



Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Cambess)

Ana Paula Arruda¹

Isabel Matos Fraga²

Demétrio de Abreu Sousa³

Danilo Morais Itokagi⁴

Cleyton Souza Pereira⁵

Neuza Gomes Pereira⁶

Resumo: O presente estudo avaliou a influência de três variáveis, catalisador (C) NaOH e KOH, temperatura de 60 e 80°C e razão molar álcool/óleo (R) de 6:1 e 12:1, na transesterificação do óleo de pequi por meio de um planejamento fatorial 2³. Todas as variáveis foram avaliadas em seus níveis máximos e mínimos. Os resultados demonstraram que o maior rendimento em ésteres correspondeu a 73%, utilizando catalisador (C) KOH, razão molar (R) de 12:1 (etanol:óleo) e temperatura de 60 °C, sendo que rendimentos ligeiramente menores 37,25% sem significância foram obtidos com o emprego NaOH, razão molar 12:1 (etanol:óleo) e a 80°C. Separadamente a variável de maior importância para a transesterificação do óleo de pequi foi a temperatura (T) em nível menor (60 °C) e o catalisador não apresentou efeito significativo no rendimento da reação. A partir dos cálculos de efeito da combinação entre as três variáveis, observou-se que os melhores rendimentos são encontrados quando se utiliza o catalisador em seu maior nível (KOH), combinado com níveis contrários de razão molar e temperatura. Ou seja, os melhores rendimentos são encontrados quando a transesterificação é realizada utilizando como catalisador o KOH, uma razão molar de 12:1 e uma temperatura de 60°C, ou como catalisador o KOH, uma razão molar de 6:1 e uma temperatura de 80°C.

¹ IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

² IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

³ IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

⁴ IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

⁵ IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

⁶ IFMT – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Palavras-chave: Biodiesel, pequi, planejamento fatorial, transesterificação.

Abstract: This study evaluated the influence three variables, catalyst (C), NaOH and KOH, a temperature of 60 to 80 ° C and the molar ratio ethanol / oil (A) 6: 1 and 12: 1, Pequi oil transesterification through a factorial design 23. All variables were assessed at their maximum and minimum levels. The results showed that the highest yield corresponded to 73% ester, using catalyst (C) KOH, mole ratio (R) of 12: 1 (ethanol: oil) and 60 ° C, slightly lower yields 37.25 % without statistical significance was obtained by employing NaOH, molar ratio 12: 1 (ethanol: oil) and 80 ° C. Separately the variable of greatest importance to the pequi oil transesterification was the temperature (T) in lower level (60 ° C) and the catalyst had no significant effect on the yield of the reaction. From the calculations of the effect of combination of the three variables, it was observed that the best yields are found when using the catalyst in its highest level (KOH) combined with opposite levels molar ratio and temperature. That is, the best yields are found when the transesterification is carried out using as catalyst KOH, a molar ratio of 12: 1 and a temperature of 60°C, or as catalyst KOH, a molar ratio of 6: 1 and a temperature of 80°C.

Keywords: Biodiesel, pequi, factorial design, transesterification.

1. Introdução

O biodiesel surgiu como um combustível alternativo para motores do ciclo diesel capaz de proporcionar uma redução na emissão de gases do efeito estufa, bem como dar autonomia a países dependentes de outros em relação ao petróleo (Ferrari *et al.* 2005).

O biodiesel é definido como um combustível renovável, já que predominantemente, é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. A síntese desse combustível se dá pela reação desses óleos com um álcool de cadeia curta, mais comumente, metanol e etanol.

No Brasil, predomina para a produção de biodiesel, a reação denominada transesterificação. Nessa reação, um mol de óleo reage com no mínimo três mols de um álcool de cadeia curta, impulsionados por um catalisador que pode ser ácido ou básico. O uso de catalisadores básicos, geralmente hidróxido de potássio, é muito mais comum devido ao fato de proporcionar um processo de produção mais barato e fornecer maiores rendimentos do produto (Knothe *et al.* 2006; Geris *et al.* 2007).

Muitas são as matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel. Geralmente a escolha da matéria-prima se deve a condições climáticas e geográficas do país onde se processa a produção.

No Brasil, não é de se estranhar a predominância do uso do óleo de soja, seguido do sebo bovino para a síntese de biodiesel, já que se trata de um país que se destaca na produção de soja e gado de corte.

