



Produção de biodiesel do óleo de amendoim por transesterificação metílica e aplicação da superfície de resposta

Peanut oil biodiesel production by methyl transesterification and application of the response surface

R. F. Nunes^{1*}; D. C. De Paula²; M. G. Martins³

¹Programa de pós-graduação em Engenharia Química/Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508-010, São Paulo-SP, Brasil

²Universidade de Vila Velha/Área tecnológica/Engenharia Química, Universidade de Vila Velha, 29102-920, Vila Velha-ES, Brasil

³Programa de pós-graduação da COPPE(UFRJ)/Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

*robertafrinhani@usp.br

(Recebido em 28 de janeiro de 2021, aceito em 23 de abril de 2021)

O biodiesel é uma alternativa de combustível ecologicamente correta e uma fonte de energia renovável. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o biodiesel é um combustível composto de alquilésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos por transesterificação e/ou esterificação de gorduras de origem vegetal ou animal. O óleo de amendoim apresenta um alto teor de óleo, o que o torna uma matéria-prima promissora na produção do biodiesel. Todavia, devido à alta viscosidade deste óleo, é necessária uma etapa prévia de transesterificação. A transformação química de transesterificação envolve diversos fatores que devem ser otimizados para produção de um biodiesel de maior qualidade. Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de produção de biodiesel por transesterificação metílica em meio básico, seguindo-se um delineamento experimental associado à metodologia de superfície de resposta. Como variáveis independentes foram selecionados dois fatores (razão molar álcool/óleo e temperatura) em função de variáveis respostas que representam a qualidade do biodiesel produzido (índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática), e o desempenho do processo (rendimento mássico). Os resultados demonstraram que a maioria das condições utilizadas resultou na produção de biodiesel com parâmetros de qualidade dentro dos limites especificados pela ANP. Adicionalmente, as análises estatísticas levaram a obtenção de faixas ótimas de razão molar álcool/óleo e de temperatura por meio das quais é possível produzir biodiesel de óleo de amendoim com um rendimento mássico máximo de 90-100 %, correspondentes a 6,7:1 a 8,7:1 e 47 °C a 60°C, respectivamente.

Palavras-chave: óleo de amendoim, biodiesel, DCCR.

Biodiesel is an environmentally friendly fuel alternative and a renewable energy source. According to the National Agency of Petroleum (NAP), biodiesel is a fuel composed of esters of long chain alkyl acids, produced by transesterification and/or esterification of vegetable oils or animal fats. The peanut oil presents a high oil content, becoming a promising alternative for biodiesel production. Nevertheless, due to the high viscosity of this oil, a previous step of transesterification is needed. The chemical transformation of transesterification involves diverse factors that need to be optimized to produce a biodiesel with higher quality. In this study, a study of the biodiesel production process by methyl transesterification in basic medium was accomplished following an experimental design associated with response surface methodology. As independent variables, two factors were selected (molar ratio alcohol/oil and temperature) in terms of the response variables that represent the quality of the biodiesel produced (acid index, specific mass, and kinematic viscosity), and the process performance (mass yield). The results have shown that most of the conditions applied have resulted in the production of a biodiesel with quality parameters within the limits specified by NAP. Additionally, statistical analyses have led to optimal molar ratio alcohol/oil and temperature ranges by which it is possible to obtain a maximum mass yield of 90-100%, corresponding to 6.7:1 to 8.7:1 and 47 °C to 60 °C, respectively.

Keywords: peanut oil, biodiesel, RCCD.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento acelerado em diversas regiões do mundo tem promovido um aumento no consumo de combustíveis fósseis. Visto que estas fontes de energia têm se esgotado cada vez mais, há uma necessidade emergente de investimento em fontes alternativas de energia que complementem esta demanda [1]. O biodiesel, por exemplo, pode substituir o diesel de petróleo, e contribuir para redução na poluição atmosférica [2]. O biodiesel corresponde a uma mistura de ésteres monoalquílicos produzidos por meio da reação de transesterificação entre triglicerídeos e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), e na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático [3].

Diferentes fontes podem ser utilizadas na produção de biodiesel, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, e óleo de fritura usado; dentre estas fontes, o amendoim representa uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel por apresentar maior teor de óleo (40-60 %) quando comparado ao teor de óleo de outras matérias-primas como a mamona (39,6-59,8 %), o girassol (40-47 %), a soja (18-21 %), a colza (34-40 %) e o caroço de algodão (18-20 %) [4]. As sementes de amendoim são cultivadas em climas quentes, e podem ser utilizadas para produção de óleo, manteiga de amendoim, entre outros. O óleo de amendoim contém 62% de ácido oleico, 23% de ácido linoleico, 8% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico. Devido à sua alta viscosidade, o óleo de amendoim não pode ser utilizado diretamente como combustível, sendo a reação de transesterificação uma modificação química necessária para providenciar um produto adequado a ser utilizado como fonte de energia [5].

A reação de transesterificação consiste em várias reações reversíveis consecutivas, influenciadas por diversos fatores como a temperatura, tempo de reação, agitação, quantidade e tipo de catalisador utilizado, e razão molar álcool/óleo [6]. As variações destes fatores e suas interações devem ser estudadas para viabilização do processo. A metodologia estatística, quando utilizada para qualquer tipo de processo, pode promover uma melhoria na qualidade do produto. O planejamento e análise de experimentos são ferramentas utilizadas na teoria estatística, e que proporcionam a otimização de processos com muitas variáveis. A aplicação destas técnicas permite a obtenção de melhores condições para geração de um determinado produto, a partir da realização de um número de testes experimentais reduzidos, e sem afetar a qualidade da informação procurada [7, 8]. O desempenho de um planejamento experimental consiste em realizar mudanças às variáveis de entrada do processo (fatores), com o objetivo de observar mudanças na saída do processo (variáveis resposta). A informação obtida destes planejamentos experimentais pode ser utilizada para melhorar a qualidade e desempenho dos sistemas em análise [9].

A maioria dos trabalhos atuais relata a otimização utilizando planejamento experimental para a produção de biodiesel de outros óleos vegetais, como o de algodão, manteiga de karité, de girassol, de fritura, de milho, entre outros [10-14]. A otimização dos parâmetros de produção do biodiesel de óleo de amendoim tem sido pouco relatada na literatura. Por exemplo, Ahmad et al. (2009) [15] avaliou a produção e caracterização físico-química do biodiesel de óleo de amendoim, encontrando uma conversão ótima de biodiesel de óleo de amendoim por meio de uma razão metanol/óleo de 6:1 a 60 °C. Todavia, ainda não foi relatado em literatura a aplicação de um planejamento experimental para melhoria do processo de produção de biodiesel por meio do óleo de amendoim, sendo o estudo atual de suma importância para obtenção de informações que permitam a aplicação do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de amendoim, em larga escala.

