



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA OBTENÇÃO
DO BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis guineensis*, jacq).**

BELÉM
2014

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

**ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA OBTENÇÃO
DO BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis guineensis*, jacq).**

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia química da Universidade
Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários para a
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química.**

ORIENTADORES

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ/ITEC/UFPA)

Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo
(FEQ/ITEC/UFPA)

BELÉM

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ribeiro, Haroldo Jorge da Silva , 1973 -

Estudo comparativo dos processos de separação na obtenção do biodiesel de óleo de palma bruto (*elaeis guineensis*, jacq) / Haroldo Jorge da Silva Ribeiro I. – 2014

Orientador : Nélio Teixeira Machado;

Coorientador : Marilena Emmi Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014

1. Separação (Tecnologia) 2 . Biodiesel 3. Óleo de Palmeira 4. Centrifugação 5. Desidratação I. Título

CDD 22.ed. 660.2842

HAROLDO JORGE DA SILVA RIBEIRO

ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA
OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis guineensis*,
jacq).

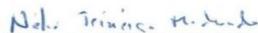
Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do
grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: ___/___/___

CONCEITO: _____

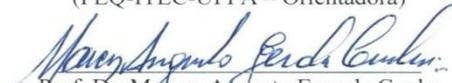
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFPA - Orientador)



Prof.^a. Dr.^a. Marilena Emmi Araújo
(FEQ-ITEC-UFPA - Orientadora)



Prof. Dr. Marcos Augusto Eger da Cunha
(Membro Externo - CCNT - UEPA)



Prof. Dr. Silvio Alex P. da Mota
(Membro Externo - FEMAT - UNIFESSPA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, irmãos, a minha esposa Roseli e aos meus filhos Lucas e Robert pelo apoio, incentivo e carinho; a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, força indispensável para chegar até aqui e esperança para ir mais adiante.

Aos meus pais Jovenila da Silva Ribeiro e Haroldo de Sousa Ribeiro pelo apoio incondicional em todas as fases da minha vida.

A minha esposa Roseli Serrão Tavares e aos meus filhos Lucas Oliveira da Silva e Carlos Robert Tavares da Silva pelo amor e compreensão em todos os momentos.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado pela orientação, incentivo e imensurável colaboração na realização deste trabalho e ainda por contribuir para ao meu crescimento profissional e pessoal.

A todos os meus colegas de laboratório que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao M.Sc.Eng^a.Química Marcelo Costa Santos, a Dra. Eng^a. Química Dienny Lhamas, ao Dr. Eng^a.Química. Silvio Mota, ao M.Sc. Eng^a. Química Wenderson Gomes, a. M.Sc. Eng^a.Química Deise Hellen Abreu, ao M.Sc.Eng^a. Química Romero Oliveira, ao M.Sc Eng^a. Química Dílson Cardoso, a graduanda Ingrid Vasconcelos e ao Eng^o. Químico Yuri Fernando.

Ao meu amigo M.Sc. Eng^a. Química Douglas Castro, que com seu conhecimento apurado na área de biocombustíveis contribuiu excepcionalmente para a conclusão deste trabalho.

Aos colaboradores da usina e laboratório José Nanhum, Manoel Sandro e José Ribamar pelo auxílio e suporte.

À AGROPALMA pela doação da matéria-prima, utilizada na parte experimental deste trabalho.

Ao LABEV/LANAGRO-PA pelas análises de pureza e densidade do etanol recuperado e densidade do óleo.

Ao LAPAC pelas análises das propriedades do biodiesel.

Ao secretário do PPEQ, Sr. Ribamar pela presteza com que sempre me atendeu e pelas informações em relação ao mestrado.

À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Não importa onde você parou.

Em que momento da vida você cansou.

O que importa é que sempre é possível e necessário “recomeçar”.

Recomeçar é dar uma chance a si mesmo...

É renovar as esperanças na vida e o mais importante...

Acreditar em você de novo.

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência dos processos de separação sobre o rendimento e as propriedades relativas à qualidade do biodiesel de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq) obtido em escala laboratorial, tais como decantação, centrifugação, evaporação, lavagem e desidratação, onde se utilizou as seguintes condições operacionais: tempo de decantação (borra/óleo neutro) – 120 minutos a 50 °C; tempos de decantação utilizados na lavagem do óleo neutro 60, 90 e 120 minutos a 50 °C; percentagens de H₂O utilizadas na lavagem do óleo neutro 10%, 20% e 30% (m/m); temperaturas de centrifugação para separação do óleo neutro/borra e lavagens do óleo neutro 40, 50 e 60 °C; temperatura e faixa de pressão de desidratação do óleo neutro e do biodiesel 80 °C e 480,0 a 80,0 mbar respectivamente; temperatura e pressões de evaporação do etanol em excesso 75 °C e 213,3 e 146,6 mar respectivamente; tempos de decantação do sistema biodiesel/glicerina e de lavagens 60, 90 e 180 minutos a 50 °C; temperatura de operação utilizada na centrifugação na separação do sistema biodiesel/glicerina 50 °C; porcentagem de H₂O utilizada na lavagem do biodiesel por centrifugação 20% em relação à fase éster. Os resultados constataram que a neutralização, em geral, foi satisfatória, pois gerou cerca de 10% de borra, ressaltando o Experimento 1 que gerou cerca de 84,6% em massa de óleo neutro. As lavagens em 90 minutos (Exp. 1) e com 20% em água (Exp.2) apresentaram os melhores desempenhos para a separação por decantação, enquanto que para o processo de centrifugação a melhor separação e lavagem ocorreram a 40 e 50 °C respectivamente. Em relação à evaporação do etanol, o melhor percentual em álcool foi obtido a 80 °C e 146,6 mbar. Em relação à separação das fases ricas em ésteres e glicerol, o processo de centrifugação a 50 °C gerou um biodiesel de melhor qualidade, entretanto, os melhores rendimentos se observaram no biodiesel proveniente do processo de decantação. A avaliação final do biodiesel produzido neste trabalho mostrou-se positiva, pois a maioria dos parâmetros analisados encontra-se de acordo com as especificações oficiais.

Palavras Chave: Óleo de Palma; Biodiesel; Processos de Separação; Decantação; Centrifugação; Desidratação.

ABSTRACT

This work investigated the influence of the separation processes on the yield and properties relating to the quality of biodiesel from crude palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq) obtained in laboratory scale, such as decantation, centrifugation, evaporation, washing and dehydration, where the following operating conditions are used: the settling time (sludge/neutral oil) - 120 minutes at 50 °C; settling time used for washing the neutral oil 60, 90 and 120 minutes at 50 °C; H₂O percentages used in washing the neutral oil 10%, 20% and 30% (m./m.); temperatures centrifugation for separating the neutral/oil sludge and washings neutral oil 40, 50 and 60 °C; temperature and pressure range of dehydration of neutral oil and biodiesel and 80 °C from 480,0 to 80,0 mbar respectively; temperature and pressure in the evaporation of excess ethanol 75 °C and 213,3 and 146,6 respectively March; the settling time of biodiesel/glycerol system and washes 60, 90 and 180 minutes at 50 °C; operating temperature used in the centrifuge separation system biodiesel/glycerin 50 °C; H₂O percentage of biodiesel used for washing by centrifugation 20% relative to the ester phase. The results found that neutralization in general was satisfactory as generated about 10% of blurs, highlighting the Experiment 1 that generated about 84,6% by weight of neutral oil. Washes in 90 minutes (Exp. 1) and 20% water (exp.2) showed the best performance for the separation by settling, while in the process of centrifugation and washing better separation occurred at 40 and 50 °C respectively. In relation to the evaporation of ethanol, the best percentage in alcohol was obtained at 80 °C and 1466 mbar. Regarding the separation of phases rich in glycerol esters and the process of centrifugation at 50 °C led to a better quality biodiesel, however, the best yields were observed in the biodiesel from the settling process. The final evaluation of the biodiesel produced in this study was positive, because most of the analyzed parameters is according to the official specifications.

Key words: Palm Oil; Biodiesel; Separation Processes; Decantation; Centrifugation; Dehydration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oléico (18:1) (3) e linoléico (18:2) (4).....	19
Figura 2: formação de um triacilglicerídeo a partir de ácidos carboxílicos e glicerol.	20
Figura 3: Fosfatidilcolina (lecitina).....	21
Figura 4: Molécula dos tocoferóis	22
Figura 5: Fruto do dendê	23
Figura 6: Fluxograma de refino de óleos vegetais para fins combustíveis.....	26
Figura 7: Reação de neutralização.....	28
Figura 8: Reação de saponificação	28
Figura 9: Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel	35
Figura 10: Três reações consecutivas e reversíveis.....	36
Figura 11: Fluxograma do processo de Produção de biodiesel	37
Figura 12: Fluxograma otimizado de produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto em escala de laboratório.	38
Figura 13: Densímetro utilizado na medição da densidade.....	54
Figura 14: Refratômetro utilizado na Análise de índice de refração.....	54
Figura 15: Sistema utilizado para a reação de neutralização.....	55
Figura 16: Experimento 1 (lavagem do óleo neutro em 60, 90 e 120 minutos).	56
Figura 17: Experimento 2 (lavagem do óleo neutro com 10, 20 e 30% de H ₂ O).....	57
Figura 18: Fluxograma de separação por centrifugação.....	58
Figura 19: Equipamento utilizado para desidratação do óleo neutralizado.....	60
Figura 20: Sistema utilizado para a reação de transesterificação.	63
Figura 21: Equipamento utilizado na separação do etanol em excesso.	64
Figura 22: Centrífuga eletrônica.....	67
Figura 23: Analisador VH1-ISL (fonte: LAPAC/UFPA).	70
Figura 24: Cromatógrafo Varian (fonte: LAPAC/UFPA).....	71
Figura 25: Rancimat (fonte: LAPAC/UFPA).....	71
Figura 26: Cromatógrafo utilizado na análise do teor de éster (Fonte: LAPAC/UFPA).	72
Figura 27: Produto gerado da reação de neutralização.....	74
Figura 28: Perdas no processo (borra+óleo).....	76
Figura 29: Borra remanescente no óleo neutralizado.	76

Figura 30: Processo de lavagem a 50 °C.	78
Figura 31: Gráfico do índice de alcalinidade VS número de lavagens do experimento 1.	78
Figura 32: Processo de lavagem com 30% de água.	81
Figura 33: Influência do número de lavagens sobre o índice de alcalinidade.....	82
Figura 34: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem sobre o índice de acidez.	84
Figura 35: Influência quantidade da água de lavagem sobre o índice de acidez.....	85
Figura 36: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (Experimento 2) sobre o índice de saponificação.	85
Figura 37: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (Experimento 2) sobre o índice de refração.	86
Figura 38: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (experimento 2) sobre a viscosidade cinemática.....	87
Figura 39: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (experimento 2) sobre a densidade.	87
Figura 40: Separação do produto óleo/borra por centrifugação.	89
Figura 41: Borra remanescente presente no óleo após a centrifugação.....	90
Figura 42: perdas em massa de óleo em função da formação de emulsão.	92
Figura 43: Água presente no óleo após o processo de desidratação.....	94
Figura 44: Perdas em massa de óleo durante o processo.....	95
Figura 45: Processo de pré-tratamento otimizado do óleo de palma bruto.	97
Figura 46: Produto da reação de transesterificação.	98
Figura 47: Influência da temperatura sobre massa etanol evaporada.	100
Figura 48: Influência da pressão sobre massa de etanol evaporada.	103
Figura 49: Separação das fases por decantação nos tempos de 60, 120 e 180 minutos.	106
Figura 50: Perdas em massa de éster durante a remoção da glicerina a 50 °C.	106
Figura 51: Fase éster (fase superior) e fase glicérica (fase inferior).	107
Figura 52: Biodiesel remanescente presente na fase glicérica.	109
Figura 53: Ésteres remanescente presente na fase glicérica.	110
Figura 54: Formação de emulsão a 50 °C.	114
Figura 55: Água presente no biodiesel.	116
Figura 56: Fluxograma otimizado para o processo de purificação do biodiesel em escala de laboratório.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais ácidos graxos encontrados na natureza.....	20
Tabela 2: Composição química do óleo de palma	25
Tabela 3: Características físicas do óleo de palma.	25
Tabela 4: Especificação de óleos vegetais para produção de biodiesel.....	27
Tabela 5: Obrigatoriedade na utilização de biodiesel no Brasil	31
Tabela 6: Produtividade e rendimento de acordo com a região produtora	32
Tabela 7: Relação entre as técnicas de separação e propriedades dos componentes puros.....	42
Tabela 8: Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel	50
Tabela 9: Caracterização do óleo de palma bruto.....	73
Tabela 10: Dados obtidos após do processo de decantação a 50 °C.	75
Tabela 11: Processo de lavagem a 60, 90 e 120 minutos.	77
Tabela 12: Processo de lavagem a 50 °C com 10, 20 e 30% de água.	80
Tabela 13: Caracterização físico-química dos óleos obtidos após os processos de lavagem (experimentos 1 e 2).	83
Tabela 14: Dados obtidos após o processo de Separação por centrifugação.....	88
Tabela 15: Processo de lavagem por centrifugação.....	91
Tabela 16: Caracterização do óleo neutro submetido ao processo de centrifugação.	93
Tabela 17: Rendimentos dos processos envolvidos no pré-tratamento do óleo neutro.....	95
Tabela 18: Dados do processo de evaporação do etanol a 75°C.....	99
Tabela 19: Dados dos processos de evaporação do etanol a 213,3 mbar e 146,6 mbar.	101
Tabela 20: Rendimento e qualidade do etanol recuperado.....	103
Tabela 21: Dados do processo de separação por decantação a 50°C.....	105
Tabela 22: Rendimentos dos processos de decantação a 60, 120 e 180 minutos.	106
Tabela 23: Dados de processo de centrifugação (experimento 8).....	108
Tabela 24: Dados para os cálculos de rendimento dos processos de centrifugação.	108
Tabela 25: Processo de lavagem do biodiesel com 20% em massa de água (experimento 5).	111
Tabela 26: Processo de lavagem do biodiesel com 10% em massa de água (experimento 6).	111
Tabela 27: Dados de processo para a lavagem do biodiesel a 50°C.....	112
Tabela 28: Dados do processo de lavagem do biodiesel a 50°C.....	113

Tabela 29: Rendimentos da lavagem do biodiesel.	115
Tabela 30: Rendimento final do biodiesel produzido.....	117
Tabela 31: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.....	118
Tabela 32: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.....	120
Tabela 33: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.....	122
Tabela 34: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.....	123