No entanto, devido ao aumento da incorporação do biodiesel ao diesel em 2014, muitas matérias-primas têm sido investigadas, quanto ao seu potencial para produção de biodiesel, dentre elas pode-se destacar o óleo extraído do pequi (*Caryocar brasiliense*).

O pequi é um fruto sazonal com safra entre os meses de novembro e fevereiro, dependendo da região. Altamente rentável, para os agricultores do cerrado brasileiro, chamou a atenção dos pesquisadores que passaram a desenvolver projetos voltados para o processamento da polpa de pequi e a melhoria da qualidade de seus derivados, como o óleo de pequi, que tem sido bastante estudado (Lima *et al.* 2007).

O principal produto do pequizeiro é a polpa (mesocarpo interno), muito utilizada na culinária regional. O mesocarpo interno contém óleos que são utilizados como condimentos, na fabricação de licores, na indústria de lubrificantes e de cosméticos (sabão, sabonete e cremes). A polpa de pequi apresenta teores de lipídicos que variam de 20 a 27% (Lopes *et al.* 2006).

No entanto, a atual demanda de produção de biodiesel requer condições de reações que proporcionem um melhor aproveitamento da matéria-prima na síntese de biodiesel, conseqüentemente uma maior conversão de óleo em ésteres.

Muitos são os trabalhos que tem sido realizado utilizando o óleo de pequi como matéria-prima para a produção de biodiesel, principalmente na síntese de biodiesel metílico via catálise básica, os resultados encontrados têm sido satisfatórios.

Portanto, a reação de transesterificação do óleo de pequi já é conhecida, porém há a necessidade de encontrar as melhores condições de reação do referido óleo para que se obtenha uma maior conversão do óleo em ésteres. Condições como temperatura, catalisador e razão molar álcool/óleo podem ser decisivas na obtenção de uma boa conversão de óleos em biodiesel.

Diante do exposto este trabalho tem por objetivo avaliar a melhor condição para obtenção de uma maior conversão do biodiesel produzido a partir da transesterificação alcalina do óleo extraído do caroço de pequi, através de um estudo utilizando a planejamento fatorial 2^3 com três fatores variáveis (catalisador, razão molar e temperatura) cada qual apresentando dois níveis de estudo.

2. Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Mato Grosso - *Campus Cáceres*. O óleo refinado do Pequi (*Caryocar brasiliense* Cambess) foi adquirido na empresa Mundo dos óleos.

2.1. Caracterização do óleo de pequi

O óleo de pequi foi caracterizado quanto a seu índice de acidez, densidade, umidade e porcentagem de ácidos graxos, todas essas análises foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Alves, (1986) e Moura (2010). Conforme descrito a seguir.

2.1.1. Índice de acidez

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 g de uma amostra de óleo ou gordura (mg KOH/g), sendo essa acidez reflexo da presença de ácidos graxos livres na amostra. O procedimento consiste em colocar dois gramas da amostra em um erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL de solução de éter etílico: etanol (2:1) para esse recipiente, agitando-se vigorosamente e adicionando-se a seguir duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, e, por fim, titulando-se com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea. O cálculo da acidez é determinado pela equação 1. (Moretto; Alves, 1986).

$$AC = \frac{V \times 5,61 \times F}{M} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

AC= índice de acidez;

V= volume de NaOH gasto para titular a amostra;

5,61= é o equivalente grama do KOH;

F= fator de correção de NaOH;

M= massa da amostra.

2.1.2. Porcentagem de ácidos graxos

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Alves (1986), que determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oleico, em óleos comuns, brutos e refinados. Foram pesados aproximadamente 5 g da amostra em um

erlenmeyer e foram adicionados 50 mL de álcool etílico (95,8% de pureza), previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, utilizando 0,5 mL de solução etanóica de fenolftaleína a 1% como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo da porcentagem de ácidos graxos livres foi determinado pela equação 2.

$$AGL = \left(\frac{V * F * 28,2}{P} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução;

F = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = número de gramas da amostra;

2.1.3. Umidade e materiais voláteis

A determinação da umidade foi efetuada através do método de perdas por dessecação em estufa de acordo com o método AOCS Bc 2-49. Cerca de 5g de cada amostra foram pesadas em cadinhos de porcelana e aquecidas a 130°C em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram imediatamente tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foram novamente pesadas. O teor de umidade e matéria volátil foi determinado pela equação 3 (Moura, 2010).

$$UMV \% = \frac{(\text{perda de peso} * 100)}{(\text{peso da amostra})} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

UMV = umidade e matéria Volátil

2.1.4. Densidade

A determinação da densidade foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Moura, (2010). Foi utilizado um picnômetro previamente calibrado com substância de densidade conhecida. O picnômetro de 30, 42 mL teve seu peso vazio aferido. Posteriormente adicionou-se o óleo ao picnômetro e o mesmo cheio, foi novamente pesado, esse procedimento foi realizado em triplicata. A densidade relativa foi determinada através da equação 4.

$$Densidade = \frac{m - m_p}{V} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde:

M= é a massa do picnômetro com óleo,

m_p= é a massa do picnômetro vazio e

V= é o volume do picnômetro.