De modo a contribuir neste sentido, no presente estudo foi avaliada a influência das variáveis independentes mais importantes para melhoria do processo de transesterificação metílica em presença de catalisador básico, como a razão álcool/óleo e temperatura. As variáveis resposta selecionadas representam parâmetros de qualidade do biodiesel, como índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática. Adicionalmente, o desempenho do processo foi avaliado por meio da variável resposta rendimento mássico. Para tal propósito, foi selecionado o planejamento experimental DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) seguido de regressões múltiplas lineares para obtenção de modelos empíricos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Nas reações de transesterificação e nas análises de caracterização do biodiesel produzido foram utilizados os seguintes reagentes:

O óleo de amendoim fornecido pela Campestre, com peso específico de aproximadamente $0,915 \text{ g cm}^{-3}$ e índice de acidez menor do que 0,3%. Todos os outros reagentes foram fornecidos pela VETEC (Brasil) (% de pureza indicada entre parênteses): metanol (99,8%); hidrato de potássio (85%); álcool etílico (95%); ácido clorídrico (37%); sulfato de sódio (99%); éter etílico PA; álcool etílico (95%); fenolftaleína e hidróxido de sódio (99%).

2.2 Planejamento experimental

Adotou-se o delineamento composto central rotacional (DCCR) como planejamento experimental, com dois níveis (2^2) e uma triplicata no ponto central. Este planejamento contém pontos da parte cúbica codificados para (± 1) , pontos axiais codificados para $\pm \alpha$ [onde $\alpha = (2k)^{1/4}$ e $k = n^\circ$ de variáveis independentes] para testar o modelo de segunda ordem, e o ponto central codificado para (0). O número de experimentos para o DCCR em dois níveis é definido de acordo com a Equação 1, e correspondeu a 11 para o número de variáveis independentes (2) e níveis selecionados (2) neste estudo [16].

$$NE = 2^k + NRPC + 2k \quad (1)$$

Onde: NE corresponde ao número de experimentos; k representa o número de fatores e $NRPC$ correspondem ao número de réplicas realizadas no ponto central.

O objetivo do DCCR é encontrar a combinação de testes necessária para obter a região que contém a solução ótima de um processo (máximo ou mínimo de uma resposta em interesse), através da avaliação da parte curvilínea da superfície de resposta [17].

As variáveis independentes selecionadas foram a razão molar álcool/óleo e a temperatura, considerando que estas variáveis tendem a afetar de forma significativa as propriedades do biodiesel. A seleção das variáveis independentes e de seus valores máximos e mínimos foi realizada através de um levantamento bibliográfico [18-22]. As demais variáveis foram mantidas fixas: a agitação (300 rpm), a concentração de catalisador (o catalisador foi preparado dissolvendo-se 6 gramas de KOH à 100 mL de metanol) e o tempo de reação (duas horas), com faixas estabelecidas nos estudos de Cunha (2008) [23] e Oliveira et al. (2007) [24].

Como variáveis resposta foram definidas a massa específica, viscosidade e índice de acidez, enquanto para avaliação do desempenho do processo foi selecionado o rendimento mássico. Os dados obtidos pelos experimentos da transesterificação do óleo de amendoim foram tratados estatisticamente, definindo modelos que descrevem melhor a interação entre as variáveis de interesse.

O software utilizado para tratamento dos dados foi o *Statgraphics*. A Tabela 1 especifica os intervalos de estudo das variáveis independentes, bem como os valores reais e normalizados do planejamento. Na Tabela 2 é apresentada a matriz do planejamento experimental aplicado para as reações de transesterificação metílica.

Tabela 1: Intervalo de estudo das variáveis, com valores codificados e reais do planejamento experimental aplicado a produção de biodiesel de óleo de amendoim por meio da reação de transesterificação metílica.

Variáveis Independentes	Códigos	-1,41	-1	0	1	1,41
Razão Molar álcool/óleo	x_1	4	5,2	8	10,8	12
Temperatura (°C)	x_2	48	51,2	59	66,8	70

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental para as reações de transesterificação metílica, com valores codificados.

Ensaio	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

2.3 Desenvolvimento do modelo empírico

As variáveis resposta foram inseridas no software *Statgraphics*, juntamente com as variáveis independentes, e os dados foram ajustados para o modelo matemático proposto. No DCCR o modelo empírico mais adequado é a equação polinomial generalizada, apresentada na Equação 2 [25].

$$\gamma_i = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \chi_i^2 \quad (2)$$

Onde: γ_i é a variável resposta; χ_i e χ_j são as variáveis independentes; β_o é o intercepto; β_i é o parâmetro referido aos efeitos lineares; β_{ij} é o parâmetro referente aos efeitos de interação dupla e β_{ii} é o parâmetro referente aos efeitos quadráticos. Para obtenção dos coeficientes dos parâmetros de regressão, o método dos mínimos quadrados é aplicado.

É importante destacar que o modelo apresentado na Equação 2 considera todos os efeitos principais, sinérgicos e quadráticos referidos as variáveis independentes. A definição do modelo empírico foi dada por tentativas, de modo que apenas as variáveis que apresentaram $p < 0,05$, segundo a análise de variância, foram utilizadas na regressão. Sendo assim, os modelos finais obtidos levam em consideração apenas os parâmetros significativos (com significância mínima de 0,95) e coeficientes de correlação próximos da unidade, sendo capaz de descrever o sistema de forma satisfatória, com o mínimo possível de parâmetros, e permitindo a condução de uma análise estatística significativa.

Os parâmetros foram considerados significativos para p-valor inferiores a 0,05 e F calculado pela análise (F_{calc}) maior que o F tabelado (F_{tab}). O teste F é usado para verificar se há diferença entre as médias dos tratamentos realizados. Se $F_{calculado} > F_{tabelado}$, rejeita-se a hipótese de nulidade, mostrando que existem diferenças entre pelo menos um par de médias de tratamentos, ao nível de significância escolhido. Caso não haja diferença, a hipótese de nulidade não é rejeitada e considera-se que os tratamentos não diferem significativamente, e, portanto, possuem uma média em comum [26].

2.4 Obtenção do biodiesel

As reações de transesterificação metílica em meio básico do óleo de amendoim foram realizadas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 1, e as ferramentas experimentais utilizadas estão esquematizadas na Figura 2.

Para a transesterificação metílica em meio básico, o metóxido de potássio foi preparado previamente por reação do metanol com hidróxido de potássio, sendo misturado ao óleo já em

temperatura constante, seguindo-se as temperaturas do planejamento experimental (Tabela 3), atingida pelo banho maria Tecnal (Modelo TE-056 MAG) (Figura 2a). O tempo de reação utilizado neste estudo foi selecionado com base na metodologia descrita por Eevera et al. (2009) [27], onde foi possível obter os melhores rendimentos para cada batelada aplicando um intervalo de tempo correspondente a 2 horas. As variáveis hidróxido de potássio e taxa de mistura, seguiram os dados de Milli et al. (2011) [28] e Cunha (2008) [23], e correspondem a 6 gramas e 300 rpm, respectivamente.