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1.	A IMPORTÂNCIA DOS COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS	18
3.2.	ÓLEOS VEGETAIS	19
3.3.	ÓLEO DE PALMA	23
3.3.1.	Composição e características físicas do óleo de palma	24
3.4.	REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	25
3.4.1.	Processo de neutralização	27
3.5.	BIODIESEL	29
3.5.1.	Biodiesel no Brasil	30
3.5.2.	Matérias primas para produção de biodiesel	32
3.5.3.	Produção de biodiesel	33
3.5.3.1.	<i>Reação de transesterificação</i>	34
3.6.	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO.....	39
3.6.1.	Influência das propriedades na escolha das técnicas de separação	40
3.6.2.	Processos de separação envolvidos na produção de biodiesel	43
3.6.2.1.	<i>Decantação</i>	43
3.6.2.2.	<i>Centrifugação</i>	44
3.6.2.3.	<i>Evaporação</i>	44
3.6.2.4.	<i>Lavagem</i>	45
3.6.2.5.	<i>Desidratação</i>	48
3.7.	QUALIDADE E ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL.....	49

4.	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1.	MATÉRIA PRIMA	52
4.1.1.	Origem da matéria prima	52
4.1.2.	Reagentes químicos	52
4.2.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO.....	52
4.2.1.	Ponto de fusão	53
4.2.2.	Teor de água	53
4.2.3.	Índice de acidez	53
4.2.4.	Índice de saponificação	53
4.2.5.	Viscosidade cinemática	53
4.2.6.	Densidade	54
4.2.7.	Índice de refração	54
4.3.	PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO.....	55
4.3.1.	Procedimento experimental	55
4.3.2.	Índice de alcalinidade	59
4.3.3.	Processo de desidratação	60
4.3.4.	Rendimento do processo de pré-tratamento	60
4.3.4.1.	<i>Cálculo do rendimento dos processos de separação</i>	61
4.3.5.	Caracterização físico-química do óleo de palma neutralizado	61
4.3.5.1.	<i>Índice de acidez</i>	62
4.3.5.2.	<i>Viscosidade cinemática</i>	62
4.3.5.3.	<i>Densidade</i>	62
4.3.5.4.	<i>Índice de refração</i>	62
4.3.5.5.	<i>Índice de saponificação</i>	62
4.4.	PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA NEUTRALIZADO	62
4.4.1.	Investigação dos processos de separação na purificação do biodiesel	63
4.4.1.1.	<i>Processo de evaporação do álcool</i>	64
4.4.1.2.	<i>Processo de separação da glicerina por decantação</i>	65
4.4.1.3.	<i>Processo de separação da glicerina por centrifugação</i>	66
4.4.1.4.	<i>Processo de desidratação</i>	67

4.4.2. Rendimento do biodiesel produzido.....	68
4.4.2.1. <i>Cálculo do rendimento das etapas de separação.....</i>	68
4.4.3. Caracterização físico-química do biodiesel	69
4.4.3.1. <i>Índice de acidez.....</i>	69
4.4.3.2. <i>Viscosidade cinemática</i>	70
4.4.3.3. <i>Resíduo de carbono</i>	70
4.4.3.4. <i>Corrosividade ao cobre.....</i>	70
4.4.3.5. <i>Teores de glicerina livre, glicerina total, mono-, di- e triacil-glicerol.....</i>	70
4.4.3.6. <i>Estabilidade à oxidação (110 °C)</i>	71
4.4.3.7. <i>Densidade</i>	71
4.4.3.8. <i>Teor de éster</i>	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO	73
5.2. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO	74
5.2.1. Processo de separação da borra de neutralização	74
5.2.2. Separação borra de neutralização por decantação (experimentos 1 e 2)	75
5.2.3. Processo de lavagem do óleo neutro (experimentos 1)	76
5.2.4. Processo de lavagem do óleo neutro (experimentos 2)	79
5.2.5. Caracterização físico-química do óleo neutralizado (experimentos 1 e 2).	83
5.2.6. Separação da borra de neutralização por centrifugação (experimento 3)	88
5.2.7. Processo de lavagem do óleo neutro (Experimento 3).....	90
5.2.8. Caracterização físico-química do óleo neutro (experimento 3).....	92
5.2.9. Processos de desidratação	94
5.3. COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO INVESTIGADOS NO PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO BRUTO	94
5.3.1. Cálculos dos rendimentos.....	95
5.4. SUGESTÃO DE PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO BRUTO EM ESCALA DE LABORATÓRIO.....	96
5.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	97

5.6.	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	98
5.6.1.	Processos de evaporação do etanol.....	99
5.6.2.	Processo de decantação da glicerina	104
5.6.3.	Processo de centrifugação da mistura reacional (biodiesel+glicerina)	107
5.6.4.	Processo de lavagem do biodiesel	110
5.6.4.1.	<i>Rendimentos do biodiesel no processo de lavagem</i>	115
5.6.5.	Processo de desidratação do biodiesel.....	116
5.7.	RENDIMENTO DO BIODIESEL PRODUZIDO	117
5.8.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO APÓS OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	117
5.8.1.	Caracterização físico-química do biodiesel (experimento 4)	118
5.8.2.	Caracterização físico-química do biodiesel (experimentos 5 e 6).....	119
5.8.3.	Caracterização físico-química do biodiesel (experimentos 7).....	121
5.8.4.	Caracterização físico-química do biodiesel (experimento 8)	123
5.9.	SUGESTÃO DE PROCESSO PARA purificação DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO.....	124
6.	CONCLUSÃO.....	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
	ANEXO I: Balanços de massas dos experimentos 4, 5, 6, 7 e 8.....	141
	ANEXO II: Tabela de especificações para o biodiesel.....	142

1. INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial ocorrida no Século XIX, surgiu uma nova fase do desenvolvimento capitalista e de acordo com Morais e Borges (2010), multiplicou as oportunidades de investimento, emprego e renda devido à alteração nos modelos de produção e consumo da sociedade. Os autores citam que o elemento símbolo desta transformação irreversível foi o automóvel, bem como a utilização de uma série de produtos propiciada pela eletricidade e pelos avanços na indústria de bens de consumo.

O desenvolvimento da economia e o atual padrão de vida visado pela sociedade em geral, são processos que estão em constante busca pela disponibilidade e efetivo abastecimento energético a fim de suprir as atuais necessidades humanas (HINRICHS; KLEINBACH E REIS, 2010).

O crescimento na população mundial é acompanhado de um crescente aumento no consumo per capita de energia. Para suprir a demanda crescente, a humanidade tem utilizado diferentes fontes de energia com importâncias relativamente diferentes entre países industrializados e em desenvolvimento. Em 1988, por exemplo, 37% da energia consumida em países industrializados eram provenientes do petróleo, 25% do gás, 19% do carvão, 9% da energia nuclear e somente 10% de fontes renováveis como a hídrica e biomassa. Em contraste, em países em desenvolvimento, embora o petróleo seja responsável por 33% das fontes de energia, as renováveis como biomassa (22%) e hídrica (7%), respondem por 29% de suas fontes de energia (GOLDEMBERG e VILLANUEVA, 2003).

No entanto, a probabilidade de escassez dos combustíveis fósseis aliada ao desequilíbrio ambiental já apresentado obriga o desenvolvimento de novas políticas que alterem a matriz energética e possam solucionar muitos problemas ambientais, conforme cita Florez (2009).

O potencial do uso dos biocombustíveis vem se mostrando promissor no mundo inteiro, destacando-se como um mercado que cresce de forma acelerada devido a vários fatores como, a contribuição ao meio ambiente e por ser fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel.

A maior conscientização dos países na busca por combustíveis alternativos que minimizem a emissão de poluentes tem contribuído para que sejam desenvolvidos combustíveis a partir de biomassa renovável, fazendo com que a demanda por tecnologia nessa área cresça rapidamente (HAAS *et al*, 2001).

Segundo Brasil (2011) citado por Gabas *et al.* (2012), no âmbito das energias renováveis merece destaque o aumento significativo de biomassa para a produção e uso de biocombustíveis em diversos países. Dados publicados pela agência internacional de energia (IEA) indicam que a oferta de biocombustíveis no mundo triplicará até 2035, atingindo um valor equivalente a mais de 232,1 bilhões de litros por ano, sustentada por subsídios de 1,4 bilhões de dólares.

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do diesel mineral. (FERRARI *et al.*, 2005).

A utilização de óleos vegetais para fins carburentes é cogitada desde a invenção dos motores de ciclo diesel, pois as propriedades dos óleos vegetais são muito semelhantes às do óleo diesel. Tecnicamente os óleos vegetais podem ser utilizados como combustíveis na forma “in natura” ou modificados por processos físicos ou químicos.

Contudo, apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas como a carbonização na câmara de injeção, resistência a ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do Carter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triacilgliceróis, através das suas ligações duplas, que conduzem a formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade que é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transformados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

As características que melhor representam as vantagens dos biocombustíveis sobre os de origem fóssil dizem respeito à ausência de enxofre e de compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas (HC, CO e CO₂), baixa toxicidade, além de ser biodegradável (FERRARI *et al.*, 2005).

Dentre os biocombustíveis, os mais populares são os ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais, os quais formam o que se convencionou chamar de biodiesel, que apresenta características semelhantes às do diesel. Biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como a esterificação ou a transesterificação, sendo esta última a mais utilizada, e consiste basicamente numa reação

química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool, etanol ou metanol, na presença de um catalisador, formando como produtos os ésteres etílicos ou metílicos.

Para a obtenção do biodiesel, a preparação da matéria-prima é de grande importância, pois visa obter condições favoráveis para a efetivação da reação de transesterificação, a fim de se alcançar a máxima taxa de conversão. Em princípio, as matérias-primas devem ter o mínimo de acidez e umidade, sendo realizado um processo de neutralização, efetuando uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio seguido do processo de secagem (KNOTHE *et al.*, 2006). A especificidade do tratamento vai depender da natureza e das condições de cada produto.

O Brasil é protagonista mundial na produção e uso de biocombustíveis líquidos, com destaque para o etanol e o biodiesel. No caso do biodiesel, o Brasil tem uma experiência única em relação à inserção de uma política social de inclusão social de pequenos produtores em um programa energético em nível nacional. O Brasil conseguiu introduzir o biodiesel em sua matriz energética num prazo recorde, com qualidade, garantia de abastecimento e aval da indústria automobilística quanto à manutenção da garantia dos motores. O governo federal e a iniciativa privada investiram grande volume de recursos, principalmente a partir da implantação do programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB), em 2004. Em seis meses, a produção nacional de biodiesel ultrapassou a de países com programas estruturados há mais tempo e, atualmente, o Brasil já é um dos maiores produtores mundiais. A produção brasileira de biodiesel é de 2,4 bilhões de litros no atendimento a demanda obrigatória (lei 11.097/05) de 5% de adição de biodiesel a todo diesel comercializado (GABAS *et al.*, 2012).

Neste contexto, propõe-se um estudo comparativo das operações de separação térmicas e físicas, tais como: decantação, evaporação, centrifugação, desidratação e lavagem, envolvidas no processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq) e na purificação do biodiesel produzido, a fim de se obter um biodiesel de alta qualidade, com processo eficiente, economicamente viável e dentro dos padrões especificados pela ANP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo comparativo a fim de otimizar os processos de separação envolvidos na produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, *jacq*), em escala de laboratório.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a aplicabilidade de processos físicos na separação da borra remanescente da neutralização do óleo de palma bruto;
- Quantificar o número de lavagens necessárias para a extração da borra resultante da neutralização do óleo;
- Comprovar a eficiência dos processos de separação, através do rendimento e caracterização físico-química do óleo neutralizado;
- Investigar a influência das variáveis tempo e temperatura em função do índice de alcalinidade da água de lavagem no óleo neutralizado;
- Investigar operações de separação para a purificação do biodiesel, após a reação de transesterificação, analisando os processos de evaporação do álcool em excesso, de decantação e centrifugação da glicerina;
- Determinar número de lavagens necessário para a separação do glicerol remanescente na fase éster. Avaliando a influência das variáveis de processo: tempo e temperatura através do índice da alcalinidade água de lavagem de cada processo;
- Investigar o processo de desidratação do óleo neutralizado e do biodiesel produzido;
- Comprovar a eficiência dos processos de separação, através do rendimento e caracterização físico-química do biodiesel produzido; e
- Avaliação da qualidade do biocombustível produzido e comparar com os padrões especificados pela ANP.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A IMPORTÂNCIA DOS COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível líquido em motores de combustão interna data de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em sua invenção (SHAY, 1993). Porém, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade, o petróleo tornou-se a fonte de energia dominante e o diesel de petróleo o combustível primário para motores de combustão interna (POUSA *et al.*, 2007).

Situações emergenciais como a 1ª e 2ª guerras mundiais e a crise de energia de 1970 (RANESES *et al.*, 1999), somadas à preocupação com o declínio dos recursos mundiais não-renováveis, e à consciência ambiental, promoveram um novo entusiasmo na busca por fontes de combustíveis renováveis (HILL, 2000; RANESES *et al.*, 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

Para superar o desafio de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável causando o menor impacto possível ao meio ambiente, tornou-se necessário buscar alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. O limite ao uso do petróleo não vai se dar pelo esgotamento da fonte, mas pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos da sua combustão. Considerando os impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis, sendo o mais complexo deles o aquecimento global produzido pela intensificação do efeito estufa, provocado pelas emissões de CO₂. Cabe ressaltar a necessidade da formulação de uma política energética para o setor de transporte que promova sua maior eficiência e reduza a dependência do petróleo e das emissões de poluentes atmosféricos. É, portanto, de extrema relevância diversificar a matriz energética para o mundo (GIBBS, 2006).

Esforços contínuos em busca de soluções para os problemas da segurança no suprimento de energia e dos impactos ambientais causados pelo setor de transportes levaram, através de atividades de pesquisa intensiva, ao desenvolvimento dos chamados combustíveis alternativos. Biocombustíveis líquidos, produzidos a partir da biomassa, podem ser utilizados como combustíveis numa ampla variedade de veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (KONDILI & KALDELLIS, 2007).

Estudos apontam que, a utilização da biomassa para fins energéticos, vem tendo uma participação crescente perante matriz energética mundial, levando a estimativa de que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível (FISCHER, 2001).

3.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres resultantes da condensação de uma molécula de glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), com três moléculas de ácidos graxos (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). São constituídos de ácidos graxos de cadeias curtas ou longas, cujo grau de saturação ou insaturação, é função da origem e tipo de semente (SONNTAG, 1979).

Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos apresentam cadeias de 16 e 18 átomos de carbono. Essas cadeias podem ser saturadas (sem duplas ligações) ou insaturadas (com duplas ligações), tendo como principais constituintes os ácidos palmítico (1), esteárico (2), oléico (3) e linoléico (4), Figura 1 (VIANI e BRAZ FILHO, 1996). A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais.