2.2. Planejamento fatorial

A fim de determinar o número de experimentos necessários para avaliar os efeitos do tipo de catalisador, temperatura de reação e razão molar álcool/óleo, no rendimento da reação, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 com duas repetições. O planejamento fatorial é útil quando um grande número de fatores pode ser avaliado simultaneamente, calculando-se os efeitos principais e de interações entre os fatores com um reduzido número de experimentos (Sousa, 2014).

A organização de um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores (variáveis independentes do sistema) e escolher os níveis (valores assumidos pelas variáveis) que serão estudados. De acordo com (Cunico *et al.* 2007), fatores são definidos como a variável do sistema que se quer analisar. Níveis são definidos como a condição em que os fatores irão operar durante os experimentos. Nesse estudo adotou-se a simbologia de níveis máximos (+) e níveis mínimos (-). Os efeitos a serem calculados representam a influência de cada fator no rendimento do biodiesel produzido.

A determinação da quantidade de experimentos é feita de acordo com a quantidade de variáveis estudadas e com os níveis estipulados para essas variáveis. O planejamento é representado na forma de potência, fornecendo assim o número de experimentos a serem realizados (Lima, 2007).

Para determinar o efeito e a influência dos níveis de cada fator no sistema proposto, estes níveis foram codificados como +1 e -1, para o maior e menor nível, respectivamente. Os três fatores escolhidos no planejamento desse trabalho foram: (1). Catalisador (2) Razão molar álcool/óleo e (3) Temperatura. Cada fator foi utilizado em seu nível mínimo (-1) e seu nível máximo (+1), as especificações desses níveis são apresentadas na tabela 1. Foram realizados, 8 experimentos em duplicata totalizando 16 experimentos para avaliação da combinação das melhores condições para obtenção de uma maior conversão de biodiesel.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^3 - Variáveis em seus níveis máximos e mínimos

Variáveis	Nível máximo (+1)	Nível mínimo (-1)
Catalisador	KOH	NaOH
Razão molar álcool/óleo	12:1	6:1
Temperatura	80°C	60°C

O efeito principal é calculado como uma média dos efeitos individuais permitindo a avaliação média do efeito de cada fator separadamente das condições dos efeitos dos outros fatores. O cálculo do efeito principal é feito a partir da equação 5 (Cunico *et al.* 2007).

$$\text{Efeito principal} = 2(\sum y_+ - \sum y_-)/(ba)$$

(Eq. 5)

Onde,

y= média dos efeitos individuais em cada medida,

sinal (+) e (-) = representam os níveis de cada fator

ba= representa o número total de experimentos.

De acordo com Sousa, (2014), os efeitos de interações levam em conta os fatores combinados uns com os outros. Neste caso, foram calculados os efeitos de interação de 2ª ordem (dois fatores entre si) e 3ª ordem (três fatores entre si). Os efeitos de interações de 2ª-ordem e 3ª-ordem foram calculados usando as equações 6 e 7, respectivamente.

Interações de 2ª-ordem

$$2[(\sum y^{++} + \sum y^{-}) - (\sum y^{-+} + \sum y^{+-})]/(ba)$$

(Eq. 6)

Interações de 3ª ordem

$$2[(y_{+--} + y_{-+-} + y_{--+} + y_{+++}) - (y_{---} + y_{++-} + y_{-+-} + y_{--+})]/(ba)$$

(Eq. 7)

Depois de calcular todos os efeitos, um gráfico de ‘probabilidade normal vs efeito’ foi plotado com os valores de probabilidade para uma distribuição normal versus o valor calculado de cada efeito, com o objetivo de visualizar quais os fatores possuem efeitos mais proeminentes. Posteriormente calculou-se a variância experimental (eq. 8), o erro experimental (eq. 9), a variância dos efeitos (eq. 10) e o erro dos efeitos (eq. 11). Então, aplicou-se o teste t de Student para comparar as variâncias, erros experimentais e os efeitos. Um t-crítico pode ser obtido pela multiplicação do valor tabelado de t (com 95% de confiança e n graus de liberdade) e o erro de efeito. Se o efeito calculado for maior ou igual ao t-crítico, este efeito é considerado significativo e pode ser visualizado em um gráfico de Pareto (Sousa, 2014).