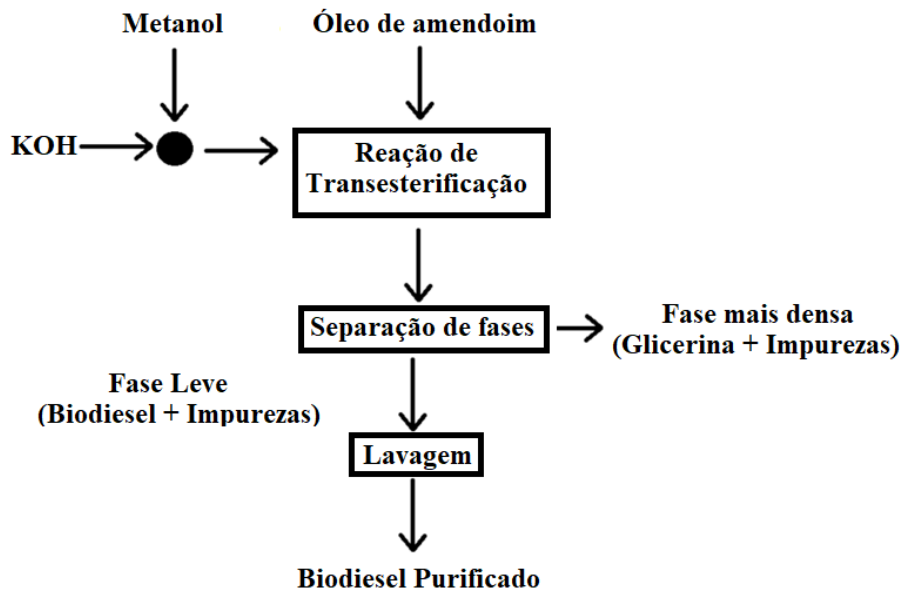


Figura 1: Fluxograma do procedimento de produção e lavagem do biodiesel.

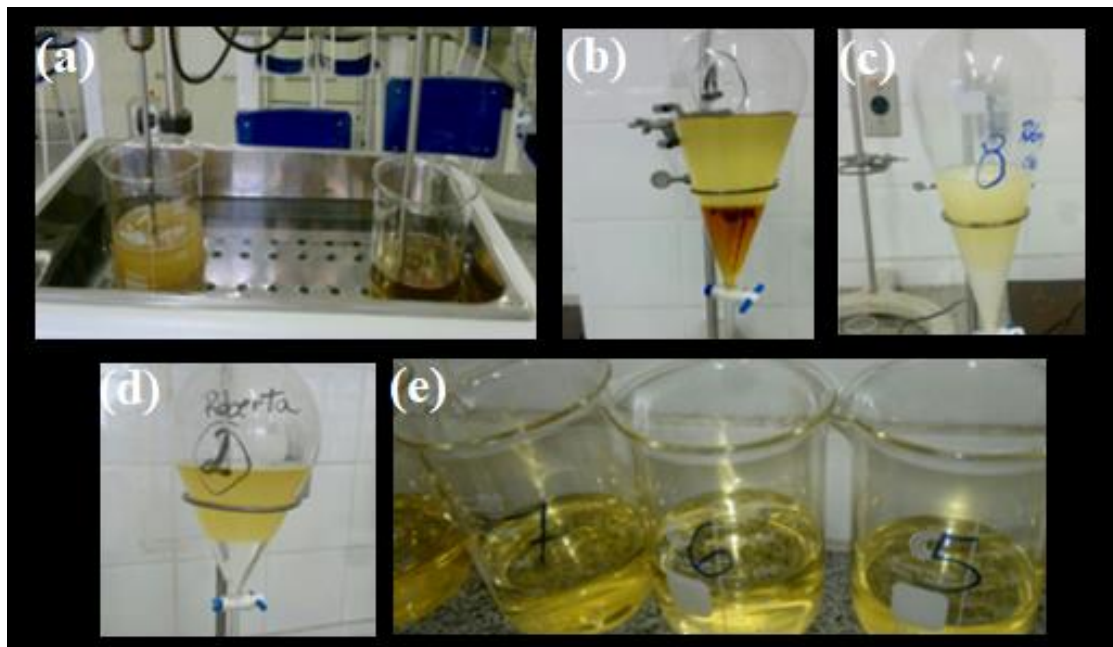


Figura 2: Etapas da reação de transesterificação do óleo de amendoim: (a) produção, (b) separação de fases, (c) 1ª lavagem, (d) 3ª lavagem e (e) biodiesel purificado.

Ao final da reação as soluções foram transferidas para um funil de separação de 1 L e deixadas em repouso por algumas horas até a total separação das fases por decantação (aproximadamente 3 horas) (Figura 2b). Ao final desta etapa, a fase inferior, rica em glicerina, foi removida, e a fase mais leve composta de biodiesel foi retirada para a etapa de lavagem, seguindo-se a metodologia de Milli et al. (2011) [28]. O procedimento de lavagem (Figura 2c e Figura 2d) tem como objetivo a remoção de impurezas (álcool não reagido, catalisador e sabões formados durante a reação). Para isto, foi adicionada água na proporção 1:4 de água para biodiesel, à temperatura de 90°C, com posterior agitação. Este procedimento foi realizado 3 vezes, dentre as quais a primeira lavagem foi acidificada com ácido clorídrico concentrado, objetivando-se a remoção de impurezas e a diminuição da alcalinidade do produto por formação de sais e dissolução [23]. Na sequência, houve a separação da água e do biodiesel por decantação. A água, por ser mais densa migrou para o fundo do funil, e o biodiesel permaneceu na parte superior. Após um intervalo de 3 horas, tempo necessário para a total separação das fases, a água foi removida e o biodiesel foi submetido a um aquecimento em uma estufa, à 120 °C, para remoção da água residual resultante do processo de lavagem, obtendo-se assim o biodiesel purificado (Figura 2e).

2.5 Caracterização e rendimento mássico

2.5.1 Índice de acidez

De modo a determinar o índice de acidez do biodiesel produzido (mgKOH g^{-1}), 2,5 gramas da amostra de biodiesel foram pesados e adicionadas em 50 mL de uma mistura éter etílico/ álcool etílico (2:1) para solubilização do biodiesel, acrescentando-se posteriormente três gotas de fenolftaleína (1%). A mistura foi posteriormente titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH). O cálculo do índice de acidez foi realizado de acordo com a dissertação de Amaral (2007) [29] baseado no volume de NaOH definido na titulação.

2.5.2 Massa específica

A massa específica do biodiesel (kg m^{-3}) foi obtida por três medidas diretas da massa e volume, usando uma pipeta volumétrica de 10 mL. A pipeta foi previamente calibrada usando água como padrão e adotando a massa específica de $998,2 \text{ kg m}^{-3}$, a 20°C [30]. Uma vez calibrada a pipeta, a massa específica das amostras de biodiesel foi calculada pela diferença de massa entre a pipeta vazia e completamente preenchida com o fluido de interesse [28].

2.5.3 Análise de viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$) das amostras foi medida com um viscosímetro de *Ostwald* em uma temperatura constante de 40°C. Os cálculos de viscosidade foram feitos tendo como referência a água, nas mesmas condições das medidas, conforme a Equação 3 [28, 30].

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad (3)$$

Onde:

- η_1 = viscosidade absoluta do biodiesel a 40°C ($\text{kg mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$);
- η_2 = viscosidade absoluta da água a 40°C ($\text{kg mm}^{-1} \text{ s}^{-1}$);
- d_1 = massa específica do biodiesel a 40°C (kg mm^{-3});
- d_2 = massa específica da água a 40°C (kg mm^{-3});
- t_1 = tempo de escoamento do biodiesel (s);
- t_2 = tempo de escoamento da água (s).

