



## DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS QUE AFETAM A NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Fernando Cassoli Zumach<sup>1</sup>, George Simonelli<sup>2</sup>, Lucas Stinguel<sup>1</sup>, Vinícius Coelho Nóbrega da Motta<sup>1</sup>

1. Alunos do curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (fernandocassoli@hotmail.com, lucastinguel@hotmail.com, antunes1988@hotmail.com), Aracruz – Brasil.
2. Professor do curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (george@fsjb.edu.br), Aracruz – Brasil.

Recebido em: 06/10/2012 – Aprovado em: 15/11/2012 – Publicado em: 30/11/2012

### RESUMO

O óleo de pinhão manso é uma das matérias-primas que pode ser utilizada na produção de biodiesel. Contudo, o elevado índice de acidez que o óleo pode conter, é um problema muito comum na indústria. Este trabalho teve como objetivo determinar as principais variáveis que afetam a neutralização do óleo de pinhão manso, utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Para neutralizar o óleo, foram analisadas variações na concentração, volume da solução de NaOH e temperatura. Com o término dos ensaios pré-determinados pelo DCCR, obteve-se que a concentração e a temperatura foram as variáveis que mais afetaram a neutralização.

**PALAVRAS-CHAVE:** Neutralização. Índice de acidez. DCCR. Óleo de pinhão manso. Biocombustível.

### DETERMINATION OF THE VARIABLES THAT AFFECT THE NEUTRALIZATION OF *JATHOPHA CURCAS L.* OIL

#### ABSTRACT

*Jathopa Curcas L.* oil is a raw material that can be used to produce biodiesel. However the high level of acid value that can contain in the oil, is a very common problem in the industry. This study has the focus to determine the main variables that affect the neutralization of *Jathopa Curcas L.* oil, using rotational central composite design (RCCD). To neutralize the oil, were analyzed variations in the concentration, volume of NaOH solution and temperature. With the end of the analysis pre-determined by RCCD, it was found that the concentration and the temperature were the variables that most affected the neutralization.

**KEYWORDS:** Neutralization. Acid value. DCCR. *Jatropha Curcas L* oil. Biofuel.

## INTRODUÇÃO

Ao analisar o atual cenário global em relação à demanda energética, e o constante aumento do preço do petróleo, se faz necessário o estudo de novas formas de energia. Nesse quadro, a gradual substituição de combustíveis fósseis abre portas para o uso de combustíveis de fontes renováveis. Assim, os biocombustíveis são fortes candidatos na substituição dos combustíveis de origem fóssil, por não emitirem uma quantidade grande de compostos tóxicos e cancerígenos tal como os derivados de petróleo. Além disso, combustíveis de fontes renováveis possuem um processo de produção menos poluente (ZANETTE, 2010).

Apesar de haver muitos motivos para a produção de biodiesel, segundo KONOTHE (2006), a principal limitação do seu uso se deve ao alto custo dos óleos vegetais. Além do que, dependendo do nível de acidez do óleo, é necessário realizar a neutralização antes de iniciar o processo de obtenção do biodiesel; o que eleva ainda mais o custo do produto final.

Entre as oleaginosas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, encontra-se o pinhão manso, fruto cujo plantio tem se iniciado nos últimos anos no Brasil, em especial no Estado do Espírito Santo. O pinhão manso é uma planta da família das Euforbiáceas, com boa capacidade de se adaptar às mais adversas condições de clima e solo. Além disso, seu fruto possui alto teor de óleo nas sementes (aproximadamente 40%) (ZANETTE, 2010).

Diversos fatores podem influenciar na qualidade das sementes de pinhão-manso durante o seu armazenamento e, por consequência, afetar a qualidade do óleo, sobretudo pelo aumento da acidez devido a reações de oxidação e hidrólise. É importante que se conheça os efeitos das condições de armazenamento sobre a qualidade dos grãos, e também do óleo, de modo a se estabelecer metodologias apropriadas para a estocagem destes produtos, seja no contexto da agricultura familiar ou da indústria. Assim, evita-se o aumento da acidez do fruto e do óleo (DELOUCHE e BASKIN, 1873).

