P. S.; Wang, Y.; Song, B. A.; Yang, S. *Fuel* **2012**, *91*, 182. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *16*, 143. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Dabdoub, M.; Bronzel, J.; Rampim, M. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 776. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Canakci, M.; Van Gerpen, J. T. *ASAE* **2001**, *44*, 1429. [[Link](#)]
- ⁷ Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M. *Bioresour. Technol.* **2003**, *90*, 229. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Encinar, J. M.; Sánchez, N.; Martínez, G.; García, L. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 10907. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M. *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Felizardo, P.; Correia, N. M. J.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M. *Waste Manage.* **2006**, *26*, 487. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Phan, A. N.; Phan, T. M. *Fuel* **2008**, *87*, 3490. [[CrossRef](#)]
- ¹² Barros, A. A. C.; Wust, E.; Meier, H. F. *Eng. Sanit. Ambient.* **2008**, *13*, 255. [[Link](#)]
- ¹³ Costa Neto, P. R.; Rossi, R. F. S. *Quím. Nova* **2000**, *23*, 531. [[CrossRef](#)]

- ¹⁴ Montenegro, M. A.; Pereira, R. C.; Hofmann-Gatti, T.; Martins, G. B. C.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 26. [[Link](#)]
- ¹⁵ Gerpen, J. V. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1097. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Sahoo, P. K.; Das, L. M.; Babu, M. K. G.; Naik, S. N. *Fuel* **2007**, *86*, 448. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Cavalcante, K. S. B.; Penha, M. N. C.; Mendonça, K. K. M.; Louzeiro, H. C.; Vasconcelos, A. C. S.; Maciel, A. P.; De Souza, A. G.; Silva, F. C. *Fuel* **2010**, *89*, 1172. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 500. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N. *Fuel* **2008**, *87*, 2355. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²² Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B., *Quím. Nova* **2009**, *32*, 768. [[CrossRef](#)]
- ²³ Patil, P. D.; Deng, S. *Fuel* **2009**, *88*, 1302. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Wang, Y.; Ou, P. L. S.; Zhang, Z. *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 184. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5491. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Ed. Unicamp: Campinas, 2001.
- ²⁷ Charoenchaitrakool, M.; Thienmethangkoon, J. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 112. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Bautista, L. F.; Vicente, G.; Rodríguez, R.; Pacheco, M. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 862. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Huang, Y.-P.; Chang, J. I. *Renew. Energ.* **2010**, *35*, 269. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Firestone, D. E.; *Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society*, AOCS Press: Illinois, 1997.
- ³¹ Calado, V.; Montgomery, D.; *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*, E-papers Serviços Editoriais: Rio de Janeiro, 2003.
- ³² Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Livraria Varela: São Paulo, 1998.
- ³³ Gan, S.; Ng, H. K.; Chan, P. H.; Leong, F. L. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *102*, 67. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Gan, S.; Ng, H. K.; Ooi, C. W.; Motala, N. O.; Ismail, M. A. F. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 7338. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁵ Otadi, M.; Shahraki, A.; Goharrokhi, M.; Bandarchian, F. *Procedia Eng.* **2011**, *18*, 168. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Silva, T. A. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2011.