Posteriormente, utilizou-se a Equação 4 para conversão da viscosidade absoluta em viscosidade cinemática.

$$\nu = \frac{\eta_1}{d_1} \quad (4)$$

Onde:

η_1 = viscosidade absoluta do biodiesel a 40°C (kg mm⁻¹.s⁻¹);

ν = viscosidade cinemática do biodiesel a 40°C (mm² s⁻¹);

d_1 = massa específica do biodiesel a 40°C (kg mm⁻³).

2.5.4 Rendimento mássico

O volume de biodiesel produzido em cada um dos ensaios foi medido para realização dos cálculos de rendimento mássico (R) por meio da Equação 5, onde V_b corresponde ao volume do produto da transesterificação e V_o corresponde ao volume do óleo de amendoim utilizado na reação [31].

$$R(\%) = \frac{V_b}{V_o} \times 100 \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação Estatística

Através da matriz do planejamento experimental e respectivos resultados apresentados na Tabela 3, foi possível determinar a influência das variáveis temperatura e razão molar álcool/óleo, em parâmetros envolvidos na caracterização do biodiesel (viscosidade, índice de acidez e massa específica), e no desempenho do processo de produção de biodiesel por transesterificação metílica em meio básico (rendimento mássico). Os modelos empíricos desenvolvidos para cada variável resposta são apresentados e discutidos a seguir.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios de produção do biodiesel de óleo de amendoim.

Ensaio	T (°C)	Razão Molar (álcool/óleo)	Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	Índice de Acidez (mgKOH g ⁻¹)	Massa Específica (kg m ⁻³)	Rendimento Mássico (%)
1	51,2	5,2:1	0,133	0,381	881,0	84
2	51,2	10,8:1	0,152	0,190	899,0	96
3	66,8	5,2:1	0,138	0,381	879,0	30
4	66,8	10,8:1	0,155	0,190	899,0	76
5	59	4,0:1	0,125	0,572	899,9	30
6	59	12,0:1	0,157	0,286	881,0	85
7	48	8,0:1	0,170	0,171	883,2	94
8	70	8,0:1	0,155	0,381	883,2	44
9	59	8,0:1	0,165	0,190	888,8	98
10	59	8,0:1	0,162	0,190	887,0	80
11	59	8,0:1	0,169	0,190	880,0	74

Observa-se que as variações de temperatura e da razão molar álcool/óleo se mostraram significativas, com 95% de confiança (teste F com $p < 0,05$), para a maioria das variáveis resposta, com exceção da massa específica. De fato, a viscosidade variou de 0.125 mm² s⁻¹ para 170 mm²

s^{-1} , o índice de acidez de 0.171 para 0.572, e por fim, o rendimento mássico atingiu valores máximos e mínimos correspondentes a 96% e 30%, respectivamente. Os resultados dos ensaios também demonstram que as condições fornecidas pelo planejamento permitiram uma análise mais crítica da influência da temperatura e da razão molar álcool/óleo sobre as variáveis resposta de interesse, por meio de um número reduzido de experimentos, o que corresponde a uma das vantagens da aplicação do planejamento experimental DCCR.

3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

Em relação ao parâmetro de viscosidade cinemática, o coeficiente de determinação (R^2) correspondeu a 0,887 para o modelo de superfície de resposta dado pela Equação 6, e as variáveis independentes cujos efeitos sobre a viscosidade do biodiesel de óleo de amendoim foram significativos com 95% de confiança (teste F com $p < 0,05$) foram os efeitos lineares e quadráticos da razão molar álcool/óleo, como observado pela análise ANOVA e pelo diagrama de Pareto (Tabela 4 e Figura 3). A Figura 4a mostra a superfície de resposta e a Figura 4b mostra as curvas de contorno do modelo de superfície de resposta.

$$\text{Viscosidade (mm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = 0,166 + 0,0102x_1 - 0,00174x_2 - 0,0141x_1^2 - 0,00347x_2^2 - 0,000417x_1x_2 \quad (6)$$

Onde: x_1 corresponde a razão molar álcool/óleo e x_2 representa a temperatura.

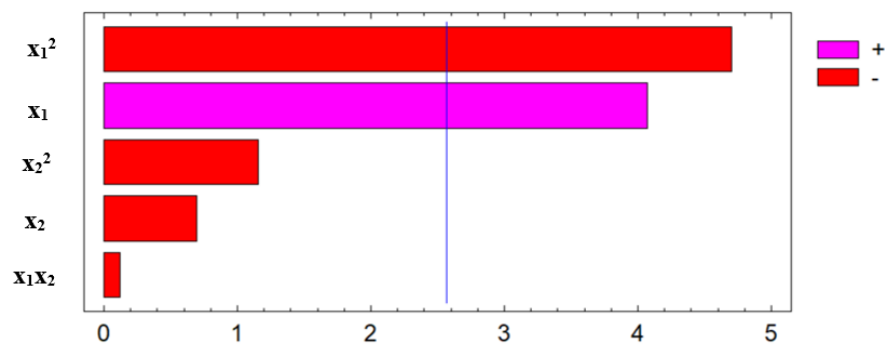


Figura 3: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a viscosidade.

Tabela 4: Tabela ANOVA para a viscosidade.

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F_{calc}	P-VALOR
x_1	0,000842358	1	0,000842358	16,55	0,0097
x_2	0,0000243573	1	0,0000243573	0,48	0,5199
x_1^2	0,00112643	1	0,00112643	22,13	0,0053
x_1x_2	6,9722E-7	1	6,97225E-7	0,01	0,9114
x_2^2	0,0000677136	1	0,0000677136	1,33	0,3009
Erro total	0,000254497	5	0,0000508994		
Total (correl.)	0,00225097	10			

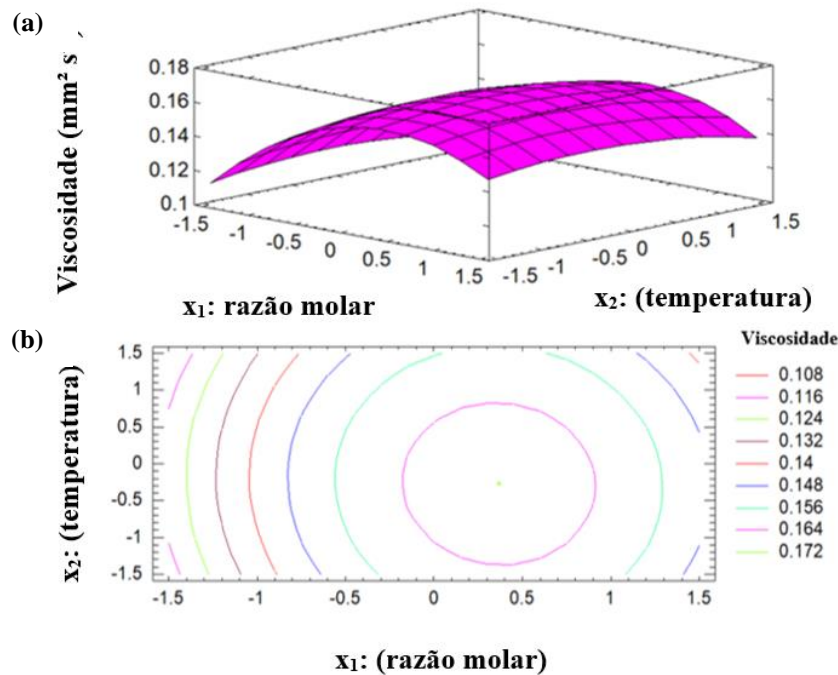


Figura 4: (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para a viscosidade do biodiesel de óleo de amendoim, variando a razão molar álcool:óleo de 4,0:1 a 12,0:1 e temperatura de 48 a 70 °C.