O nível de acidez é um fator importante a ser estudado em oleaginosas destinadas a produção de biodiesel, uma vez que tem efeitos significativos sobre o método de produção mais utilizado para obtenção deste biocombustível (transesterificação alcalina) (GOODRUM, 2002). De acordo com CRABBE et al. (2001), um elevado índice de acidez no óleo (maior que 1% em massa) provoca a formação de sabão o que é indesejado, pois atrapalha o processo de separação do biodiesel do excesso de álcool e glicerina, devido a presença de emulsões. Isso resulta em baixa produtividade e alta acidez do biodiesel produzido.

O processo de neutralização de óleos vegetais consiste na adição de uma base forte (hidróxido de sódio) ao óleo bruto, com o intuito de diminuir ao máximo a quantidade de ácidos graxos livres. A base reage com os ácidos graxos livres convertendo-os em sabão, fazendo com que a reação de produção de biodiesel aconteça somente com os triglicerídeos.

Segundo PIMENTA et al. (2010), as variáveis que mais afetam o procedimento de neutralização do óleo são o excesso da base utilizada, o tempo de reação e a temperatura. O estudo mostrou que a neutralização ocorreu de forma adequada quando a temperatura foi variada entre 60 e 80 °C, podendo o tempo de reação estar entre 5 e 15 minutos, com o excesso de base em até 30 %.

A fim de conhecer as variáveis que mais afetam o processo de neutralização, esse trabalho englobou a utilização do planejamento experimental, e a metodologia de superfície de resposta. Essas ferramentas possibilitam, de maneira eficiente, encontrar as condições que mais afetam a neutralização do óleo. Para o planejamento experimental, uma metodologia muito empregada é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O DCCR é um método estatístico que possibilita, através do planejamento fatorial de experimentos, a otimização de produtos e processos com menor custo e tempo, maximizando a qualidade, o rendimento e a produtividade. Aliado à análise de superfícies de respostas, o DCCR fornece informações seguras sobre o processo em estudo, ao contrário da técnica de tentativa e erro (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

## OBJETIVOS

Determinar as principais variáveis que afetam a neutralização do óleo de pinhão manso, utilizando o planejamento experimental.

## METODOLOGIA

Com base em MORAIS et al. (2001), foi escolhida a faixa de estudo para a temperatura, e de acordo com PIMENTA et al. (2010) o tempo de reação fixado em 15 minutos, já que o mesmo obteve os menores valores de índice de acidez com esse tempo de contato.

Para definir a faixa de concentração e volume a serem utilizados no estudo, foram feitos alguns testes preliminares no laboratório.

Assim, seguindo as diretrizes do DCCR, as Tabelas 1, 2 e 3 foram elaboradas para realização dos procedimentos experimentais.

**Tabela 1:** Valores utilizados do DCCR para três fatores.

Variáveis	Códigos	-1,68	-1	0	1	1,68
Volume (mL)	$x_1$	6	6,8	8	9,2	10
Concentração (Mol/L)	$x_2$	4	4,8	6	7,2	8
Temperatura (°C)	$x_3$	40	44,0	50	56,0	60

**Tabela 2:** Valores codificados.

Ensaio	Volume (mL)	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)
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
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

**Tabela 3:** Valores reais.

Ensaio	Volume (mL)	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)
1	6,8	4,8	44
2	9,2	4,8	44
3	6,8	7,2	44
4	9,2	7,2	44
5	6,8	4,8	56
6	9,2	4,8	56
7	6,8	7,2	56
8	9,2	7,2	56
9	6	6	50
10	10	6	50
11	8	4	50
12	8	8	50
13	8	6	40
14	8	6	60
15	8	6	50
16	8	6	50
17	8	6	50

### Materiais

- Becker de 250 mL
- Agitador mecânico
- Banho termostático (marca Quimis)
- Chapa de aquecimento elétrico com agitação magnética (marca Quimis)

- Termômetro (medição até 100°C)
- Funil de decantação
- Balança de precisão (marca Quimis)
- Pipeta de 10 mL
- Estufa (marca Quimis)
- Centrífuga de 2000 RPM

### Neutralizações do óleo

Em um Becker foram adicionados aproximadamente 85 g de óleo com alto índice de acidez (42,25 mgKOH/g óleo). Em seguida, o Becker foi posto em um banho Maria até atingir a temperatura desejada. Quando a temperatura de reação dos ensaios foi alcançada, a solução de NaOH foi adicionada, e a reação ocorreu durante 15 minutos, com agitação constante.