O valor da distribuição t de Student é importante para o cálculo da significância dos parâmetros e é definido como a relação entre o valor do parâmetro estimado e o seu desvio padrão (Lima, 2007).

$$S^2 = (V_1 S_1^2 + V_2 S_2^2 + \dots + V_m S_m^2) / (V_1 + V_2 + \dots + V_m)$$

(Eq. 8)

$$s = \sqrt{S^2}$$

(Eq. 9)

$$\hat{S}^2 = (S^2/n) \cdot \sum a^2$$

(Eq. 10)

$$\hat{S} = \sqrt{\hat{S}^2}$$

(Eq. 11)

Onde, vi é o número de graus de liberdade (n-1) de cada variância (s^2_m) obtido para todos os experimentos para ith experimento. O parâmetro n é o número de replicatas para cada experimento e a é o coeficiente usado para calcular os efeitos.

A matriz do planejamento experimental 2³, com três fatores, cada qual a dois níveis é apresentada na tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental 2^3 , com três fatores, cada qual a dois níveis

EXPERIMENTO	VARIÁVEIS		
	Catalisador	Razão Molar	Temperatura
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1

3. Síntese de biodiesel e cálculo de rendimento

Com o intuito de selecionar a melhor condição de catalisador, temperatura e razão molar para obtenção de um maior rendimento na síntese de biodiesel, optou-se por realizar um planejamento experimental a dois níveis com três variáveis (2^3), estabelecendo um total de 16 experimentos, contabilizado a réplica, para cada planejamento, conforme descrito no item 2.2.

A síntese de biodiesel foi realizada em 8 condições experimentais diferentes e em ordem aleatória, realizadas em duplicata, variando a razão molar em 6:1 e 12:1 álcool/óleo, temperatura em 60 °C e 80 °C e catalisadores hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) ambos fixados em 1% da massa de óleo utilizada. As reações foram processadas no tempo de 1 hora.

Após 1h de reação, o biodiesel foi vertido em funil de separação para separação da fase biodiesel e fase glicerina. Posteriormente, o biodiesel foi conduzido para a etapa de lavagem, com ácido clorídrico 5%, solução saturada de cloreto de sódio e água destilada.

Após a lavagem, o biodiesel foi filtrado com sulfato de sódio anidro para retirada de umidade (Geris *et al.* 2007). Depois de concluídas as etapas de purificação, cada reação teve seu rendimento calculado a partir das equações 12 e 13, descritas por Moura (2010).

$$mbio_T = \frac{m_{\text{óleo}} * (PM_{\text{óleo}} + 3 * PM_M - PM_G)}{PM_{\text{óleo}}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde:

$M_{\text{óleo}}$ = massa de óleo utilizada na reação,

$PM_{\text{óleo}}$ = peso molecular do óleo,

PM_M = peso molecular do metanol

PM_G = peso molecular do glicerol

A conversão mássica é calculada pela equação 13.

$$\text{Conversão} \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{mbio_{exp}}{mbio_T} * 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde:

Mbio_{exp}= massa de biodiesel experimental obtido após o processo de purificação.

4. Resultados e discussão

O óleo de pequi foi caracterizado quanto a alguns de seus parâmetros físico-químicos mais relevantes para síntese de biodiesel. Os resultados dessa caracterização são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do óleo de pequi utilizado nesse estudo

Parâmetros analisados	Óleo de pequi
Índice de acidez	1,28 g KOH/ g
Porcentagem de ácidos graxos	0,0%
Índice de saponificação	
Densidade	920 Kg/m ³
Umidade e teor de voláteis	0,039%

De acordo com as análises realizadas os resultados de índice de acidez teve média de 1,28 mg KOH/g, mostram que a amostra possui acidez menor que o máximo permitido pela legislação para óleo refinado de 2% Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 1999).

Gonçalves *et al.* (2009) o óleo deve apresentar valores de índice de acidez abaixo de 2 mg de KOH/g da amostra, sendo o ideal menor que 1 mg de KOH/g da amostra. O resultado do teste de umidade e voláteis mostrou um valor um pouco acima do valor estipulado (0,2%) para óleos comestíveis. (Anvisa, 1999).