A viscosidade do biodiesel aumenta conforme o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Este parâmetro é importante, visto que, pode influenciar a queima na câmara de combustão do motor. Viscosidades altas podem resultar em deposição de resíduos nas partes internas do motor, diminuindo a eficiência de atomização na câmara de combustão [32]. No processo de transesterificação há diminuição da viscosidade dos ésteres alquílicos de ácidos graxos, e o esperado é que o aumento na razão molar álcool/óleo resulte na produção de biodiesel com menor viscosidade [33]. A partir dos resultados foi possível observar este efeito (Tabela 3). Entre os ensaios 9 e 6, por exemplo, mantendo-se a temperatura em 59°C e aumentando-se a razão molar álcool/óleo de 8,0:1 (ensaio 9) para 12,0:1 (ensaio 6) foi observada a diminuição da viscosidade de 0,165 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ a 0,157 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

Entretanto, o efeito inverso também foi observado quando utilizadas razões molares álcool/óleo e temperaturas na faixa de 8,0:1 - 10,8:1 e 59-66,8 °C, respectivamente. Nos ensaios 3 e 4, aumentando-se a razão molar álcool: óleo de 5,2:1 para 10,8:1, a uma temperatura de 66,8 °C, houve um aumento na viscosidade de 0,138 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ a 0,155 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Este comportamento pode estar relacionado à formação de sabões residuais, bem como glicerídeos não-reagidos e produtos da degradação oxidativa do biodiesel [32].

A temperatura, entretanto, não exerceu interação significativa, em nenhum nível, sobre o parâmetro de viscosidade na transesterificação metílica do óleo de amendoim. O mesmo comportamento foi observado no estudo de Moreira (2009) [34], onde foi avaliada a influência da temperatura sobre a viscosidade do biodiesel produzido a partir de gordura de frango. Conforme os resultados de Moreira (2009) [34], mudando-se a temperatura em uma faixa de 30-60°C, foram obtidos valores de viscosidade entre 4,56 a 4,81 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

Vale ressaltar que, para a maioria dos ensaios do presente estudo, as viscosidades obtidas para o biodiesel produzido a partir do óleo de amendoim foram baixas. As menores viscosidades foram obtidas nas condições dos ensaios 5 e 1 (em condições de razão molar álcool/óleo de 4,0:1 e 59 °C para o ensaio 5, e de 5,2:1 e 51,2 °C para o ensaio 1), e correspondem a 0,125 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ e 0,133 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, respectivamente. Os outros ensaios apresentaram viscosidade abaixo do limite exigido pela ANP, em uma faixa de 0,125-0,170 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Conforme a ANP, a viscosidade cinemática a 40 °C exigida para o biodiesel corresponde a 3,0-6,0 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ [35].

3.3 Índice de acidez

Em relação ao índice de acidez, o coeficiente de determinação (R^2) correspondeu a 0,879 para o modelo de superfície de resposta dado pela Equação 7, e as variáveis independentes cujos efeitos sobre o índice de acidez do biodiesel de óleo de amendoim foram significativos com 95% de confiança (teste F com $p < 0,05$), foram os efeitos lineares e quadráticos da razão molar álcool/óleo, como observado pela análise ANOVA e pelo diagrama de Pareto (Tabela 5 e Figura 5). A Figura 6a mostra a superfície de resposta e a Figura 6b mostra as curvas de contorno do modelo de superfície de resposta.

$$\text{Índice de acidez (mgKOHg}^{-1}\text{)} = 0,190 - 0,0985x_1 + 0,0370x_2 + 0,103x_1^2 + 0,0262x_2^2 \quad (7)$$

Onde: x_1 corresponde a razão molar álcool/óleo e x_2 representa a temperatura utilizada nos ensaios.

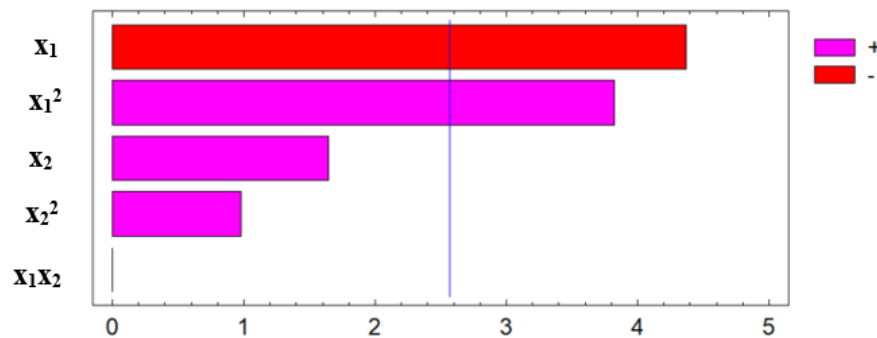


Figura 5: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o índice de acidez.

Tabela 5: Tabela ANOVA para o índice de acidez.

FONTE DE VARIACÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F_{calc}	P-VALOR
x_1	0,0775233	1	0,0775233	19,07	0,0072
x_2	0,0109691	1	0,0109691	2,70	0,1613
x_1^2	0,0594631	1	0,0594631	14,63	0,0123
x_1x_2	0,0	1	0,0	0,0	1,0000
x_2^2	0,00387181	1	0,00387181	0,95	0,3739
Erro total	0,0203214	5	0,00406428		
Total (correl.)	0,168362	10			