Após a reação, a amostra foi centrifugada a 2000 RPM durante 15 minutos, para separar o sabão. A massa do óleo foi mensurada, e o mesmo foi posto em um funil de separação para lavagem.

Para lavar o óleo, água a 40 °C foi adicionada cuidadosamente ao funil para evitar a emulsificação do óleo. Após agitação, a água foi retirada, e o processo foi repetido quatro vezes, a fim de que houvesse uma significativa remoção de hidróxido de sódio e sabão. Por fim, a amostra foi adicionada a um Becker, e colocada na estufa a 105°C, para que a água residual fosse removida. Após permanecer duas horas na estufa, a amostra foi colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, sendo por fim, a massa final de óleo mensurada.

### Índice de acidez

Foram medidos aproximadamente 2 g da amostra de óleo, e adicionados 30 mL de uma mistura de éter etílico com álcool etílico (2:1) para solubilizar o óleo, sendo a mistura de éter etílico e álcool etílico previamente neutralizada.

Em seguida, foram acrescentadas três gotas de fenolftaleína 1%. A mistura foi então titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 N, previamente padronizada. O volume gasto de base foi anotado, e utilizado no cálculo do índice de acidez, conforme a equação 1.

$$\text{Índice de acidez} \left( \frac{\text{mgNaOH}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{MM.V.N.f}}{m} \quad (1)$$

Onde:

MM: Massa molar do NaOH

V: Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

N: Normalidade da solução de NaOH

f: fator de correção da concentração da solução de NaOH

m: massa da amostra de óleo em gramas

## RESULTADOS

A partir do procedimento descrito na metodologia obtiveram-se os seguintes resultados para o índice de acidez (Tabela 4).

**Tabela 4:** Valores de índice de acidez encontrados em cada ensaio.

Ensaio	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)
1	5,73120505
2	1,31848615
3	1,33796929
4	1,02642633
5	19,05828880
6	1,028662
7	1,37672884
8	1,02173277
9	11,72491676
10	1,36264535
11	13,00599352
12	3,05528342
13	1,3604374
14	6,5032699
15	1,89366083
16	1,46152771
17	1,02233597

Com os resultados obtidos, foi possível calcular os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Coeficientes de regressão para o índice de acidez.

Fatores	Coeficientes			
	Estimativa	Desvio Padrão	Estat. T	P-valor
<b>Intercepto</b>	1,624355223	1,05563451	1,538747746	0,174787655
<b>V</b>	-2,969446287	0,496024906	-5,986486266	0,000976011
<b>C</b>	-2,864899283	0,496024906	-5,7757166	0,001176837
<b>T</b>	1,591176434	0,496024906	3,207855925	0,018416722
<b>I(V<sup>2</sup>)</b>	1,248696577	0,546459483	2,285067084	0,062364628
<b>I(C<sup>2</sup>)</b>	1,775502635	0,546459483	3,249102065	0,017486022
<b>I(T<sup>2</sup>)</b>	0,323268783	0,546459483	0,591569536	0,575733562
<b>V:C</b>	2,721975833	0,647801691	4,201865899	0,005674058
<b>V:T</b>	-1,707545128	0,647801691	-2,635907181	0,038752034
<b>C:T</b>	-1,6253992	0,647801691	-2,509099966	0,045959119
<b>V:C:T</b>	1,696681848	0,647801691	2,619137728	0,039631996

V- Volume, C- Concentração, T- Temperatura

Analisando a tabela 5, é possível notar que os únicos termos não significantes estatisticamente (P-valor > 0,05), foram os termos quadráticos do volume e da

temperatura, além do valor do intercepto.

A partir da análise dos termos significantes, obteve-se a Tabela 6, que contém os coeficientes do modelo matemático que mais afetam o índice de acidez.