Segundo Serra, (2010), a porcentagem de ácidos graxos deve ser de no máximo 3% para se obter um biodiesel de índice de acidez igual ou menor do que 0,5 mg KOH/g. O presente óleo não apresentou ácidos graxos livres em sua composição.

A densidade de 920 Kg/m³ apresentou-se dentro da faixa de valores encontrados para a maioria dos óleos vegetais.

Barbalho *et al.* (2013), em seu trabalho avaliaram o óleo extraído da polpa de pequi e encontraram valores de 2,89% de umidade, índice de acidez de 8,49 mg KOH/g e índice de saponificação de 234,71 mg KOH/g. Os resultados analíticos mostraram que nos óleos, destaca-se a presença dos ácidos graxos oleico e o palmítico, em torno de 50% para ambos.

O resultado das análises físico-químicas do óleo de pequi encontrados por (Barbosa *et al.* 2009) demonstraram que o índice de acidez esteve abaixo de 1%, índice determinado para o azeite de oliva “Extra virgem” (Anvisa 1999), também apresentaram baixo índice de oxidação mostrado pelo índice de peróxido médio: 1,94mEq/kg, aproximadamente 5 vezes mais abaixo que o máximo estipulado para óleos comestíveis, 10mEq/kg (Anvisa,1999). O resultado do teste de umidade e voláteis mostrou um valor um pouco acima do valor estipulado pela Anvisa (1999) de 0,34%, este fato pode ter sido causado por fatores relacionado ao processo de extração.

Após a caracterização do óleo e definida a quantidade de experimentos e combinações das variáveis (catalisador, razão molar e temperatura), os biodiesel foram produzidos e o rendimento de cada reação foi calculado. Os resultados obtidos no planejamento fatorial a partir das variáveis estudadas: tipo de catalisador (C), razão molar álcool/óleo (R) e temperatura (T) encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de rendimentos obtidos no planejamento fatorial a partir das variáveis estudadas: tipo de catalisador (C), razão molar álcool/óleo (R) e temperatura (T)

Experimento	Variáveis			Rendimento
	Catalisador	Razão Molar	Temperatura	
1	KOH	12:1	80°C	41,00 %
2	KOH	12:1	60°C	73,00 %
3	KOH	6:1	80°C	70,00 %
4	KOH	6:1	60°C	69,50 %
5	NaOH	12:1	80°C	37,25 %
6	NaOH	12:1	60°C	63,50 %
7	NaOH	6:1	80°C	50,00 %
8	NaOH	6:1	60°C	69,00 %

Observando a tabela 5 nota-se que aparentemente, os maiores rendimentos foram observados quando o catalisador KOH, foi utilizado. Em relação a temperatura e razão molar, os maiores rendimentos foram observados quando essas foram utilizadas em níveis contrários (60°C/12:1 e 80°C/6:1), e ainda assim combinados com o uso do KOH. No entanto só a partir da realização do teste t ($t_{\text{crítico}} = 4,159$) e construção do diagrama de Pareto (figura 3), pode-se chegar de fato a uma conclusão sobre as melhores condições experimentais. A partir das respostas obtidas para o rendimento, construiu-se o diagrama de Pareto, como mostra a figura 1.