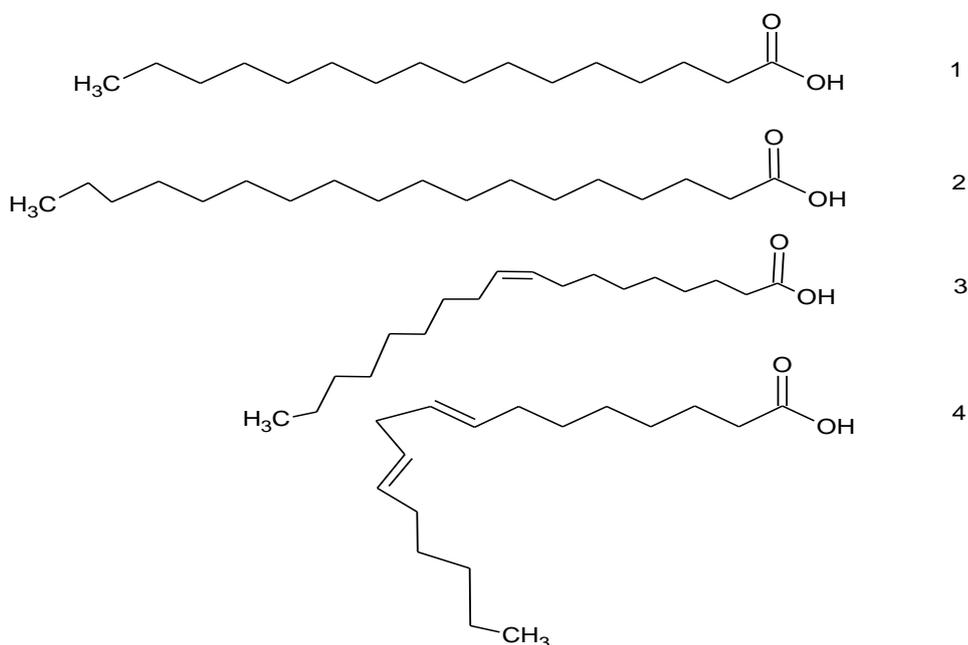


Figura 1: Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oléico (18:1) (3) e linoléico (18:2) (4).

Fonte: www.portalsaofrancisco.com.br

Tabela 1: Principais ácidos graxos encontrados na natureza.

Símbolo Numérico	Fórmula molecular	Nome Usual	Ponto de Fusão (°C)
C4 : 0	C ₄ H ₈ O ₂	Butírico	-5.3
C6 : 0	C ₆ H ₁₂ O ₂	Capróico	-3.2
C8 : 0	C ₈ H ₁₆ O ₂	Caprílico	16.5
C10 : 0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Cáprico	31.6
C12 : 0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Láurico	44.8
C14 : 0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Mirístico	54.4
C16 : 0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Palmítico	62.9
C18 : 0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Estearico	70.1
C16 : 1 (9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Palmitoleico	0,5
C18 : 1 (9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oléico	16,0
C18 : 2 (9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoleico	-5,00
C18 : 3 (9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico	-17,0

Fonte: Adaptado MORETTO & FETT, 1998.

É importante salientar que os triglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes (MORETTO E FETT, 1998) (Figura 2). A relação entre essas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidos.

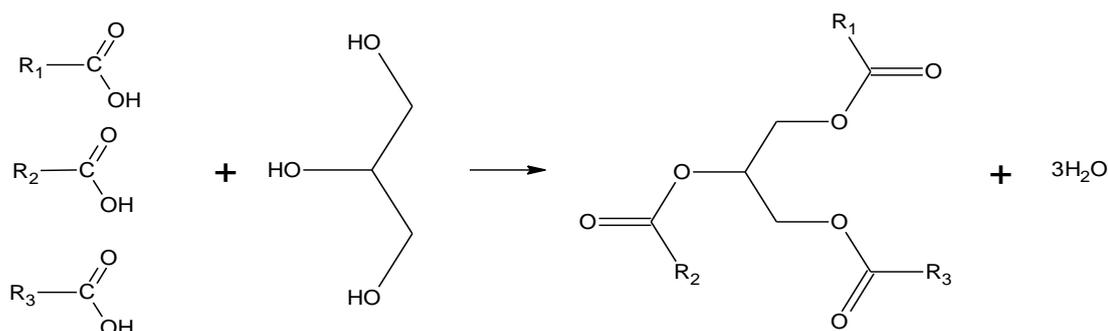


Figura 2: Formação de um triacilglicerídeo a partir de ácidos carboxílicos e glicerol.

Fonte: MORETTO E FETT, 1998.

Os óleos e gorduras são diferenciados pelo estado físico, em relação à temperatura ambiente. Os triglicerídeos líquidos a temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o

seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos a temperatura ambiente são referidos como gorduras e nessas há predominância de ácidos graxos saturados

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis.

Fosfolipídios (fosfatídeos) de muitos tipos compõem de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais crus (Figura 3). Estes compostos são removidos durante o processo de refino e recuperados como um subproduto, conhecido como lecitina — uma mistura de fosfolipídios e triacilglicerídeos com propriedades tensoativas interessantes.

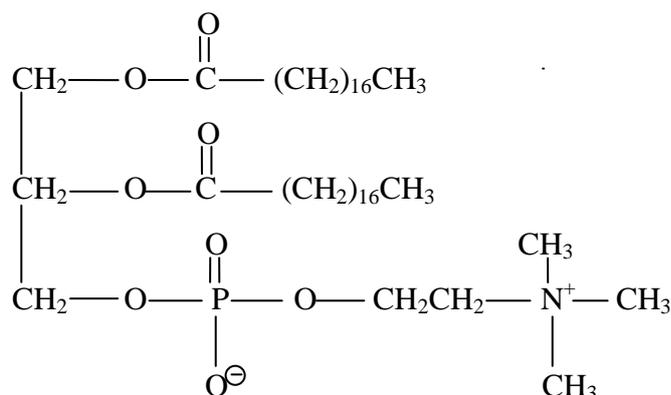


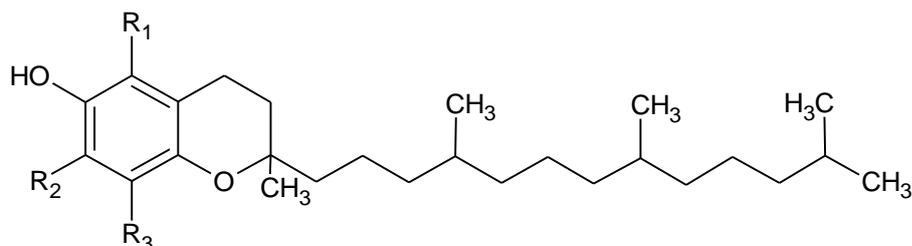
Figura 3: Fosfotidilcolina (lecitina).

Fonte: O autor, 2013.

Os esteróis, principais constituintes da fase insaponificável, são substâncias orgânicas encontradas abundantemente na natureza, usualmente em gorduras de origem animal e em óleos vegetais (OLIVEIRA e BUENO 1996; LERCKER & RODRIGEUZ, 2000).

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (JORGE E GONÇALVES, 1998).

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: a, b, g, d (Figura 4). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia (RAMALHO E JORGE, 2006).



β – tocoferol: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

α – tocoferol: $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = H$

γ – tocoferol: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$

δ – tocoferol: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$

Figura 4: Molécula dos tocoferóis.

Fonte: O autor, 2013.

Muitas pesquisas têm sido realizadas nos últimos 40 anos sobre o efeito de tocoferóis durante a auto-oxidação de óleos (WARNER *et al.*, 2003). Yoshida *et al.* (1991) afirmaram que a potência biológica dos tocoferóis como vitamina E decresce conforme a seqüência a, b, g, d e segundo Jorge e Gonçalves (1998), sua atividade como antioxidante aumenta nessa mesma seqüência. Por outro lado, Lea e Ward citados por Warner *et al.* (2003) sugerem que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis depende de vários parâmetros, incluindo temperatura, composição e forma da gordura (líquida, emulsão) e concentração de tocoferóis.

Com relação à temperatura, pesquisas revelam que essa variável pode ter um efeito significativo no resultado de estudos de oxidação usando esses compostos. Segundo Gottstein e Grosch (1990), a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis é $d > g > b > a$ em gordura de porco acima de 60 °C, mas essa ordem é alterada para $a > g > b > d$ entre 20 e 40 °C. Verifica-se também, que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis em diferentes gorduras armazenadas a 37 °C é $g = d > a$, o que mostra o efeito do tipo de substrato (WARNER *et al.*, 2003).

Neste contexto as características físicas e químicas de um óleo dependem do grau de insaturação, das formas isoméricas, do comprimento das cadeias hidrocarbonadas e da configuração molecular dos acilgliceróis.

3.3. ÓLEO DE PALMA

Para o desenvolvimento do presente trabalho optou-se pela utilização do óleo de palma (Figura 5), pois o biodiesel originário de palmáceas apresenta uma qualidade superior aos das demais oleaginosas, devido ao maior teor de ácidos graxos de baixa massa molecular e com alto nível de saturação (MACEDO; MACEDO, 2004). Além disso, é proveniente de uma cultura de colheita durante o ano todo, sem entressafras. A cultura é de ciclo de vida longa (25 a 30 anos) e para a variedade *tenera* é de alta produtividade, 25 t de cachos de frutos por hectare ano, equivalendo à cerca de 4 a 6 t/óleo.ha/ano. Essa eficiência de extração de óleo é cerca de dez vezes superior a obtida da soja, o dobro do coco, quatro vezes maior que o produzido pela cultura do amendoim. Mesmo a palma sendo caracterizada pela sua produtividade superior a outras oleaginosas ainda é pouco explorada no país, devido ao fato de necessitar de investimentos por vários anos, com retorno em longo prazo, já que a palmeira inicia sua produção somente quatro anos após seu plantio e a produtividade plena, só acontece após oito anos (TORRES, 2000).

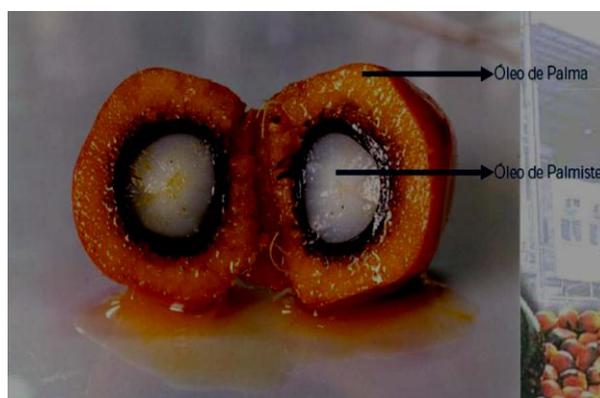


Figura 5: Fruto do dendê.
Fonte: INNOCENTINI, 2007.

O óleo de palma ocupa hoje o 2º lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos, devendo ultrapassar a soja já no início de próximo século. Graças ao seu baixo custo de produção, boa qualidade e ampla utilização, o óleo de palma é um dos mais requeridos como matéria-prima para diferentes segmentos nas indústrias oleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos.

Os maiores plantios de óleo de palma estão localizados no sudeste asiático (Malásia, Indonésia, Tailândia e Papua Nova Guiné), oeste da África (Nigéria e Costa do Marfim) e

América do Sul (Colômbia, Equador e Brasil). A Malásia concentra 46% da produção de óleo de palma (3,4 milhões de hectares plantados), seguido da Indonésia, com pouco mais de 39% (3,3 milhões de hectares). No total, estima-se que a área mundial cultivada com dendê seja de pouco menos de nove milhões de hectares, ou 10% da área total ocupada com o plantio de soja (SANTOS, 2008).

O Brasil é o país que apresenta a maior disponibilidade de área adequada à cultura e capaz de assegurar o crescimento da participação do óleo de palma no mercado mundial. A cultura de palma brasileira, com uma área plantada de cerca de 50.000 ha, apresentou, em 1998, uma produção de aproximadamente 70.000 toneladas de óleo, para uma demanda potencial do mercado nacional de cerca de 300.000 toneladas neste ano (LHAMAS, 2008). Contudo ainda tem pequena participação no mercado mundial de óleo de palma. De acordo com LOFRANO (2008), “além de pequena e insuficiente para o consumo, a produção nacional de óleo de palma cresce a um ritmo mais lento do que a média mundial (cerca de 8% ao ano)”. A produção nacional do óleo em 2007 atingiu 160.200 toneladas, mantendo o nível de produção do ano anterior (AGRIANUAL, 2008).

O Estado do Pará destaca-se como maior produtor nacional, concentrando quase 90% das áreas plantadas no Brasil (67.453 hectares). Aproximadamente 75% deste total são produzidos pelo Grupo AGROPALMA que possui 39.543 hectares plantados no estado do Pará. O Grupo é, atualmente, líder na produção e extração destes produtos na América Latina, dominando toda a cadeia de produção (SANTOS, 2008).

3.3.1. Composição e características físicas do óleo de palma

A composição química deste óleo é importante, pois dos ácidos graxos que o formam são determinadas às propriedades físicas essenciais, como viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica e índice de cetano, permitindo prever o comportamento, a susceptibilidade à decomposição e o melhor método de manuseio (SUNDRAM, 2001). A composição e algumas propriedades físicas do óleo de palma estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2: Composição química do óleo de palma.

Ácidos graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
Ácido Láurico	C12:0	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	0,5 - 2,0
Ácido Palmítico	C16:0	35,0 - 47,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,6
Ácido Esteárico	C18:0	3,5 - 6,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	36,0 - 47,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	6,5 - 15,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,5

Valores de Referência: RDC No482, de 23/09/1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Tabela 3: Características físicas do óleo de palma.

Propriedades	Valores
Peso Específico a 15°C	0.920 a 0.945
Viscosidade (37,8 °C)	36,8
Ponto de Fusão	27°C a 45°C
Índice de Iodo	44 a 54
Índice de Saponificação	196 a 210
Índice de Refração a 40°C	1,43 a 1,46
Fusão de Ácidos Gordos	46 a 48°C
Acidez (em ácido oleico)	5 %

Fonte: O'BRIEN, 2003; COSTA NETO, 2002.

3.4. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O processo convencional e contínuo de refino de óleos vegetais divide-se em diversas etapas que variam conforme o tipo de óleo, a variedade da oleaginosa, a qualidade do óleo bruto e a aplicação que se deseja dar ao produto final, pois dependendo do produto, pode não ser necessário o refino do óleo. Os fatores relevantes para a definição pelo refino são as características finais do produto, a aplicação do produto e a real necessidade de uma clarificação ou algum procedimento mais refinado (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

Normalmente os tratamentos a que são submetidos os óleos e gorduras são: degomagem, neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização.