**Tabela 6:** Coeficientes do modelo matemático

Preditor	Coeficientes			
	Estimativa	Desvio Padrão	Estat. T	P-valor
V	-2,969446287	1,054278073	-2,816568383	0,018267912
C	-2,864899283	1,054278073	-2,717403839	0,021656622
T	1,591176434	1,054278073	1,509256879	0,162162512
I(C <sup>2</sup> )	3,227111114	0,796068283	4,053811944	0,002309393
V:C	2,721975833	1,376872633	1,976926383	0,076261435
V:T	-1,707545128	1,376872633	-1,240162007	0,243226067
V:C:T	1,696681848	1,376872633	1,232272186	0,246034561

V- Volume, C- Concentração, T- Temperatura

**Tabela 7:** Análise da Variância

Fonte de variação	Soma de Quadrados	Grau de liberdade	F <sub>calc</sub>
Regressão	88,81	7	5,85
Resíduo	151,66	10	
Total	240,47	17	

Nota: F<sub>tabelado</sub>: 3,14

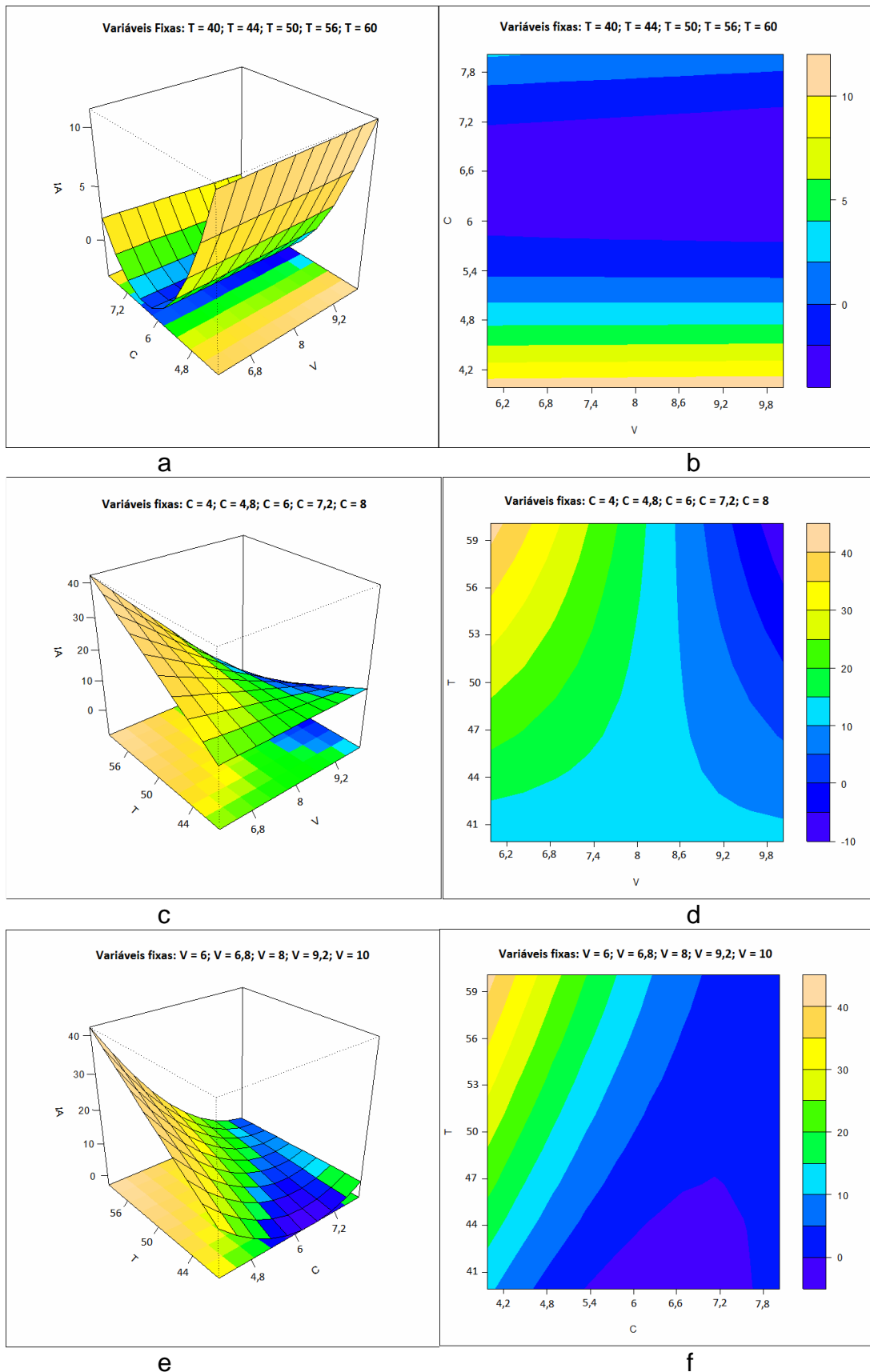
Utilizando os coeficientes estatisticamente significantes (Tabela 6), foi possível escrever o modelo matemático mais simplificado, que descreve o índice de acidez em função das três variáveis estudadas (volume, concentração e temperatura).