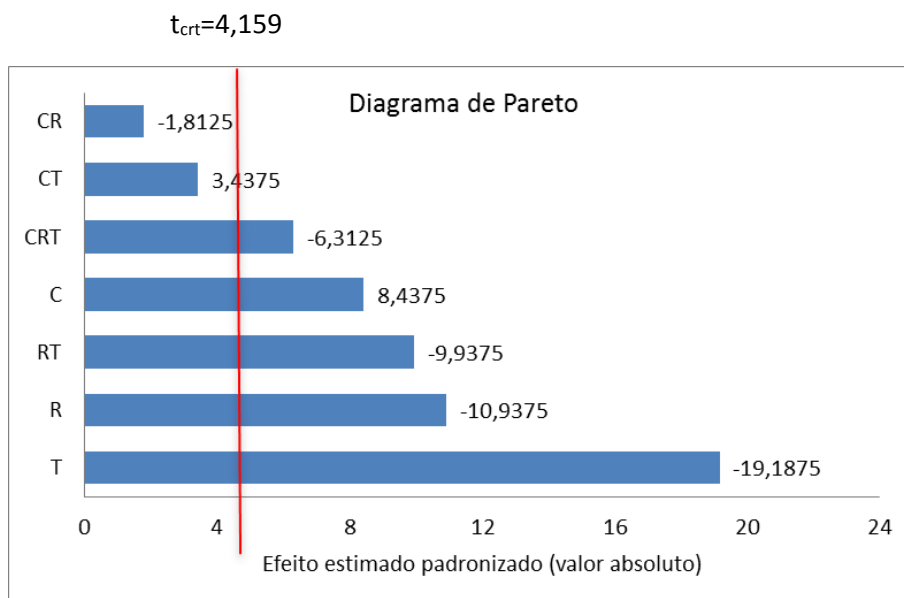


Figura 1: Diagrama de Pareto mostrando a contribuição das variáveis estudadas para o rendimento do biodiesel de óleo de pequi.

O diagrama de Pareto revela os efeitos de primeira, segunda e terceira ordem calculados. Em relação aos efeitos de primeira ordem, observa-se, pelo diagrama de Pareto, que a variável que mais influenciou no aumento do rendimento foi a temperatura. O sinal negativo referente a T significa que esta variável quando passa de um nível + 1 (80°C) para o nível -1 (60°C), aumenta a resposta (Rendimento da reação). O sinal negativo da variável R mostra que menores valores na razão molar álcool/óleos promovem maiores rendimentos na reação. Em relação a variável C, o efeito positivo indica que essa variável, em seu maior nível (KOH), aumenta o rendimento da reação.

Em relação aos efeitos de segunda ordem, observa-se que os efeitos das variáveis combinadas CR e CT, apresentaram valores menores (em módulo) que o t crítico calculado, isso significa que os mesmos não provocam efeitos significativos no rendimento da reação (Cunico *et al.* 2007). Já em relação ao efeito provocado pela combinação das variáveis RT, nota-se que o mesmo é negativo. Observando a equação 6 (apresentada na metodologia), fica claro que para um efeito de segunda ordem apresentar sinal negativo deve-se prevalecer as interações de níveis contrários, ou seja, a combinação entre R (6:1) e T (80°C) ou R (12:1) e T (60°C).

Mas finalmente, esse comportamento é de fato comprovado quando se observa o efeito de terceira ordem CRT, onde o mesmo apresenta sinal negativo, o que mostra que na equação 7 apresentada na metodologia, prevaleceu a parcela negativa da equação, sendo possível apenas as interações y_{---} , y_{++-} , y_{+-+} ou y_{+++} . No entanto como o único efeito significativo para o catalisador foi positivo (KOH), a única condição que pode ser escolhida é a em que este se encontra em seu nível máximo, ou seja, KOH. Isso indica que as melhores condições de rendimento só podem ser alcançadas nas interações de terceira ordem de y_{++-} , y_{+-+} , em que o catalisador é o KOH e a temperatura e razão molar devem ser combinadas em níveis contrários, como já suposto anteriormente.

Para chegar a uma conclusão de que condições oferecem uma melhor resposta basta olhar para os efeitos de T e R separadamente, para observar que a variável que mais influenciou no aumento do

rendimento foi a temperatura em seu menor nível (60°C), como o nível de T deve ser combinado ao nível contrário de R, a melhor condição experimental capaz de oferecer um maior rendimento na reação de síntese de biodiesel metílico de óleo de pequi a partir da transesterificação alcalina, é aquela em que se combina o catalisador KOH, a temperatura de 60°C e uma razão molar metanol/óleo de 12:1.

Apesar dos trabalhos de otimização ser pontuais para cada matéria-prima há uma concordância que a temperatura é o fator mais significativo no processo reacional e que dentro dos intervalos experimentais estudados com diversos óleos vegetais e por diversos autores quanto maior a temperatura menor será o tempo reacional, menor a massa do catalisador e uma maior razão molar álcool-óleo (Lôbo *et al.* 2007).

Miranda (2015) obteve um aumento de conversão de 5,52% quando a temperatura reacional foi alterada de 45 para 55 °C, e Liu *et al.* (2007) em seu experimento com óleo de soja observou um aumento mais ainda significativo da conversão daquele em ésteres metílicos. Um grau de conversão de 33 alterou-se para 100% quando o nível de temperatura passou de 55 para 65 °C. Neste trabalho, ao se comparar dois níveis de temperatura, 60 e 80 °C, verificou-se um efeito contrário ao encontrado por aqueles autores. O nível de menor valor mostrou-se mais favorável ao melhor rendimento da reação de transesterificação.