O termo "refino" refere-se a qualquer tratamento de purificação destinado a remover ácidos graxos livres, fosfatídeos e outras impurezas grosseiras. No entanto, de acordo com Ishikawa (1982), no caso de transformação de óleo vegetal para fins combustíveis, o refino pode ser interrompido após a neutralização, ou seja, após a degomagem e a eliminação de acidez livre e secagem o óleo se presta para qualquer transformação. Desta forma, as operações de clarificação e desodorização podem ser dispensadas para um óleo vegetal destinado à produção de biodiesel.

As características dos óleos vegetais que mais influenciam no processo de obtenção do biodiesel, são a acidez e a umidade. Outra característica a ser ressaltada é o índice de saturação da cadeia de ácidos graxos, quanto mais saturado o óleo, mais estável o biodiesel final. Em princípio, é necessário que esta matéria prima esteja em condições favoráveis para sua posterior transformação em biocombustível, ou seja, que tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação (Figura 6) (ARAÚJO, 2006).

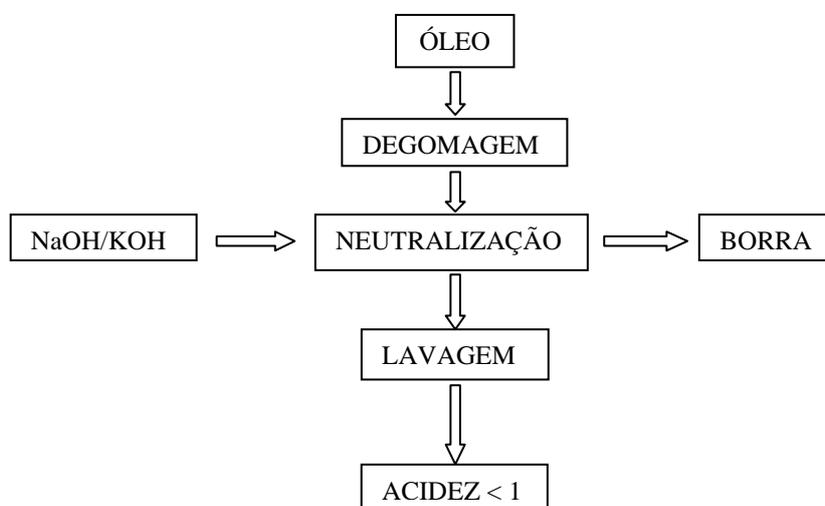


Figura 6: Fluxograma de refino de óleos vegetais para fins combustíveis.

Fonte: GONZALEZ, *et al.*, 2008.

Del Vecchio (2006) apresenta na Tabela 4 algumas especificações para óleos vegetais de modo a se obter um melhor rendimento na obtenção de biodiesel.

Tabela 4: Especificação de óleos vegetais para produção de biodiesel.

Especificação	Unidade	Limite
Ácido Graxo Livre	%	0,1
Umidade	%	0,1
Impurezas	%	0,1
Fósforo	ppm	20 máx
Insaponificáveis	%	1 máx
Ceras	ppm	1000 máx

Fonte: DEL VECCHIO, 2006.

3.4.1. Processo de neutralização

Geralmente, há uma correlação direta entre a qualidade do lipídeo, medido como o inverso de seu teor em ácidos graxos livres e o custo do processo. Assim, existem diretrizes econômicas que justificam a escolha de matérias graxas ricas em ácidos graxos livres. No entanto a conversão destes materiais em biodiesel é mais difícil do que o caso em que materiais de baixo teor de ácidos graxos livres são utilizados. Para lipídeos com teor de ácidos graxos livres entre 0,5 e 4%, a perda de catalisador que acompanha a saponificação durante a transesterificação alcalina é suficiente para comprometer a eficiência do processo, desde que não compensada pela adição de uma quantidade maior de catalisador no início da reação. A estratégia nestes casos é a de conduzir um pré-tratamento alcalino para precipitar os ácidos graxos livres na forma de sabões, antes mesmo do início da transesterificação. Os lipídeos livres de ácidos graxos livres são então submetidos à transesterificação alcalina, da mesma forma como são as matérias-primas de baixa acidez (KNOTHE *et al.*, 2006; KEMP, 2006; GERPEN *et al.*, 2004).

O processo de neutralização (Figura 7) de óleos vegetais consiste em promover o contato entre o óleo e uma solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, com o intuito de eliminar do óleo os ácidos graxos livres e outras impurezas (proteínas, ácidos oxidados, produtos da decomposição de glicerídeos). A neutralização ocorre na interface do óleo e solução alcalina, sendo essas fases intersolúveis, exigindo uma dispersão da solução alcalina em óleo (MORETTO E FETT, 1998). É óbvio que quanto melhor for o contato, tanto menor será o tempo necessário para obtenção de um óleo neutro. A concentração alcalina, o tempo de mistura e a temperatura variam de acordo com o processo adotado (GAUTO E ROSA, 2011).

A quantidade de soda cáustica a ser utilizada na neutralização deve ser igual à necessária para neutralizar a quantidade de ácidos graxos livres expressos como ácido oléico, mais um excesso de 0,2% a 0,5% sobre o peso total do óleo, a depender da percentagem de ácidos graxos livres presentes no óleo. Em óleos com percentual inferior a 4% (expressos como ácido oléico), pode ser usado um excesso de 0,2% de NaOH (ou um pouco mais). Para acidez superior a 6%, o excesso de NaOH fica em torno de 0,5% sobre o peso do óleo (GAUTO E ROSA, 2011).

Na neutralização dos óleos com NaOH, verificam-se perdas regulares de óleo pela saponificação e também devido a oclusão de óleo neutro no sabão formado. Portanto, as perdas em massa de óleo na etapa de neutralização são devido aos ácidos graxos livres e combinados, que saem na forma de sabão, mais o óleo neutro ocluído no sabão. Normalmente, o sabão gerado é utilizado na fabricação de sabões comerciais ou então na produção de ácidos graxos, mediante reação com ácido sulfúrico (GAUTO E ROSA, 2011). Existem métodos laboratoriais para estimar as perdas de refinação, como, por exemplo, os métodos da AOCS (American Oil Chemistry Society) e ABNT.

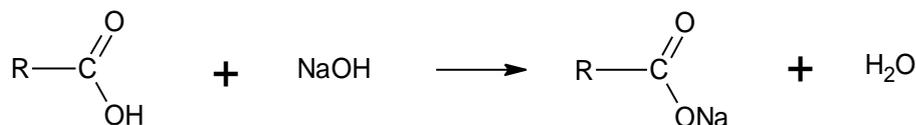


Figura 7: Reação de neutralização.

Fonte: O autor, 2013.

A saponificação (Figura 8) é uma reação indesejável, pois é uma das causas de perdas no processo de neutralização. Porém, segundo Mota (2009), o uso do carbonato de sódio reduz a saponificação do óleo neutro ao mínimo, assim como elimina também os fosfatídeos, pigmentos e outras impurezas.

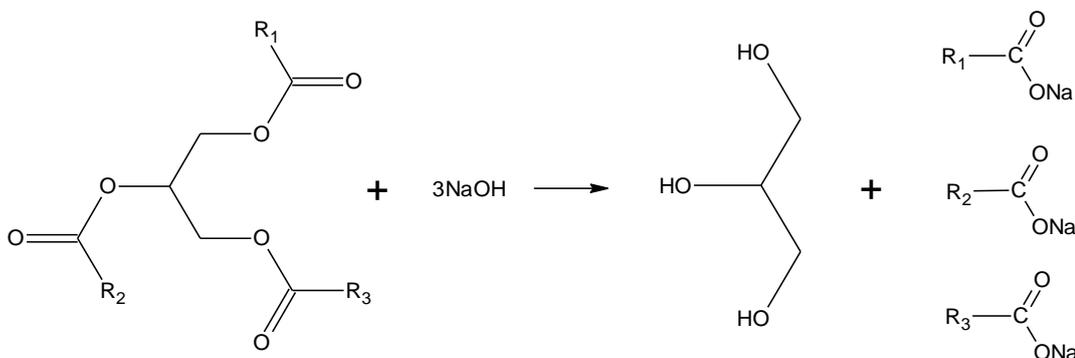


Figura 8: Reação de saponificação.

Fonte: Abreu, 2013.

3.5. BIODIESEL

Segundo Walton (1938) citado por Knothe *et al.* (2006), recomendou que para se obter o maior valor combustível de óleos vegetais, será academicamente necessário quebrar suas ligações éster-glicerídicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Não há registros que experimentos práticos tenham sido realizados neste sentido, os problemas serão mais graves com o uso de ácidos graxos em comparação com o emprego de óleos derivados diretamente da unidade de esmagamento. É óbvio que os glicerídeos não apresentam qualquer valor combustível e mesmo assim, se utilizados, provavelmente causarão um aumento nas emissões de carbono em comparação ao gasóleo.

As afirmações de Walton foram indicativas daquilo que hoje se denomina “biodiesel”, dada a sua recomendação de que o glicerol deveria ser eliminado do combustível, muito embora nenhuma menção tenha sido dada aos ésteres. Paralelamente a estes fatos, trabalhos admiráveis realizados na Bélgica, merecem reconhecimento muito maior do que aquele que tem recebido na literatura internacional. Aparentemente, a patente belga 422.877, concedida ao pesquisador G. Chavanne em 1937 (Universidade de Bruxelas, Bélgica) representa o primeiro relato de que hoje é conhecido com biodiesel. Ele descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma como combustível análogo do petrodiesel. Estes ésteres foram obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido (a catálise alcalina é mais comum atualmente), sendo publicados maiores detalhes sobre o desenvolvimento desta pesquisa posteriormente (CHAVANNE, 1943).

O óleo vegetal sempre foi considerado como uma opção para a substituição do diesel combustível, visto que seu poder calorífico é similar. Entretanto, como mencionado anteriormente, óleos vegetais não modificados utilizados em motores de compressão interna causam problemas sérios. A alta viscosidade, composição ácida e os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, assim como a formação de goma devido à oxidação e polimerização durante armazenamento e combustão, depósitos de carbono no motor e nos injetores e problemas com lubrificante são algumas das dificuldades mais comuns (MOTA, 2009).

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias primas vegetal ou animal. As matérias primas de vegetal são derivadas de óleos vegetais, tais como a mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidos do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias primas os óleos utilizados em fritura (cocção) (GAUTO, 2011).

Tecnicamente o biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido através da reação de triacilgliceróis com álcool de cadeia curta (geralmente etanol ou metanol), em presença de um catalisador básico, ácido ou enzimático (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; RAMOS *et al.*, 2003). Embora esse conceito tenha sido amplamente difundido desde os primeiros trabalhos relacionados com tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que venha promover a substituição do diesel de petróleo na matriz energética mundial, incluindo: (i) óleos vegetais refinados (puros ou mistura); (ii) bioóleos produzidos por pirólise; (iii) microemulsões (MA; HANNA, 1999; RAMOS *et al.*, 2003).

O biodiesel pode ser utilizado como combustível puro, na forma de mistura, como complemento ao diesel extraído de petróleo, ou em baixas proporções como aditivo. Uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel. Enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural ou biogás, requer adaptação dos motores, a combustão de biodiesel pode dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender a frota movida a diesel (RAMOS *et al.*, 2003; PINTO *et al.*, 2005). Portanto o biodiesel é um combustível renovável sendo uma alternativa aos combustíveis tradicionais, obtidos a partir do petróleo. Sua utilização traz uma série de vantagens econômicas, ambientais, e sociais.

Para efeitos desta dissertação o termo biodiesel será empregado para designar o produto da transesterificação de óleos vegetais de acordo com parâmetros estabelecidos pela resolução número 4 de 2010 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), que estabelece especificações para o biodiesel puro (B100) e as metodologias para sua caracterização.

3.5.1. Biodiesel no Brasil

A trajetória do biodiesel no Brasil começou a ser construída com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 1920, e ganhou destaque com a criação do pró-óleo- Plano de Produção de Óleos vegetais para fins energéticos, que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo. Em 1980 passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30% do diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Nesta mesma época, a estabilização dos preços do petróleo e a entrada do Proálcool, juntamente com o alto custo da produção de oleaginosas,

determinaram a desaceleração do programa (GAUTO E ROSA, 2011). Mesmo assim, o Brasil conquistou presença marcante no mercado mundial. Suas vantagens comparativas são significativas ante os demais países. Um amplo território com clima tropical e subtropical favoráveis ao cultivo de grandes variedades de matérias primas potenciais para a produção de biodiesel. No país, são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

Na região Norte a inserção do biodiesel na matriz energética estadual ocorreu com a implantação do PARÁBIODIESEL (Programa Paraense de Incentivo à Produção de Biodiesel), lançado em junho de 2004, pela Secretaria Executiva de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente (SECTAM), cujo objetivo é gerar grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de emprego por capital investido, buscando-se a valorização do campo e a melhoria nas condições de vida do trabalhador rural, além de aumentar a demanda por mão-de-obra qualificada para o processamento e, em muitos casos, beneficiamento dos óleos vegetais.

No Pará existem diversas ilhas de produção de matérias-primas oleaginosas para produção do biodiesel, destacando-se o óleo de palma que está entre as principais. O estado é o maior produtor de dendê do Brasil, além de possuir de quatro a cinco milhões de hectares aptos para o cultivo, sendo que em todo país cerca de 70 milhões de hectares estão adequados para essa cultura, onde os maiores percentuais estão concentrados nos estados do Amazonas e no Pará e em concentrações menores nos estados do Amapá, Rondônia e Roraima (EMBRAPA, 2000).

Em 2005, a Lei nº 11.097 introduziu definitivamente o biodiesel na matriz energética brasileira. Um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de biodiesel ao diesel mineral (Tabela 5), também foram criados para regularizar a produção de biocombustíveis.

Tabela 5: Obrigatoriedade na utilização de biodiesel no Brasil.

Ano	Percentual de biocombustível no diesel	Estimativa de produção
2008-2012	2% obrigatório	1 bilhão de litros/ano
2013 em diante	5% obrigatório	2,4 bilhões de litros/ano

Fonte: GAUTO E ROSA, 2011.

Neste contexto o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (VIDAL, 2000).

3.5.2. Matérias primas para produção de biodiesel

Para a produção de biodiesel são necessários um óleo ou gordura vegetal, um álcool de cadeia curta (metílico ou etílico) e um catalisador. Dentre as principais oleaginosas utilizadas, destacam-se algodão, amendoim, palma, girassol, mamona, pinhão manso e soja. São também consideradas matérias primas para biocombustíveis os óleos de descarte, gorduras animais e os óleos já utilizados em frituras de alimentos. A produtividade de óleo obtida a partir dessas oleaginosas pode ser observada na Tabela 6.