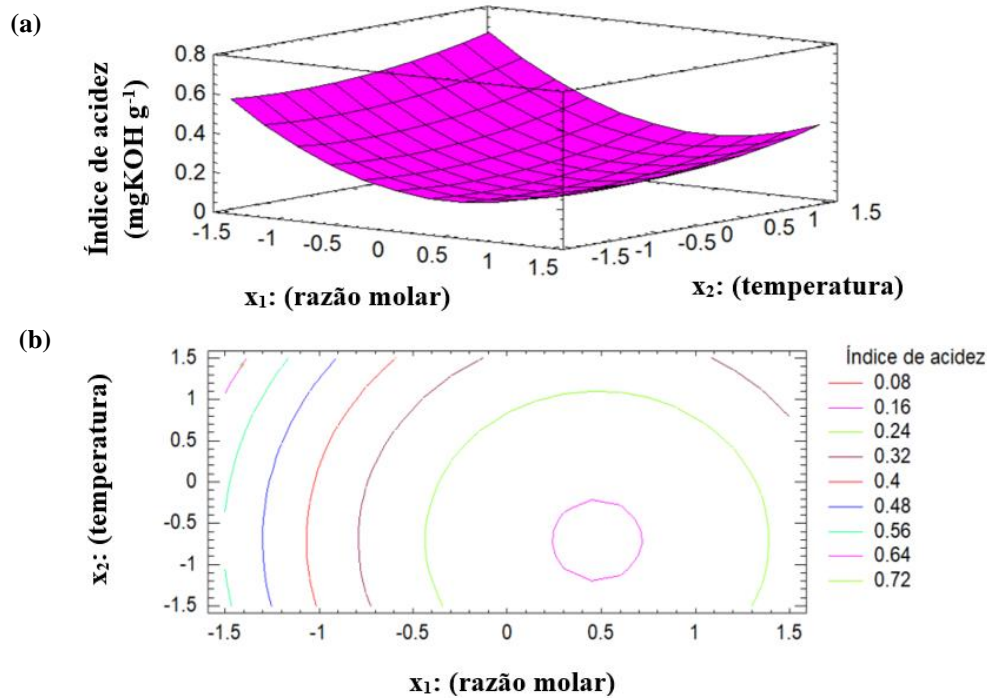


Figura 6: (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para o índice de acidez do biodiesel de óleo de amendoim, variando a razão molar álcool:óleo entre 4,0:1 a 12,0:1 e temperatura de 48 a 70 °C.

Observa-se pelos resultados da Tabela 3 e pelo Diagrama de Pareto (Figura 5) que o efeito da temperatura foi menos importante do que o efeito da razão molar. Nos ensaios 1 e 3, mantendo-se a razão molar álcool/óleo constante (5,2:1) e aumentando-se a temperatura de 51,2 para 66,8 °C, respectivamente, o índice de acidez manteve-se em 0,381 mgKOH g⁻¹. Entretanto, aumentando-se a razão molar entre os ensaios 5 e 6 (4,0:1 a 12,0:1, respectivamente) e mantendo-se a temperatura em 59 °C, a viscosidade diminuiu de 0,572 mgKOH g⁻¹ para 0,286 mgKOH g⁻¹. Tal fato pode ser relacionado a presença de ácidos graxos livres que não reagiram devido a adição de razões molares de álcool/óleo pequenas, provocando assim um aumento no índice de acidez do biodiesel [19]. Entretanto, vale ressaltar que a maioria dos ensaios resultou em um biodiesel com índice de acidez menor do que o especificado pela ANP, correspondente a 0,5 mgKOH g⁻¹ [36].

3.4 Massa específica

A regressão realizada para a massa específica demonstrou que nenhuma variável independente apresentou efeito significativo com 95% de confiança (teste F com $p < 0,05$) sobre este parâmetro, como observado pela análise ANOVA e pelo diagrama de Pareto (Figura 7). A Figura 8a mostra a superfície de resposta e a Figura 8b mostra as curvas de contorno do modelo de superfície de resposta.

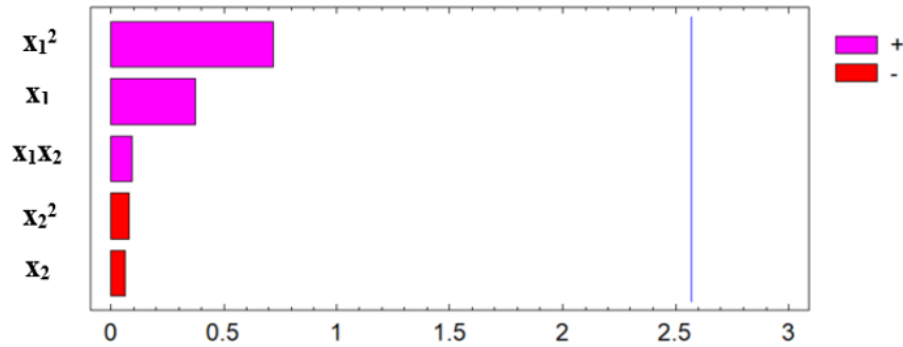


Figura 7: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a massa específica.

A massa específica do biodiesel proveniente do óleo de amendoim manteve-se dentro da faixa exigida pela ANP, como observado na Tabela 3.

É possível observar pela Tabela 3 que os valores de massa específica do biodiesel de óleo de amendoim foram altos. Tal fator pode estar relacionado a composição do óleo de amendoim, visto que a maior fração de ácidos graxos na composição deste óleo corresponde ao ácido oleico [22, 37]. O ácido oleico possui menor número de insaturações em relação aos outros ácidos graxos, e a diminuição no número de insaturações é característica de fluidos com uma maior densidade [32]. Outro fator a ser considerado é a menor viscosidade de ésteres metílicos, visto que o metanol apresenta menor cadeia carbônica (menores interações dipolo-dipolo). Adicionalmente, os valores baixos de viscosidade também podem estar relacionados a menores frações de ácidos graxos com cadeias carbônicas muito grandes no óleo de amendoim [22, 37]. Por fim, o biodiesel de óleo de amendoim apresentou valores dentro do especificado pela ANP para todos os ensaios. Conforme a ANP, a massa específica do biodiesel a 20 °C deve corresponder a 850-900 kg m⁻³ [35].

3.5 Rendimento mássico

Em termos de rendimento do processo, o coeficiente de determinação (R^2) correspondeu a 0,922 para o modelo de superfície de resposta dado pela Equação 8, e as variáveis independentes cujos efeitos sobre rendimento mássico do biodiesel de óleo de amendoim foram significativos com 95% de confiança (teste F com $p < 0,05$), foram os efeitos lineares da razão molar álcool/óleo e da temperatura, e o efeito quadrático da razão molar, como observado pela análise ANOVA e pelo diagrama de Pareto (Tabela 6 e Figura 8). A Figura 9a mostra a superfície de resposta e a Figura 9b mostra as curvas de contorno do modelo de superfície de resposta.

$$\text{Rendimento Mássico (\%)} = 83,966 + 16,994x_1 - 18,116x_2 - 11,200x_1^2 - 5,422x_2^2 + 8,5x_1x_2 \quad (8)$$

Onde: x_1 corresponde a razão molar álcool/óleo e x_2 representa a temperatura do ensaio.

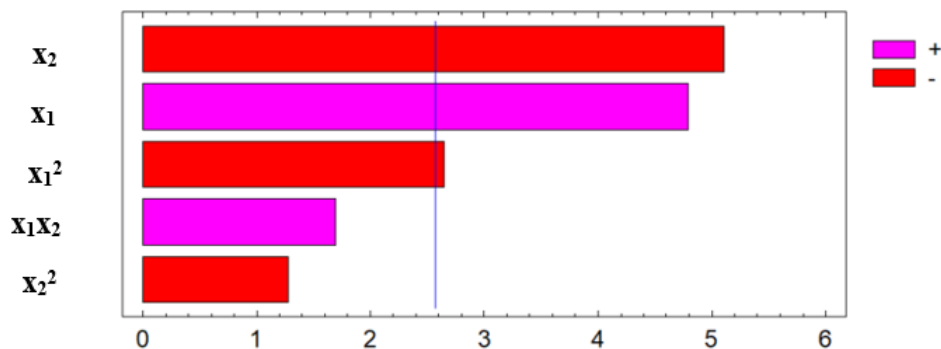


Figura 8: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o rendimento mássico.