No meio reacional há várias substâncias como triglicerídeos, ácidos graxos, metanol e base (NaOH ou KOH). A reação de transesterificação em meio homogêneo envolve um ataque nucleofílico do grupo metóxi (CH_3O^- , este formado no meio reacional através da reação do metanol com a hidroxila) ao carbono do grupo da carbonila (eletrófilo) com posterior remoção de uma molécula de glicerol (chamado de grupo retirante) e formação de éster metílico, onde a função da base, KOH ou NaOH, é prover íons hidroxila OH^- que atuam como catalisadores. Porém, assim como o grupo metóxi, o OH^- também pode atuar como nucleófilo através da reação de saponificação e não somente como o desejado que seja exercer a função de catalisador. Quando isto ocorre, há diminuição do grau de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos.

Em uma das etapas do processo de obtenção de biodiesel, dissolve-se certa quantidade de base em metanol, onde este é o solvente. Assim tem-se nesta solução núcleófilos OH^- e MeO^- (metóxi) solvatados pelas moléculas de metanol. O íon OH^- por ser menor é mais bem estabilizado neste processo de solvatação do que o íon MeO^- mais volumoso. Este além de ser uma base mais forte e encontrar-se menos solvatado, ou seja, “mais livre”, atua como um nucleófilo mais forte, o que favorece a reação de conversão em ésteres metílicos.

A maior interação entre os íons OH^- e as moléculas de metanol no meio reacional reduz a atuação daqueles como nucleófilos. Entretanto, em temperaturas elevadas pode haver quebra destas interações e o OH^- tornar-se mais “livre” para realizar ataque nucleofílico através da reação de saponificação, reduzindo assim o rendimento de produção de biodiesel. Isto justifica o resultado analítico do presente trabalho onde as melhores conversões ocorreram no menor nível de temperatura, 60 °C.

A justificativa para o aumento do rendimento com a redução da temperatura no presente trabalho e não nos trabalhos supracitados, se deve ao fato de, em geral com o aumento da temperatura aumenta-se também o grau de conversão de reagentes em produtos devido ao aumento de colisões efetivas entre nucleófilos (grupo metóxi) e eletrófilos (triglicerídeos). Por isso houve aumento de rendimento nos

experimentos dos outros autores. Contudo em seus trabalhos, os valores de temperatura estudados foram menores, 45 a 55 °C e 55 a 65 °C, desta maneira, pode-se inferir que nestes níveis não ocorra quebras significativas das interações entre íons OH⁻ e moléculas de metanol para ativação do OH⁻ como agente nucleofílico. O aumento de temperatura elevou o grau de colisão molecular entre o bom nucleófilo (MeO⁻) e o eletrófilo (C-carbonila das moléculas de triglicerídeo) mas não ocasionou o rompimento das interações entre o outro nucleófilo (OH⁻) e as moléculas de metanol. No presente trabalho, os níveis estudados foram de 60 e 80 °C, e estes são mais elevados do que os citados anteriormente. Ao se passar do menor para o maior nível, a temperatura alcançada aumenta as colisões moleculares e é capaz de romper a solvatação dos íons OH⁻ dispondo-os para o ataque nucleofílico na reação de saponificação, o que reduz a produção de biodiesel.

Até aqui se explicou os altos rendimentos em menor nível de temperatura neste trabalho considerando apenas o fator de solvatação dos íons OH⁻. Mas mais um fator explicativo pode ser adicionado: em altas temperaturas o produto formado e o óleo podem ser degradados em moléculas menores e volatilizados, implicando em baixa conversão na reação de transesterificação. Esta degradação depende das características de cada material de partida. Podendo alguns apresentar queda na conversão e outros não, em relação a deterioração térmica. Isto pode também explicar a diferença de resultados obtidos aqui com o óleo de pequi e os resultados obtidos por outros autores que utilizaram um óleo diferente. A mudança de níveis de 45 para 55 °C e de 55 para 65 °C não ocasionou aumento de degradação térmica em seus experimentos, mas, neste trabalho, quando se passou de 60 para 80 °C, houve aumento deste fenômeno, que implicou em baixo grau de conversão.

Concluindo, ao se passar de níveis de temperaturas (menor para o maior) em um conjunto não elevado de temperaturas, espera-se que haja aumento de conversão no meio reacional, mas em níveis elevados, devido aos dois fatores anteriormente citados – ativação do nucleófilo OH⁻ e degradação térmica - pode ocorrer decréscimo dos valores de rendimento.