No Brasil a produção de biodiesel deve estar de acordo com a disponibilidade de cada região do país e a viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como o teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade (relacionada ao ciclo de vida da planta), e distribuição territorial de acordo com as condições edafoclimáticas (RAMOS, 2003).

Tabela 6: Produtividade e rendimento de acordo com a região produtora.

Espécie	Produtividade (ton/ha)	(%) Em óleo	Ciclo de vida	Regiões produtora	Rendimento (ton. Óleo/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	0,6 a 0,8
Palma	15 a 25	20	Perene	BA e PA	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	0,5 a 0,9
Pinhão manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste	1 a 6
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO MS, MG e SP	0,2 a 0,4

Fonte: GAUTO E ROSA, 2011.

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode (ou

deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (PIYAPORN; JEYASHOKE; KANIT, 1996; RAMOS *et al.*, 2003).

Quanto ao álcool utilizado, os alcoóis simples, de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, são os mais adequados. O metanol e o etanol são os mais freqüentemente utilizados por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade) (COSTA NETO *et al.*, 2000).

A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada. Ressalta-se, no entanto, que o metanol tem uma toxicidade muito elevada à saúde humana, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. Por outro lado, o etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis. Destaca-se ainda que o Brasil produziu anualmente cerca de 17 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano (VEIGA FILHO, 2007).

3.5.3. Produção de biodiesel

Os problemas críticos da utilização dos óleos vegetais in natura estão diretamente relacionados com a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado. Alguns processos são investigados com intuito de resolver esses problemas, entre eles: o craqueamento (conversão química causada pela energia térmica em presença de nitrogênio), a diluição dos óleos em diesel fóssil, a microemulsificação e a transesterificação (formação de ésteres mono-alcilícos, a partir de óleos e alcoóis) (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

Os processos de produção atuais estão concentrados fortemente na reação de transesterificação, que é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (URIOSTE, 2004). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.

Os ésteres graxos produzidos através de transesterificação são os insumos básicos para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado. Os ésteres

monoalquílicos podem ser utilizados na produção de lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos (ARCOS *et al.*, 1998).

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel (PARENTE, 2003).

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão, podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (MITTELBAACH *et al.*, 1985). Sabões e ácidos graxos livres também causam deteriorização de certos componentes do motor e a umidade interfere na acidez dos ésteres por motivar sua hidrólise em condições não ideais de estocagem. Portanto, é de suma importância o emprego de operações eficientes de separação no produto obtido, a fim de garantir a remoção total dos contaminantes, já que um alto padrão é exigido pelos órgãos reguladores para o seu uso no setor automotivo.

3.5.3.1. Reação de transesterificação

Dentre todas essas alternativas para produção de biodiesel, a transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois esse processo é relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito semelhantes às do óleo diesel (FREEDMAN *et al.*, 1985; VARGAS *et al.*, 1998). A transesterificação tem sido largamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (URIOSTE, 2004).

De modo geral, denomina-se transesterificação a reação em que ocorre a transposição de radicais alquílicos entre um triglicerídeo e um éster ou um ácido ou ainda, um álcool na presença de um catalisador (ácidos, básicos e enzimáticos). Neste último caso, a reação é denominada alcóolise, e é utilizada para produção de biodiesel, obtendo-se glicerol como subproduto (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Os alcoóis que podem ser utilizados são o metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol, principalmente pelo custo e suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) (MACEDO; MACEDO, 2004).

O processo global de síntese de biodiesel é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários (STREITWEISER *et al.*, 1992). A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, excesso de álcool geralmente de 6:1, é utilizado para aumentar o rendimento da conversão em ésteres monoalquílicos, bem como melhorar a eficiência da etapa de separação entre a glicerina e o biodiesel (MACEDO; MACEDO, 2004). A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos ou básicos.

A reação de transesterificação com álcool pode ser representada pela equação geral ilustrada na Figura 9, Para que ocorra a reação é importante monitorar as três etapas consecutivas e a reversibilidade da reação, como mostrado na Figura 10 (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Na primeira etapa ocorre a conversão do triglicerídeo para diglicerídeos, seguido pela conversão do diglicerídeos para monoglicerídeo, e do monoglicerídeo para glicerol, fornecendo uma molécula de éster de cada glicerídeo a cada etapa (FREEDMAN *et al.*, 1986; NOUREDDINI; ZHU, 1998). Além do tipo de catalisador e tipo de álcool, outros parâmetros de reação devem ser investigados na transesterificação, os quais incluem a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo vegetal empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (FREDMAN *et al.*, 1984).

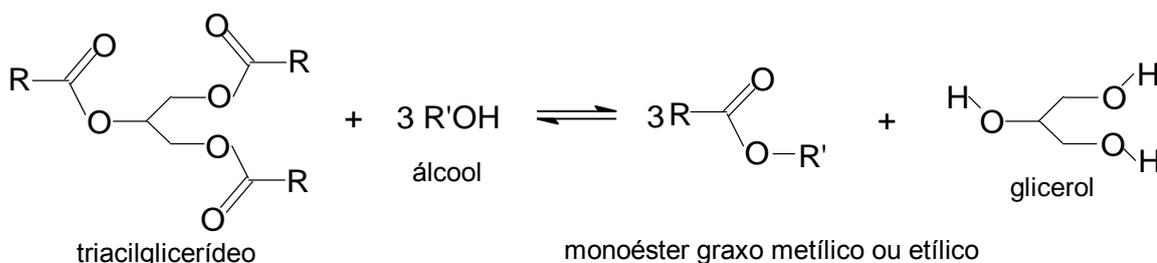


Figura 9: Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.

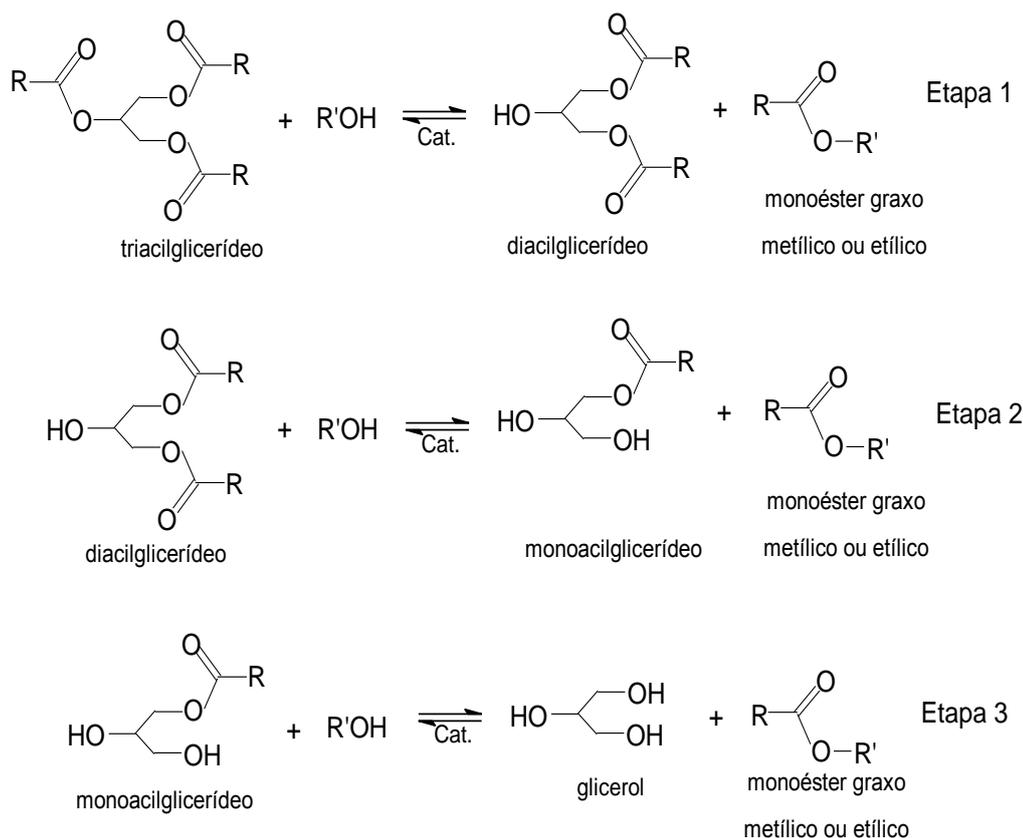


Figura 10: Três reações consecutivas e reversíveis.

Oliveira (2009) realizou estudos sobre a produção do biodiesel a partir do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), utilizando um catalisador heterogêneo. O biodiesel foi obtido pela transesterificação metílica do óleo de palma refinado, utilizando Hidrotalcita e Alumina básica comercial como catalisadores heterogêneos. Foram estudados a influência da temperatura, concentração de catalisador e razão molar metanol/óleo sobre os parâmetros cinéticos e a conversão. Os parâmetros das reações foram: as razões molares 12/1, 9/1 e 6/1, temperaturas de 220, 180 e 140 °C, e percentual de catalisador de 5, 3 e 2%. O melhor resultado indicou conversão de 91,14% para a razão molar metanol/óleo 12/1, temperatura de 220° C e percentual de catalisador igual 5%, utilizando-se Alumina básica comercial como catalisador e 90,45% para Hidrotalcita.

Lopes (2007) utilizou em seus experimentos, KOH como catalisador básico para a transesterificação da gordura de murumuru com etanol. Os parâmetros para a reação foram temperatura (50, 60 e 70 °C), relação molar óleo/álcool (1/4,5, 1/6,8 e 1/9) e quantidade de catalisador (0,5, 0,75 e 1,0%), com rendimentos de 80% para relação molar de 1/9 e menos de 20% para a relação de 1/4,5.

O fluxograma da Figura abaixo demonstra de forma simplificada o processo de produção de biodiesel por transesterificação, partindo de uma matéria prima graxa qualquer.

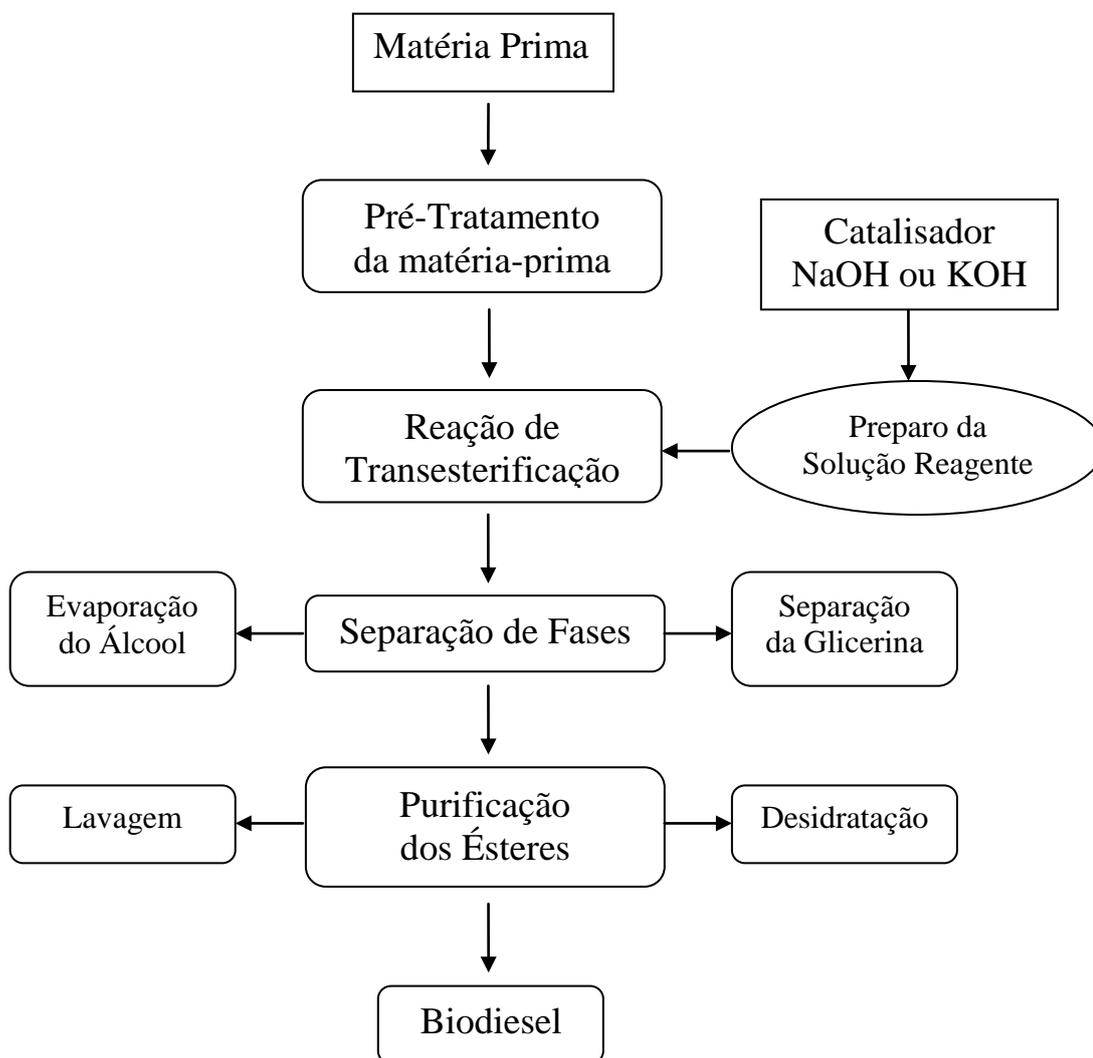


Figura 11: Fluxograma do processo de produção de biodiesel.

Fonte: O autor, 2013.

Contudo o fluxograma proposto por Castro (2013) (Figura 12) mostra um processo otimizado de produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto em escala de laboratório, o qual mencionou as variáveis operacionais de separação empregadas no pré-tratamento do óleo vegetal e na purificação do biodiesel.