$$IA = -2,969V - 2,865C + 1,591T + 3,227C^2 + 2,722VC - 1,708VT + 1,697VCT \quad (2)$$

O modelo matemático possui R<sup>2</sup> igual a 80,4%, e está escrito em termos das variáveis codificadas. Para determinar se o modelo matemático é estatisticamente significativo, é necessária a comparação entre F<sub>calc</sub> e F<sub>tabelado</sub>. Se o valor de F<sub>calc</sub> for maior que o valor de F<sub>tabelado</sub>, então significa que o modelo matemático foi estatisticamente significativo.

Os valores de F<sub>calc</sub> e de F<sub>tabelado</sub> constam na Tabela 7. Tais valores mostram que F<sub>calc</sub> é 1,86 vezes maior que o F<sub>tabelado</sub>, comprovando assim que o modelo matemático mais simplificado é estatisticamente significativo.

A partir do modelo matemático, foi possível plotar as superfícies de resposta e as curvas de contorno para o índice de acidez.



**Figura 1:** Superfícies de resposta e curvas de contorno para o índice de acidez em função da concentração e volume (a) e (b), da temperatura e volume (c) e (d) e da temperatura e concentração (e) e (f).



As Figuras 1.a, 1.c e 1.e são as superfícies de resposta do índice de acidez em função de duas variáveis, e as Figuras 1.b, 1.d e 1.f são as curvas de contorno.

Pela análise da Tabela 4, pode-se observar que a variável que mais afetou o comportamento do índice de acidez foi a concentração. Com a análise dos gráficos, observou-se que o adequado é a utilização de altas concentrações, podendo ser utilizada a faixa de 7 a 8 mol/L (figura 1.f e 1.b). O volume foi a variável que menos influenciou o valor do índice de acidez (figura 1.b). Quanto à temperatura, pela análise dos gráficos (figuras 1.f e 1.d), a mesma deve ser utilizada abaixo de 55°C.

Por fim, pode-se afirmar que a neutralização do óleo de pinhão manso tende a ser maior em condições de altas concentrações; com volumes e temperaturas baixas.

## CONCLUSÕES

Por meio deste estudo foi possível identificar quais variáveis mais influenciaram a neutralização do óleo de pinhão manso. Sendo elas: a concentração, o volume, e a temperatura.

Apesar de afetar o índice de acidez, a utilização da variável volume não foi tão relevante para o processo de neutralização como a concentração. Assim, esta variável poderia ser estudada junto à concentração, gerando uma variável diferente, a saber: a quantidade de matéria (número de mols). Para a temperatura, percebeu-se que sua influência no processo foi menos significativa, se comparada à concentração. Ainda assim a temperatura também afeta os resultados do índice de acidez. Para trabalhos futuros, serão empregadas apenas 2 variáveis, sendo elas: o excesso de base e a temperatura.

## REFERÊNCIAS

CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C.N., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. **Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties**. 2001. p. 65–71. (Process Biochemistry 37).

DELOUCHE, J.C.; BASKIN, C.C. Accelerated aging techniques for predicting the relative storability of seeds lots. **Seed Science and Technology**, Zurich, v.1, n.2, p.427-452, 1973.

GOODRUM, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. **Biomass Bioenergy**, v.22, p. 205-211, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

MORAIS, M.M. et al. **Estudo do processo de refino do óleo de pescado**. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 60(1): 23-33, 2001.

PIMENTA, T. V. et al. **Neutralização do óleo da polpa da macaúba**. Artigo do 7º congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, Óleo, gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte, 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. São Paulo: Caso do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009;

ZANETTE, A. F. **Estudo da Transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. Dissertação de mestrado. Toledo, 2010;