Tabela 6: Tabela ANOVA para o rendimento mássico.

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F _{calc}	P-VALOR
x_1	2303,58	1	2303,58	22,92	0,0049
x_2	2617,82	1	2617,82	26,05	0,0038
x_1^2	703,516	1	703,516	7,00	0,0457
x_1x_2	289	1	289	2,88	0,1507
x_2^2	164,693	1	164,693	1,64	0,2567
Erro total	502,516	5	100,503		
Total (correl.)	6444,91	10			

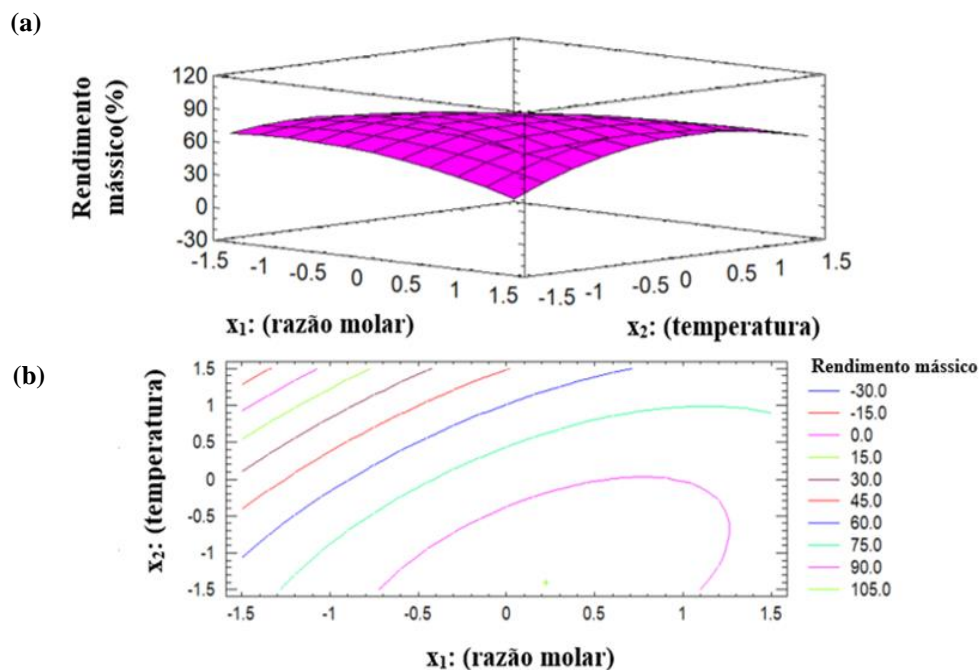


Figura 9: (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno para o rendimento mássico do biodiesel de óleo de amendoim para razão molar álcool:óleo 4,0:1-12,0:1 e temperatura de 48 a 70.

Por meio dos resultados da Tabela 3 e da superfície de resposta (Figura 9a) é possível observar que o aumento da temperatura resultou em menores rendimentos mássicos. Nos ensaios 7 e 8, trabalhando-se a uma razão molar álcool/óleo constante (8,0:1) e aumentando-se a temperatura de 48 °C para 70 °C, respectivamente, houve diminuição do rendimento mássico de 94% para 44%. Tal fator pode ser atribuído à evaporação do álcool reagente (metanol) que apresenta ponto de ebulição em torno de 64,7%. A perda de álcool por evaporação resultaria em um menor deslocamento da reação para formação de produtos, e, portanto, em menores conversões [38]. Adicionalmente, estudos prévios reportaram que temperaturas acima de 60 °C devem ser evitadas de modo a minimizar a saponificação dos glicérides pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise [3].

Em relação a razão molar álcool/óleo, quanto maior a razão molar álcool/óleo, maior é o rendimento mássico, visto que o equilíbrio da reação se desloca para o sentido de formação dos produtos, permitindo uma maior separação do glicerol formado [39]. Tal comportamento foi observado no presente estudo, nos ensaios 1 e 2. De fato, aumentando-se a razão molar álcool/óleo de 5,2:1 para 10,8:1 nos ensaios 1 e 2, respectivamente, e mantendo-se a temperatura em 51,2 °C, foi possível obter um maior rendimento mássico (84% no ensaio 1 e 96% no ensaio 2) (Tabela 3).

Por fim, por meio da regressão realizada foi possível estimar uma faixa ótima para produção de biodiesel de óleo de amendoim para obtenção de um rendimento mássico em torno de 90-100%, correspondente a uma temperatura de 47 °C a 60 °C e razão molar álcool/óleo entre 6,7:1 e 8,7:1. Este valor está coerente com o encontrado na literatura. De fato, Ahmad et al. (2009) [15] encontrou uma conversão ótima de biodiesel de óleo de amendoim por meio de uma razão molar metanol/óleo de 6:1 a uma temperatura de 60 °C.

4. CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que a aplicação do planejamento DCCR foi eficiente para triagem das variáveis independentes que mais influenciam cada parâmetro de qualidade do biodiesel de óleo de amendoim, bem como para a obtenção de uma faixa ótima destas variáveis por meio da qual é possível obter rendimento mássico máximo. Vale ressaltar que a maioria das condições utilizadas no planejamento também resultou na produção de biodiesel com parâmetros de qualidade dentro do limite especificado pela ANP.

A temperatura e a razão molar álcool/óleo são variáveis que contribuem fortemente na conversão em ésteres, e, portanto, na obtenção do biodiesel e no rendimento do processo. No entanto, conforme os resultados das análises estatísticas foi possível observar no presente estudo que para as variáveis resposta relacionadas à qualidade do biodiesel, a razão molar álcool/óleo foi a que exerceu maior influência.

Em termos de aplicabilidade do processo, com os modelos obtidos pela regressão múltipla foi possível encontrar uma faixa ótima de temperatura e de razão molar álcool/óleo para obtenção de um rendimento mássico ótimo (90-100%), correspondente a 47 °C-60 °C e 6,7:1-8,7:1, respectivamente.

Vale ressaltar também que a aplicação do óleo de amendoim se mostrou promissora para a produção de biodiesel, com obtenção de altos rendimentos mássicos e parâmetros de qualidade dentro dos exigidos pela ANP quando aplicadas as faixas de temperatura e de razão molar álcool/óleo ótimas do planejamento experimental.