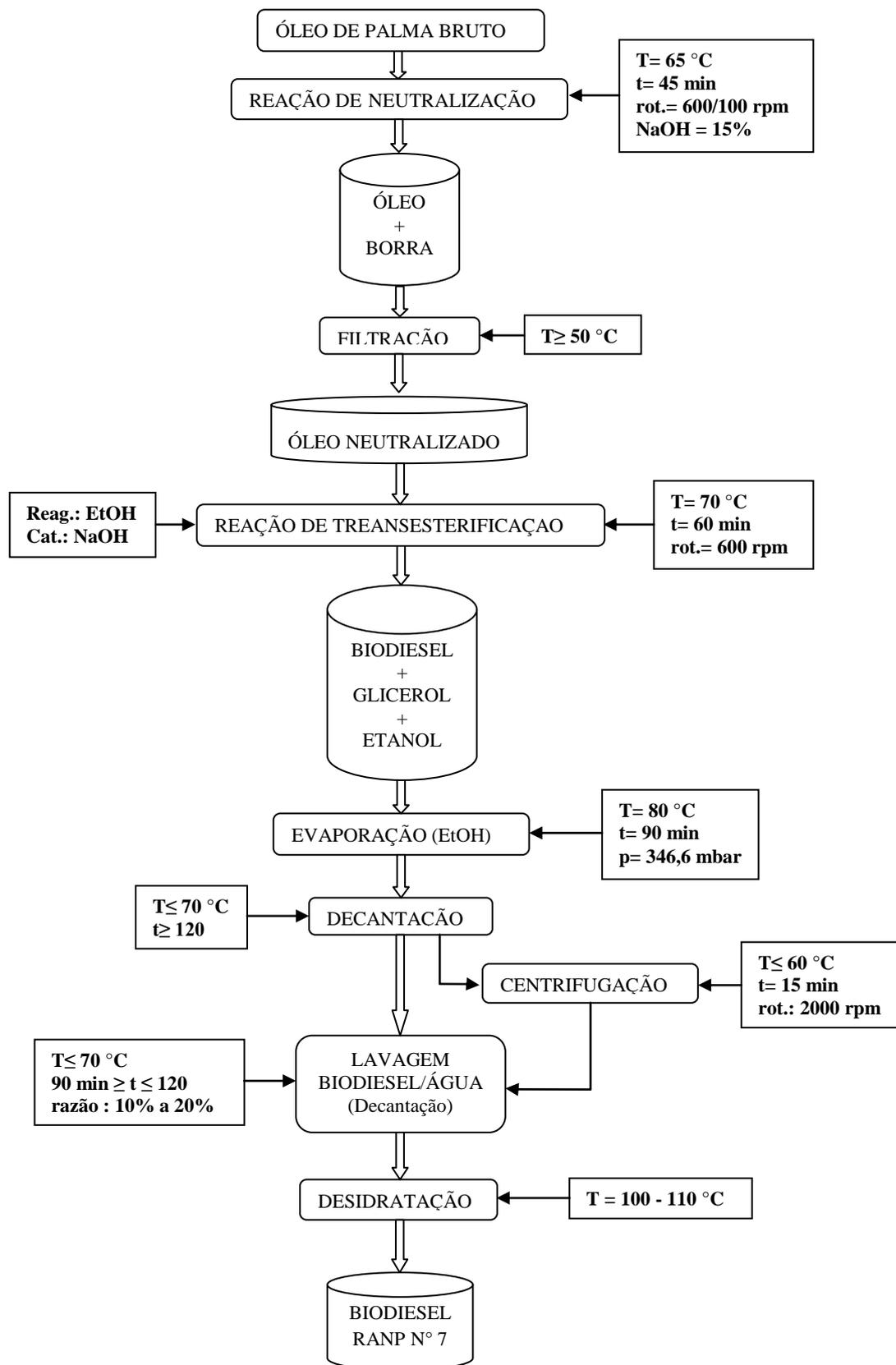


Figura 12: Fluxograma otimizado de produção de biodiesel a partir do óleo de palma bruto em escala de laboratório.

Fonte: Castro, 2013.

3.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Na atualidade, embora se disponha de uma série de técnicas analíticas que propiciem cada vez mais a obtenção de melhor seletividade e sensibilidade, a realização de algumas operações preliminares à quantificação das espécies de interesse nas diferentes matrizes, como separação e concentração, ainda se constitui na etapa limitante das determinações. Dentro deste contexto, os sistemas de Análise em Fluxo (AF) têm, a cada dia, ganho interesse em vista, principalmente, da sua versatilidade. Eles são capazes de substituir com vantagens os processos manuais de separação, reduzindo custos, tempo de análise e manipulação de amostras, levando a um menor risco de contaminação e perdas. Além disto, o uso de menor quantidade de solventes orgânicos no laboratório se torna cada vez mais uma necessidade em vista da rigidez atual das leis de proteção ambiental.

Quando o engenheiro enfrenta o problema de separar certos componentes contidos em uma mistura homogênea, utiliza as diferenças de propriedades dos constituintes da mistura para conseguir seu objetivo. Examina as diversas propriedades físicas e químicas dos constituintes da mistura para determinar qual delas oferece a maior diferença entre os componentes, pois uma diferença maior possibilitará, em geral, uma separação mais fácil e mais econômica. Contudo, é natural considerar diversos outros fatores para chegar à escolha final do processo de separação. As exigências de energia, o custo e a disponibilidade dos materiais de processo e de produção, a integração das etapas no processo químico global, são fatores que contribuem para determinar o processo de separação que é economicamente mais atrativo (FOUST *et al.*, 2011).

A maioria dos fluxogramas de processos químicos contém uma parte envolvendo separação de uma mistura multicomponente em produtos. Para cada etapa de separação, mais de uma técnica de separação pode ser viável. Entretanto, é comum encontrar processos com mais de uma etapa de separação, sendo necessário estabelecer qual a melhor seqüência para estas etapas.

Segundo Jaksland (apud FRANÇA, 2008, p.17) as propriedades físicas, químicas e estruturais estão intimamente relacionadas com os princípios dos processos de separação porque diferenças nos valores das propriedades entre os componentes da mistura a serem separados são explorados pelas técnicas de separação.

Uma das motivações para muitos processos de separação é a diferença das propriedades físicas ou químicas entre um par de componentes. A razão entre os valores das propriedades dos componentes distante da unidade indica facilidade na separação, enquanto

valores próximos da unidade indicam uma separação difícil, que pode necessitar de um grande número de estágios ou agentes de separação, tais como solvente, adsorvente, membrana.

3.6.1. Influência das propriedades na escolha das técnicas de separação

As propriedades dos componentes puros e misturas podem depender da temperatura, pressão, composição e/ou estrutura molecular, e são classificadas como primárias ou secundárias. Propriedades primárias são aquelas que dependem de parâmetros físicos, químicos ou estruturais relacionados à molécula somente. As propriedades secundárias são aquelas que, além dos parâmetros das propriedades primárias, podem ser função de outras propriedades primárias ou secundárias. Um exemplo de propriedade primária é o volume de van der Waals, que depende somente da estrutura molecular do componente. A temperatura de ebulição de um componente puro é um exemplo de propriedade secundária, pois depende da pressão. Matematicamente as propriedades primárias e secundárias podem ser representadas pelas equações (1) e (2), respectivamente (FRANÇA, 2008).

$$P_p = f(m_s, C_f, X) \quad (1)$$

$$P_p = f(m_s, C_f, T, P, X, P_p) \quad (2)$$

Onde m_s indica parâmetro estrutural da molécula, e c_f indica parâmetros da forma molecular e X é o vetor de composição (para propriedades do componente puro, $x=1$). O “p” subscrito indica que a propriedade é primária e o “s” subscrito propriedade secundária. T é a temperatura e P é a pressão.

De acordo com Jaksland (apud FRANÇA, 2008, p.28) para os pares de componentes que apresentam alta solubilidade, como no caso do biodiesel com álcool e da glicerina com álcool, requerem um agente de separação mássico (solvente), uma identificação preliminar de técnicas de separação pode ser realizada, considerando que o agente de separação possa ser determinado. Para pares de componentes que formam equilíbrio líquido-líquido, como no caso do biodiesel com a glicerina, as técnicas de separação que exploram o equilíbrio de fases apresentadas na Tabela 10 foram consideradas viáveis.

Diferenças significativas nas propriedades que descrevem o tamanho e a forma das moléculas (por exemplo, volume de van der Waals) podem ser exploradas pelas técnicas de adsorção em peneira molecular ou separação por membranas. Porém, se as diferenças no tamanho ou forma das moléculas não forem suficientemente grandes a adsorção em peneira molecular ainda pode ser uma opção viável contanto que existam diferenças significativas na polaridade das moléculas. A eficácia de uma dada membrana para separação depende da difusividade dos vários componentes na mesma (FRANÇA, 2008).

A temperatura de ebulição (T_b) dos componentes a serem separados pode indicar o método de separação mais favorável. Por exemplo, arraste a vapor é preferencial para componentes com baixa temperatura de ebulição, enquanto lavagem e destilação extrativa são melhores para componentes com alta T_b . Alguns componentes podem se decompor na temperatura necessária para ocorrer o processo de destilação. Neste caso, os métodos de destilação simples, extrativa e azeotrópica não são recomendados.

Segundo Barnicki e Fair (apud FRANÇA, 2008, p.30) a lavagem torna-se favorável frente à destilação quando uma mistura está diluída e os componentes apresentam alto ponto de ebulição e alta polaridade, uma boa alternativa para remoção da glicerina residual no processo de refino do biodiesel. A adsorção em peneira molecular pode ser considerada uma técnica viável quando a diferença na polaridade e no tamanho das moléculas for alta, apropriada, por exemplo, para remoção de álcool do biodiesel.

Assim podemos afirmar que as operações de separação constituem um fator de grande importância na produção de biodiesel, pois o processo de refino, tanto da matéria prima como dos produtos envolvidos em sua produção podem ser tecnicamente difícil de separar e pode elevar substancialmente os custos de produção.

A relação entre algumas técnicas de separação e as propriedades dos componentes puros está apresentada na Tabela 7, em termos da técnica de separação, do estado físico da alimentação e dos produtos, da necessidade de um agente de separação (mássico, externo ou energético) e do princípio da separação.

Tabela 7: Relação entre as técnicas de separação e propriedades dos componentes puros.

Técnica de separação	Fase de Alimentação	Agente de separação	Fase em equilíbrio	Produtos	Princípio da separação (diferença em)
Adsorção (física)	Gasosa e/ou líquida	EA	VSE LSE	VAP/LIQ + SÓLIDO	Diâmetro cinético, polarizabilidade, volume de Van der Waals
Destilação azeotrópica	Gasosa e/ou líquida	MSA	VLE	LIQ + VAP	Pressão de vapor, azeótropos Parâmetro de solubilidade
Decantação	Líquida	MSA	VLE	LIQ+VAP	Parâmetro de solubilidade
Destilação	Vapor e/ou líquida	ESA	VLE	LIQ+VAP	Pressão de vapor, calor de vaporização, temperatura de ebulição
Destilação extrativa	Vapor e/ou líquida	MSA	VLE	LIQ+VAP	Pressão de vapor, calor de vap. Temp.de ebulição, parâmetro de solubilidade.
Extração líquido-líquido	Líquida	MSA	LLE	LIQ+LIQ	Parâmetro de solubilidade
Microfiltração	Líquida	EA	-	LIQ+LIQ	Tamanho, peso molar
Pervaporação	Líquida	EA	-	LIQ+VAP	Volume molecular, parâmetro de solubilidade, momento dipolo
Arraste a vapor	Líquida	ESA	VLE	LIQ+VAP	Parâmetro de solubilidade
Extração supercrítica	Líquida	MSA	LLE	LIQ+VAP	Parâmetro de solubilidade, temp. crítica, pressão crítica
Ultrafiltração	Líquida	EA	-	LIQ+LIQ	Tamanho, peso molar

Fonte: JAKSLAND (apud FRANÇA, 2008).

*EA significa agente externo de separação (membrana ou peneira molecular).

*ESA indica a utilização de um agente energético.

*MSA significa agente de separação mássico

*Fase sólida (S), líquida (L) ou vapor (V) em (E) equilíbrio.

3.6.2. Processos de separação envolvidos na produção de biodiesel

A separação e purificação eficientes são importantes para a estabilidade do biodiesel, sendo necessários novos e melhores métodos de separação do produto obtido a partir de matérias-primas, de modo a melhorar a eficiência do processo, baixando o preço final e melhorando a qualidade do biocombustível. Diante desses aspectos, a seguir estão destacadas e comentadas as principais operações de separação utilizadas nesta pesquisa.

3.6.2.1. Decantação

A decantação ou Sedimentação é uma operação unitária que permite a separação de um sólido presente em um fluido ou de dois fluidos imiscíveis pela mera ação da força da gravidade. A velocidade em que se produz a decantação depende do tamanho das partículas ou das gotas dos fluidos, da diferença de densidades entre a partícula (ou gota) e o fluido e da viscosidade deste último (lei de Stokes). A separação ocorrerá somente se as diversas fases diferirem quanto à sua densidade (PEREDA, 2005).

Essa operação costuma requerer muito tempo, sobretudo se a diferença de densidades entre as fases não é muito grande ou se há forças que mantêm associados os componentes. Também é necessário controlar o fluxo, a fim de não perturbar a decantação da fase mais densa.

Os equipamentos mais comuns consistem em simples decantadores, os quais são essencialmente tanques que proporcionam um tempo de permanência suficiente para que as gotículas da fase dispersa subam (ou desçam) até a interface entre as fases e coalesçam. Para acelerar e melhorar a separação, geralmente emprega-se forças adicionais, como a centrífuga (COULSON & RICHARDSON, 1968).

Quando relacionado com a síntese de biodiesel, a decantação é aplicada tanto no refino do óleo a ser transesterificado como na purificação do biodiesel, pois após a neutralização do óleo bruto se faz necessário decantar a mistura reacional, a fim de separar a borra e outras impurezas geradas nesta etapa. No que diz respeito à purificação dos ésteres, a decantação é utilizada na separação da glicerina da fase éster após a reação de transesterificação.

3.6.2.2. *Centrifugação*

O processo de centrifugação, assim como a decantação, permite separar sólidos de líquidos ou líquidos imiscíveis. A diferença consiste em que, neste caso, a separação é feita pela ação de forças centrífugas que são geradas durante a rotação do material. Na prática, as forças centrífugas são tão grandes que se podem desprezar os efeitos devidos à força da gravidade, mesmo que estejam presentes. A intensidade da força centrífuga gerada depende do raio e da velocidade de rotação, bem como da massa a ser separada. A velocidade de separação dependerá da velocidade de rotação e das mesmas variáveis indicadas para a decantação (PEREDA, 2005).

Na ausência de forças externas, uma partícula que estiver em movimento linear continuará com velocidade constante e uniforme, mas quando submetida a uma força centrífuga, as partículas suspensas em seu meio serão isoladas em forma de lotes ou de um fluxo contínuo e a sedimentação será, então, forçada, ou seja, ao introduzir uma solução com sólidos ou uma mistura com dois líquidos imiscíveis em uma câmara centrífuga, a fração mais leve permanecerá próxima ao eixo de rotação, enquanto a mais pesada irá em direção à periferia da câmara pela ação da força centrífuga.