Diante do exposto no presente trabalho, a variável que mais influenciou no aumento do rendimento foi a temperatura em seu menor nível (60°C), como o nível de T deve ser combinado ao nível contrário de R, a melhor condição experimental capaz de oferecer um maior rendimento na reação de síntese de biodiesel metílico de óleo de pequi a partir da transesterificação alcalina, é aquela em que se combina o catalisador KOH, a temperatura de 60°C e uma razão molar metanol/óleo de 12:1.

5. Conclusão

O presente estudo avaliou a influência de três variáveis, catalisador, temperatura e razão molar álcool/óleo, na transesterificação do óleo de pequi, por meio de um planejamento fatorial 2³, os resultados mostraram que a variável que mais influenciou no aumento do rendimento foi a temperatura em seu menor nível (60°C).

A partir dos cálculos de efeito da combinação entre as três variáveis, observou-se que os melhores rendimentos são encontrados quando se utiliza o catalisador em seu maior nível (KOH), combinado com

níveis contrários de razão molar e temperatura. Ou seja, os melhores rendimentos são encontrados quando a transesterificação é realizada utilizando como catalisador o KOH, uma razão molar de 12:1 e uma temperatura de 60°C, ou como catalisador o KOH, uma razão molar de 6:1 e uma temperatura de 80°C.

6. Referências bibliográficas

- ANVISA. 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC Nº 482, de 23 de setembro de 1999, D.O.U- Diário Oficial da União, Poder Executivo, de 13 de outubro.
- BARBALHO, T. C. S.; PINHEIRO, A. D. T.; LUCENA, I.L. 2013. Caracterização Físico-Química do Óleo de Pequi (*Caryocar brasilienses Camb.*). 53º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro.
- BARBOSA, E.A; ANTUNES, R. A. de; FARIAS, T. M; LOPES, N. P. S. 2009. Análise da Qualidade do Óleo de Pequi Produzido e Comercializado no Município de Januária-MG, Brasil. *Rev. Bras. De Agroecologia*. nov. Vol. 4 No.2
- CUNICO, M. W. M; CUNICO, M. M; MIGUEL, O. G; ZAWADZKI, S. F; PERALTA-ZAMORA, P; VOLPATO, N. 2007. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.9, n.1, Jan. - Jun.
- FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V. S; SCABIO, A. 2005. Biodiesel de Soja- Razão de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo e geradores de Energia. *Química Nova*, c. 28, n. 1.
- GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C; AMARAL, B. A.; MAIA, I. DE S; CASTRO, V. D; CARVALHO, J. R. M. 2007. Biodiesel de soja – reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, v.30 (5), 1369-1373.
- GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. 2009. Determinação Do Índice De Acidez De Óleos e Gorduras Residuais Para Produção De Biodiesel. In: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 3, 2009, Brasília. Anais... III Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, Brasília, DF, P. 187-188.
- KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L.P. 2006. *Manual de biodiesel* – São Paulo: Blucher.
- LIMA, A.; SILVA, A. M. de O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. 2007. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) *Rev. Bras. Frutic.* 29: 695-698.
- LIMA, C. J. B. *Produção de Biosurfactante por Pseudomonas aeruginosa empregando óleo de soja residual*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.
- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, vol. 8, p. 1007- 1111.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. 2009. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química nova*, v.32 (6), 1596- 1608.
- LOPES, P. S. N., PEREIRA, A. V., PEREIRA, E. B. C., MARTINS, E. R., FERNANDES, R. C. 2006. Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil. Brasília: Embrapa recursos genéticos e biotecnologia.
- MIRANDA, S, L. 2015. *Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Mamona e Metanol com Catálise Homogênea*. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4144&numeroEdicao=16>>. Acessado em: 01/04.
- MORETTO, E; ALVES, R.1986. *Óleos e Gorduras Vegetais*, Editora da UFSC, Florianópolis.
- MOURA, B. S. 2010. *Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais Para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica*. Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SERRA, T.M. 2010. *Desenvolvimento De Catalisadores A Base Deestanho (Iv), Para Produção De Ésteres Metílicos De Ácidos Graxos, Via Transesterificação E Esterificação*. Dissertação apresentada a Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia-UFAL, Maceió.
- SOUSA, D. de A. 2014. *Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes em ovos de Caiman yacare (jacaré-do-Pantanal)*. Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Unesp, Araraquara.