Por fim, como sugestão futura, considerando que a maior parte da produção do amendoim é destinada ao setor alimentício, é importante otimizar o processo de extração do óleo dessa matéria-prima visando reduzir custos, de modo a viabilizar a comercialização do biodiesel de óleo de amendoim.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ali S, Fazal T, Javed F, Hafeez A, Akhtar M, Haider B, Rehman MS, Zimmerman WB, Rehman F. Investigating biodiesel production strategies as a sustainable energy resource for Pakistan. *J Clean Prod.* 2020 Jun;259:1-16, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120729.
2. Ghani HU, Silalertruksa T, Gheewala SH. Water-energy-food nexus of bioethanol in Pakistan: a life cycle approach evaluating footprint indicators and energy performance. *Sci Total Environ.* 2019 Jun;687:867-876, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.465.
3. Ferrari RA, Oliveira VS, Scabio A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator. *Quim Nova.* 2005 Fev;28(1):19-23, doi: 10.1590/S0100-40422005000100004.
4. Ramos LP, Kothe V, César-Oliveira MAF, Muniz-Wypych AS, Nagaki S, Krieger N, Wypych F, Cordeiro CS. Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Rev Virtual Quim.* 2017 Dez;9(1):17-369, doi: 10.21577/1984-6835.20170020.
5. Kaya C, Hamamci C, Baysal A, Akba O, Erdogan S. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renew Energ.* May 2009;4(5):1257-1260, doi: 10.1016/j.renene.2008.10.002.
6. Cardoso TS, Santos RA, Costa RTT, Aviz EO, Araújo JF, Silva AP, Freitas MCC, Correia LM. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. *Braz Appl Sci Rev.* 2020;4(1):240-276. doi: 10.34115/basrv4n1- 016.
7. Montgomery D. Design and analysis of experiments. 5 ed. United States of America: John Wiley & Sons Inc.; 1997. 699 p.
8. Bonduelle GM. Aplicação do planejamento de experimentos no controle da fabricação de chapas de fibras de madeira. *Cerne.* 2000;6(2):01-10.

9. Antony J. Design of experiments for engineers and scientists. 2 ed. Netherlands: Elsevier; 2014. 220 p. doi: 10.1016/C2012-0-03558-2.
10. Onukwuli DO, Emembolu LN, Ude CN, Aliozo AO, Menkiti MC. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. Egypt J Pet. 2017 Mar;26(1):103-110, doi: 10.1016/j.ejpe.2016.02.001.
11. Ajala EO, Aberuagba F, Olanniyan AM, Ajala MA, Sunmoru M. O. Optimization of a two-stage process for biodiesel production from shea butter using response surface methodology. Egypt J Pet. 2017 Dec;26(1):943-955, doi: 10.1016/j.ejpe.2016.11.005.
12. Mansourporr M, Shariati A. Optimization of biodiesel production from sunflower oil using response surface methodology. J Chem Eng Proc Tech. 2012 Out;3(4):1-5, doi: 10.4172/2157-7048.1000141.
13. Costarrosa L, Leiva D, Cubero-Atienza AJ. Optimization of the transesterification of waste cooking oil with Mg-Al hydrotalcite using response surface methodology. Energies. 2018 Jan;11(302):1-9, doi: 10.3390/en11020302.
14. Lima AP, Lima AL, Santos DQ, Borges Neto W. Application of factorial design and response surface methods to optimize ethyl biodiesel production from corn oil. Rev Virtual Quím. 2013 Sep;5(5):817-827, doi: 10.5935/1984-6835.20130059.
15. Ahmad M, Rashid S, Khan MA, Zafar M, Sultana S, Gulzar S. Optimization of base catalyzed transesterification of peanut oil biodiesel. Afr J Biotechnol. 2009;8(3):441-446.
16. Mendonça LA. Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação [dissertação]. Viçosa (MG): Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria; 2012, 80 p.
17. Rodrigues M, Iemma A. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2nd ed. São Paulo: Casa do Pão Editora; 2009. 358 p.
18. Zhou W, Boocock DGB. Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil. J Am Oil Chem Soc. 2006 Jan;83(12):1041-1045, doi: 10.1007/s11746-006-5160-5.
19. Sharma YC, Singh B, Upadhyay SN. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review article. Fuel. 2008 Sep;87(12):2355-2373, doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.014.
20. Brandão KSR. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) [dissertação]. São Luís do Maranhão (MA): Universidade Federal do Maranhão; 2007. 124 p.
21. Leung DYC, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Proc Technol. 2006 Oct;87(10):883-890, doi: 10.1016/j.fuproc.2006.06.003.
22. Franguri MA, Hanna MA. Biodiesel production: a review. Biores Technol. 1999 Oct;70(1):1-15, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00025-5.
23. Cunha ME. Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja [dissertação]. Porto Alegre (RS): Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008. 86 p.
24. Oliveira LCF, Medeiros AC, Meneghetti MR, Meneghetti SM. Obtenção de monoésteres metílicos (biodiesel) a partir do óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) por transesterificação em presença de catalisador ácido e básico. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; 2007 May 31- June 3; Águas de Lindóia (SP). [place unknown]: Sociedade Brasileira de Química; [2007]. 1 p.
25. Euclides TM. Seleção e otimização de meios de cultura para o cultivo de microalgas [dissertação]. Viçosa (MG): Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-graduação em Botânica; 2013. 101 p.
26. Bertoldo JG, Coimbra JLM, Guidolin AF, Mantovani A, Do Vale N. Problemas relacionados com o uso de testes de comparação de médias em artigos científicos. Biotemas. 2008 Jun;21(2):145-153.
27. Eevera T, Rajendran K, Saradha S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. Renew Energ. 2009 Mar;34(3):762-765, doi: 10.1016/j.renene.2008.04.006.
28. Milli BB, Gripa DC, Simonelli G, Ost M, Martins D. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. Encicl Biosf. 2011;7(12):1-26.
29. Amaral FP. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [dissertação]. Botucatu (SP): Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu; 2007. 66 p.
30. Perry RH, Green DW. Perry's chemical engineers' handbook. 8 ed. Nova Iorque (US): McGraw-Hill; 2008. 2400 p.
31. Fontes MM. Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro [dissertação]. Campina Grande (PB): Universidade Estadual da Paraíba; 2012. 76 p.
32. Lôbo IP, Ferreira SLC, Cruz RS. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Quím Nova. 2009;32(6):1596-1608, doi: 10.1590/S0100-40422009000600044.

33. Meher LC, Dharmagadda VSS, Naik SN. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Biores. Technol.* 2006 Dez;97:1392-1397, doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.003.
34. Moreira ALV. Produção de biodiesel a partir de gordura de frango [dissertação]. Portugal: Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia; 2009. 61 p.
35. Lopes MVS. Aplicação de classificadores para determinação de conformidade de biodiesel [dissertação]. São Luís (MA): Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade; 2017. 83 p.
36. Suota MJ, Simionatto EL, Scharf DR, Motta V, Moser D, Oliveira LB, Pedroso LRM, Wisniewski A, Wiggers VR, Botton V, Meier HF. Avaliação de características de biodieseis de fontes alternativas submetidos a condições de armazenagem diferenciada. *Quim Nova.* 2018;41(6):648-655, doi: 10.21577/0100-4042.20170222.
37. Barnwal BK, Sharma MP. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew Sust Energy Rev.* 2005 Aug;9(4):363-378, doi: 10.1016/j.rser.2004.05.007.
38. Brondani M, Hoffmann R. Uma revisão sobre a produção de biodiesel no Rio Grande do Sul. 1º Fórum Internacional Ecoinovar; 2012 Ag 15-17; Santa Maria (RS), Brasil. [place, publisher, date unknown]. p. 1-7.
39. Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review. *Renew Sust Energy Rev.* 2009 Jun;13:2205-2224, doi: 10.1016/j.rser.2009.06.007.