Mota (2009) realizou um trabalho sobre a purificação do biodiesel. O autor, logo após a transesterificação, diminuiu a temperatura, inativando a ação do catalisador. Em seguida, o produto foi levado para o evaporador, retirando o excesso de álcool, formou-se a mistura bifásica para o processo de centrifugação. Após esse processo separou-se os ésteres com a glicerina formada e por fim foi realizada a filtração para a retirada de resíduos de processos.

O processo de separação por centrifugação possui finalidades semelhantes às da decantação quando utilizada na produção de biodiesel, pois ele atua tanto no refino do óleo bruto, quanto na purificação do biodiesel produzido. Vale ressaltar que a Centrifugação é um processo bem mais eficiente que a decantação, porém menos viável economicamente.

3.6.2.3. *Evaporação*

O processo evaporativo é usado para a remoção de solvente de uma solução líquida, por meio de aquecimento da solução e/ou redução da pressão de operação. Geralmente o produto desejado é a solução concentrada, mas ocasionalmente o solvente evaporado é o produto primário.

Segundo Foust *et al*, (2011), quando se evapora uma solução, o efeito da concentração sobre a ebulição do líquido deve ser levado em conta. No caso de soluções ideais, o efeito da concentração pode ser estimado pelas leis de Raoult e de Dalton.

A escolha do evaporador apropriado é em última análise, uma questão de economia, pois as propriedades do material que está sendo evaporado podem limitar a escolha. Por exemplo, uma solução muito viscosa pode não se deslocar com facilidade pela superfície de aquecimento em virtude da ação exclusiva da convecção natural. Neste caso, o uso da circulação forçada ou do evaporador a filme turbulento pode ser uma necessidade (FOUST *et al*, 2011).

Na etanolise de óleos e gorduras o processo de evaporação se faz necessário para a remoção do álcool em excesso, o qual forma um sistema de uma fase com os ésteres etílicos e o glicerol, dificultando a separação do glicerol do meio reacional.

3.6.2.4. Lavagem

O processo de Lavagem, também denominado extração por solvente, é a separação de constituintes de uma solução líquida em contato com outro líquido insolúvel. No processo de lavagem, o solvente de extração deve ter uma afinidade adequadamente seletiva pelo soluto apropriado, o que algumas vezes ocorre na presença de outros materiais, que não o solvente original. Esta seletividade é muito importante porque a essência da lavagem é a separação de um soluto em particular de outros materiais através da transferência seletiva para o solvente de extração. Deve ser lembrado que o soluto extraído nem sempre é o produto mais valioso do processo de separação, onde o objetivo poderia ser purificar o solvente original pela remoção de um soluto indesejado, ou talvez remover um dos dois solutos da solução original (BLACKADDER & NEDDERMAN, 1982).

A técnica de separação pela extração de solvente frequentemente é atraente nas circunstâncias em que outro processo, como por exemplo, a destilação for inadequada. Se o soluto for sensível ao calor, ou apresentar concentração muito baixa, ou se a separação for difícil por razões termodinâmicas, então a Lavagem poderá ser apropriada. A facilidade de separação não será determinada pelas volatilidades relativas, mas pelo coeficiente de distribuição, uma propriedade radicalmente diferente do sistema (BLACKADDER & NEDDERMAN, 1982).

Devido à baixa miscibilidade entre o solvente da alimentação e o extratante, duas fases irão se formar, com o soluto distribuído entre elas. A escolha de um extratante apropriado é o fator de maior influência no desempenho e custo do processo de Lavagem. O extratante deve apresentar um alto grau de seletividade para o soluto; de outro modo, grandes quantidades de extratante seriam utilizadas; é conveniente também que a solubilidade mútua entre extratante e o solvente da alimentação seja muito baixa, para evitar perda do extratante e dificuldades na recuperação do soluto, caso uma grande quantidade do solvente da alimentação seja extraído com ele. Atualmente, com as novas regulamentações ambientais, a não toxicidade do extratante deve ser rigorosamente considerada.

Geralmente, o equilíbrio de fases líquido-líquido de um sistema ocorre dentro de certa faixa de temperatura, limitado pelas temperaturas consolutas inferior e superior; para cada temperatura existe uma faixa de composição na qual a separação é possível. A extração por solvente envolve sistemas compostos por, no mínimo, três componentes e apesar das duas fases insolúveis serem quimicamente diferentes, geralmente todos os componentes estão presentes em alguma extensão, em ambas as fases.

Durante o pré-tratamento do óleo bruto, assim como na etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de sabões, glicerina e ácidos graxos, onde uma das etapas de purificação é feita pela Lavagem do produto. Assim, as águas de Lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes (NOUREDDINI, 2001). Sendo assim, na produção do biodiesel, a Lavagem também é de vital importância, pois a qualidade do produto final reflete na viabilidade deste biocombustível.

Soletti *et al.*, (2008) estudaram o processo de Lavagem na purificação do biodiesel de mamona obtido por transesterificação do óleo de mamona com etanol anidro, com catalisador NaOH, através de sua Lavagem com água a diferentes temperaturas e pH. Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento experimental fatorial completo 2², com repetição. O intervalo das variáveis foi escolhido através de estudos preliminares, sendo utilizados como valores extremos: intervalo de temperatura de 30 e 70°C e, pH (lavagem ácida) de 2 e 5. As variáveis manipuladas foram temperatura e pH da água e, o parâmetro de avaliação foi a quantidade mínima de água necessária na lavagem do biodiesel de mamona, obtido por catálise alcalina até sua neutralização, pH igual a 7, garantindo a ausência do catalisador. Os resultados mostram que o efeito de interação entre as variáveis selecionadas pH e temperatura foram pequenos em relação às variáveis isoladas temperatura e pH. O pH e a

temperatura exercem considerável influência no processo de purificação do biodiesel, sendo que o aumento do pH aumenta a quantidade de água de lavagem, enquanto que, o aumento da temperatura diminui significativamente a quantidade da água utilizada neste processo. Portanto, a diminuição do pH é a variável que mais interfere no processo de purificação do biodiesel de mamona.

Lhamas (2008) realizou estudos sobre o processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) refinado obtido por reação de transesterificação etanólica através de catálise homogênea básica. O método utilizado para purificar o biodiesel consistiu na lavagem com água quente destilada, e os parâmetros avaliados foram temperatura (30, 50 e 70°C), número de lavagens (duas e três), tipo de contato da água com o biodiesel (agitação e borbulhamento) e relação água/biodiesel (1:1, 2:1, 3:1). Os parâmetros, inicialmente analisados foram: teor de água, índice de acidez, viscosidade, rendimento e glicerol total. A partir dos resultados foram selecionadas nove amostras de biodiesel, nas quais foram aplicadas as análises adicionais: índice de iodo, índice de sabão, ponto de fulgor, cinzas, estabilidade a oxidação, enxofre total e cromatografia. Os resultados mostraram que as condições empregadas temperatura da água, o tipo de contato com agitação e com borbulhamento e a relação água/éster são parâmetros importantes na obtenção de um biodiesel com qualidade dentro dos limites da ANP e dentre esses a temperatura da água de lavagem é a que mais contribui no alcance dos parâmetros adequados.

Teribele (2009) desenvolveu uma planta virtual de produção de biodiesel de óleo de palma empregando o simulador de processos comercial Aspen HYSYS. em uma das etapas do processo a purificação do biodiesel foi simulada utilizando separadores em série. Foram utilizados, três separadores trifásicos, representando cada um uma etapa de lavagem. Na primeira lavagem foi adotada a proporção de vazão mássica de 1:1 de água/efluente a remoção de glicerol foi de 80% (em massa). Para o etanol, nesta proporção, a remoção foi de 72% (em massa). Na segunda lavagem também adotada a mesma proporção da primeira lavagem, assim resultando uma quantidade de glicerol residual ainda está acima da especificação para o biodiesel, que é de 0,02% (em massa). Com isso uma terceira lavagem é necessária. Porém, nesta terceira lavagem, a simulação indicou que uma quantidade de 150 kg de água é suficiente para promover a remoção do glicerol até um valor que permita que o biodiesel fique dentro das especificações com relação a este parâmetro. Como resultado da mistura do efluente leve da segunda lavagem (56 °C) com os 150 kg de água (60 °C), a terceira lavagem foi simulada a 56,7 °C.

Zang *et al.*, (2003) sugere que o biodiesel bruto deva ser inicialmente purificado pela lavagem da fase éster com água ou pela neutralização com um mineral poliprótico ácido para eliminar resíduos de catalisador básico. Em seguida, em um tanque de decantação, uma fase aquosa precipita o sal, separando o biodiesel. Outra etapa de lavagem a água segue para continuar a remoção de compostos polares que podem ainda estar presentes no produto biodiesel. Finalmente, o biodiesel é destilado a vácuo moderado a altas temperaturas (cerca de 190 - 270 °C) a conformidade com as especificações ASTM (99,6% ou mais puro).

Karaosmanoglu *et al.*, (1996) compararam os resultados de três métodos de refino de biodiesel realizados por eles, os quais: lavagem da mistura com água destilada quente, dissolvendo a mistura em éter de petróleo e então lavagem com água destilada e neutralizando a mistura com ácido sulfúrico (1:1). Chegaram à conclusão de que o melhor resultado foi encontrado empregando o método de refino com água destilada a 50°C, levando em consideração o grau de pureza do biodiesel e o custo do seu refino. Neste método de refino foram encontrados para rendimento, quantidade de água e valor da acidez, respectivamente, os valores, 86,3 %; 0,095 % e 0,40 mg KOH/g.

3.6.2.5. Desidratação

A desidratação ou secagem de um sólido ou líquido, é a operação de remoção de água, ou de qualquer outro líquido na forma de vapor, para uma fase gasosa insaturada através de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição. Esta desidratação é realizada através de calor produzido artificialmente em condições de temperatura, umidade e corrente de ar cuidadosamente controladas. Geralmente o ar é o meio de secagem mais usado, pois o mesmo conduz calor ao material, provocando evaporação da água, sendo também o veículo no transporte do vapor úmido literalmente do material a ser desidratado.

Na produção de biodiesel, a desidratação do álcool é uma etapa importante do processo, pois os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é muito simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da

azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol/água.

Utiliza-se também a desidratação na Purificação dos Ésteres, pois após serem lavados e centrifugados deverão ser desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

3.7. QUALIDADE E ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Segundo o CERBIO (2004), a especificação do biodiesel destina-se a garantir a qualidade e adequação ao uso. O biodiesel de óleos vegetais deverá ser avaliado para cada oleaginosa e cada uso, porque características físico-químicas podem ser diversas de um óleo para outro. A especificação brasileira é similar à europeia e à americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa.

Os parâmetros que constituem as especificações de controle de qualidade do biodiesel podem ser divididos em parâmetros gerais, também utilizados na especificação do óleo diesel, e em parâmetros criados para a especificação do biodiesel definidos pela composição química e pureza dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos. Na Tabela 8 estão indicados os parâmetros que compõem a especificação para o biodiesel.

As características constituintes da especificação do biodiesel podem ser divididas em (i) relacionadas com as etapas do processo de produção (eficiência da reação de síntese, separação dos ésteres, eliminação do excesso de álcool, lavagem e outros tratamentos); (ii) relacionada com as características químicas e estruturais e às vezes com a qualidade da matéria-prima da qual o biodiesel proveio. Entretanto, alguns parâmetros de qualidade ainda podem estar relacionados tanto com o processo de produção quanto com as características da matéria-prima. As análises clássicas, como ponto de fusão, viscosidade cinemática, densidade, teor de umidade, índice de peróxidos, acidez, saponificação e refração, são comumente utilizadas no controle de qualidade de óleos vegetais. Outras como: ponto de fulgor, água e sedimentos, resíduo carbono, estabilidade a oxidação, glicerina livre e glicerina total são utilizadas na qualidade do biodiesel. Também existem aquelas análises comuns a ambos os materiais, como por exemplo, o índice de acidez, a viscosidade e a estabilidade a oxidação.

Tabela 8: Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel.

Características	un.	Limite	Especificações		Propriedades dependentes	
			Típicas do óleo diesel	Criadas p/ o biodiesel	Do processo de produção	Da matéria-prima
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	✓			
Água e sedimentos, Máx.	Vol.	0,060	✓		•	
Viscosidade a 40°C	cSt	Anotar (1)	✓		•	•
Corrosividade ao cobre	-	1	✓			
Resíduo de carbono, Máx.	(%) massa	0,05	✓		•	
Índice de acidez, Máx.	mg KOH/g	0,80	✓		•	
Glicerina livre, Máx.	(%) massa	0,02		✓	•	
Glicerina total, Máx.	(%) massa	0,38		✓	•	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	A anotar (2)	✓		•	•
Metanol ou etanol, Máx.	(%) massa	0,5		✓	•	
Monoglicerídeo, Máx.	(%) massa	1		✓	•	
Diglicerídeo, Máx.	(%) massa	0,25		✓	•	
Triglicerídeo, Máx.	(%) massa	0,25		✓	•	
Estabilidade a oxidação a 110 °C	h	6		✓		•

Fonte: GARCIA, 2006.

Nota:

(1) A mistura biodiesel – óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para a viscosidade a 40 °C constantes da Portaria ANP, em vigor, que especifica o óleo diesel automotivo;

(2) A mistura biodiesel – óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para a massa específica a 20 °C constantes da Portaria ANP, em vigor, que especifica o óleo diesel automotivo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATÉRIA PRIMA

4.1.1. Origem da matéria prima

Óleo de palma bruto utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela Companhia Refinadora da Amazônia-CRA S/A (Belém-Pará-Brasil), proveniente da AGROPALMA S/A (Mojú-Pará-Brasil).

4.1.2 Reagentes químicos

- Álcool etílico absoluto P.A. (Pureza: 99,8% (vol./vol.); lote: 1206356; marca: VETEC).
- Hidróxido de sódio P.A. (marca: SYNTH; Lote: 141677; Pureza: 97%; validade: 03/2014);
- Hidróxido de potássio P.A. (marca: IMPEX; lote: 190201EKA; pureza: 85%; validade: 09/2014);
- Ácido clorídrico P.A. (marca: CRQ; normalidade: 0,1 N; lote: 1526.10/11; pureza: 37%; validade: 05/2014);
- Tolueno P.A. (marca: VETEC; pureza: 99,5%; lote: 1201696; validade: 03/2020);
- Álcool isopropílico P.A. (marca: CRQ; pureza: 99,5%; lote: 1435.11/12; validade: 10/2015); e
- Fenoltaleína P.A. (marca: SYNTH; lote: 142079; validade: 04/2016).

4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

As análises físico-químicas do óleo de palma bruto tais como *índice de peróxido, umidade e ponto de fusão* foram realizadas pela Agropalma S/A, empregando os métodos estabelecidos pela AOCS, conforme Laudo n° 143/12. As análises de *índice de acidez, índice de refração e índice de saponificação* foram realizadas no Laboratório de Craqueamento Térmico Catalítico (THERMITECK/FEQ/UFPA), conforme métodos da AOCS; a

viscosidade cinemática foi determinada, segundo a norma ASTM, no Laboratório de Reologia (LABREO/FEQ/UFGA). As análises de *densidade* foram realizadas no Laboratório Nacional Agropecuário de Físico-Química em Alimentos de Origem Animal (FQPOA/LANAGRO/PA), segundo norma da ASTM.

4.2.1. Ponto de fusão

Os óleos e gorduras de origem vegetal e animal, são misturas de glicerídeos e de outras substâncias, os quais consistem de inúmeros componentes com pontos de fusão variados. Esta propriedade é importante para diferenciar os óleos das gorduras, Este parâmetro foi determinado segundo o método oficial AOCS.Cc 1-25 (AOCS, 1999).

4.2.2. Teor de água

A determinação da umidade é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras. O teor de água foi determinado segundo o método oficial AOCS Ca 2e-84 (AOCS, 2001), utilizando-se um aparelho Karl Fischer (836 Titandro/Metrohm).

4.2.3. Índice de acidez

O Índice de Acidez do óleo de palma bruto foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999), aplicável a óleos vegetais e animais (brutos e refinados), gorduras animais e outros produtos derivados destes.

4.2.4. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), aplicável a todos os óleos e gorduras.

4.2.5. Viscosidade cinemática

A viscosidade do óleo de palma foi determinada de acordo com as normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515. Tais normas correspondem à utilização de um viscosímetro

Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE; tipo n° 520 23) com tubo capilar N° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm).

4.2.6. Densidade

A densidade do óleo de palma foi medida em um densímetro automático digital (Figura 13) (RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL-DQM 2911) à temperatura de 40°C de acordo com a norma ASTM D4052. A densidade foi lida diretamente no aparelho na temperatura do teste.



Figura 13: Densímetro utilizado na medição da densidade.
Fonte: LAPAC/UFPA, 2013.

4.2.7. Índice de refração

O índice de refração foi determinado segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz, onde se utilizou um refratômetro de Abbé equipado com escala-padrão e com circulação de água a 40°C, conforme Figura 14.



Figura 14: Refratômetro utilizado na Análise de índice de refração.
Fonte: O autor, 2013.

4.3. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

Como o óleo de palma bruto estava com a acidez relativamente alta foi necessário realizar um pré-tratamento que constou basicamente de uma neutralização com Hidróxido de Sódio (NaOH). A neutralização foi executada em escala de laboratório usando-se um reator de aço inoxidável encamisado de volume 1500 ml, acoplado a um banho termostático (Quimis, Q214M2) e um agitador mecânico (Fisatom, Modelo: 713 D), como esquematizado na Figura 15.



Figura 15: Sistema utilizado para a reação de neutralização.
Fonte: O autor, 2013.

4.3.1. Procedimento experimental

A fim de investigar os processos de separação envolvidos no pré-tratamento do óleo de palma bruto, foram realizados 03 (três) experimentos, utilizando-se em média 850 g de óleo de palma bruto por batelada. Inicialmente, transferiu-se a carga de óleo de palma bruto para o reator. Estabilizou-se a temperatura em 65 °C. Em seguida, adicionou-se, com auxílio de uma bureta, uma solução aquosa de NaOH a 15 % (m/m) com 10% em excesso, sob agitação a 600 rpm, por um período de 15 minutos. Em seguida, objetivando-se a quebra da emulsão formada, assim como inviabilizar a formação de reações indesejáveis como a saponificação, diminui-se a agitação para 90 rpm, onde a reação prosseguiu por mais 30 minutos. A separação das fases coexistentes (óleo e borra de neutralização) ocorreu de três formas distintas:

Experimento 1:

O produto reacional (óleo neutro/borra) referente a esse experimento, após o término da reação foi transferido para um funil de decantação de 2000 ml, em seguida introduzido em uma estufa térmica a 50 °C, permanecendo por um período de 120 minutos, onde se processou a separação das fases por decantação. Esgotado o tempo estabelecido para a separação das fases, a borra contida na parte inferior do funil foi removida e quantificada com auxílio de uma balança semi-analítica (Marca: LOGEN SCIENTIFIC; com capacidade de 1600 g). Em seguida a massa do óleo neutro separada da borra foi subdividida em três cargas similares e submetidas a um processo de lavagem com água destilada a 50°C com 20% de água em relação à massa do óleo, onde se adicionou as cargas de água no seu respectivo funil de decantação e homogeneizou-se manualmente o sistema por um curto período de tempo para estabelecer o contato entre as fases, promovendo então a transferência de massa entre os componentes envolvidos. Nesta etapa variou-se o tempo de decantação da água de lavagem em 60, 90 e 120 minutos, conforme o Fluxograma representado na Figura 16. Após cada processo de lavagem analisou-se o índice de alcalinidade da água de lavagem residual desse processo. O procedimento de determinação desse índice será descrito no item 4.3.1.

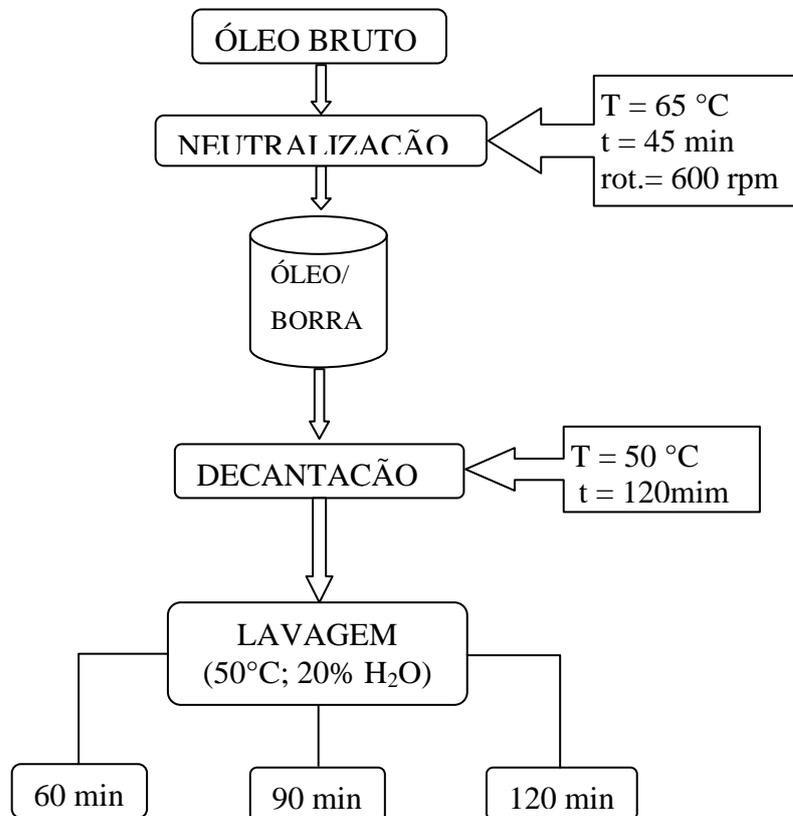


Figura 16: Experimento 1 (lavagem do óleo neutro em 60, 90 e 120 minutos).

Fonte: O autor, 2013.

Experimento 2:

O produto reacional relativo a esse experimento, após o término da reação, foi quantificado e transferido para um funil de decantação de 2000 ml e em seguida introduziu-se em uma estufa térmica à 50 °C, permanecendo por um período de 120 minutos, onde se processou a separação das fases por decantação. Em seguida o óleo neutro separado da borra de neutralização foi subdividido em 3 (três) funis de decantação de 1000 ml com massas similares e submetidos ao processo de lavagem com água destilada a 50°C, onde se fixou o tempo de decantação da água em 90 minutos, sendo que a percentagem da quantidade da água utilizada variou em 10, 20 e 30% em relação a massa de óleo neutro de cada carga, como verificado no Fluxograma da Figura 17.

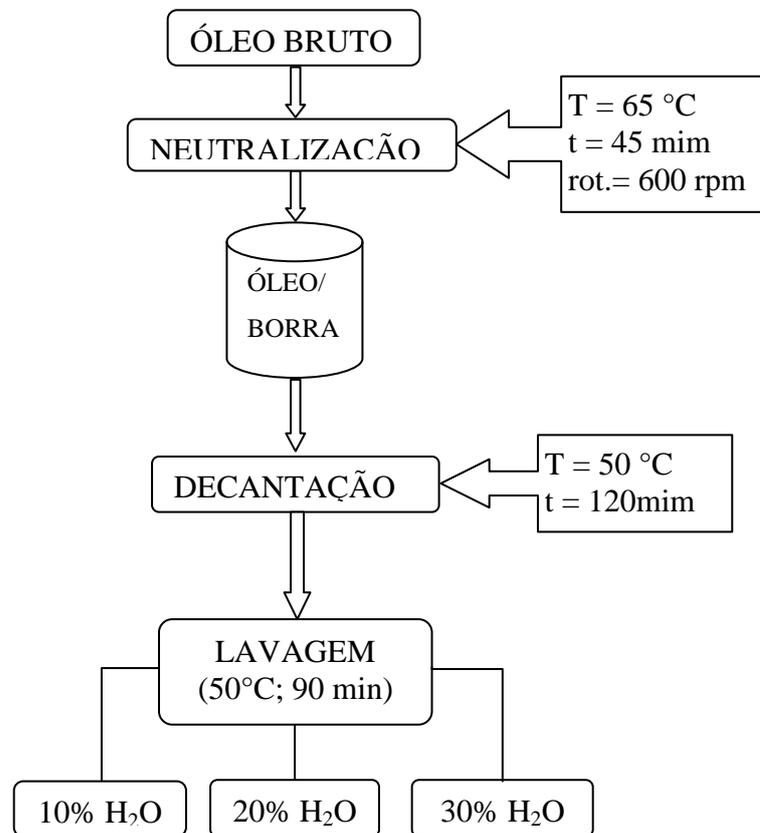


Figura 17: Experimento 2 (lavagem do óleo neutro com 10, 20 e 30% de H₂O).

Fonte: O autor, 2013.

Experimento 3:

Neste procedimento o processo de separação utilizado foi a centrifugação, onde o produto resultante da neutralização (óleo+borra), também foi subdividido em 3 (três) cargas similares. Em seguida programou-se a centrífuga (marca: SIGMA; modelo: 6-15H) (Figura 18) para operar com 2000 rpm durante 15 minutos e procedeu-se a separação por centrifugação sob as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Após a separação entre a borra de neutralização e o óleo foi realizado o processo de lavagem do óleo neutro, utilizando as mesmas condições operacionais usadas na separação óleo/borra. A percentagem de água utilizada no processo foi de 20% em relação à massa do óleo. Essa etapa ocorreu sob as mesmas temperaturas de operação mencionadas anteriormente. Conforme observado no Fluxograma apresentado na Figura 18.

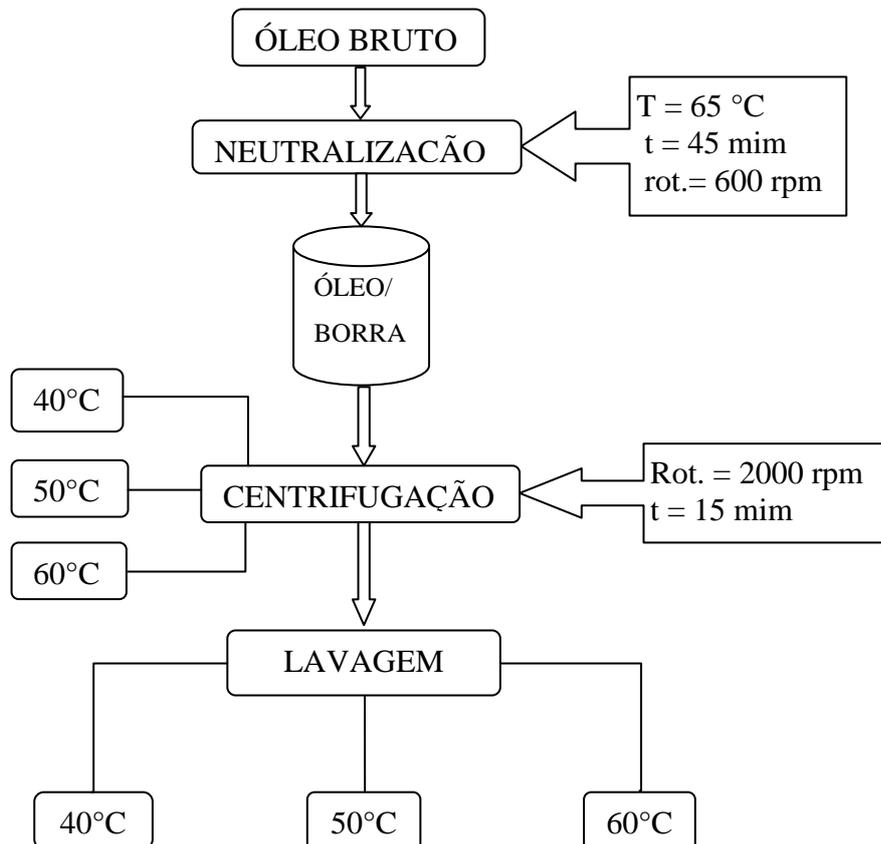


Figura 18: Fluxograma de separação por centrifugação.

Fonte: O autor, 2013.

4.3.2. Índice de alcalinidade

Visando avaliar o comportamento dos parâmetros operacionais (tempo, temperatura, número de lavagens) dos experimentos realizados, relativos ao processo de lavagem do óleo neutralizado, procedeu-se a determinação do índice de alcalinidade da água residual, que indicou a influência das variáveis citadas acima na remoção da borra remanescente do óleo neutralizado. O índice de alcalinidade que corresponde a quantidade de ácido (HCl) necessária para neutralizar certa quantidade de água de caráter básico, foi realizado segundo o método titulométrico.

Procedimento:

Pesou-se a água de saída a cada etapa do processo de extração e por titulometria com ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, utilizando-se Fenolftaleína 1% como indicador do ponto de viragem, determinou-se. O índice de alcalinidade em miligramas de HCl/ grama de amostra, foi calculado pela Equação (6).

$$\text{Índice de Alcalinidade} = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot 36,5 \cdot f_c}{m_A} \quad (6)$$

Onde:

V_A – volume de HCl usado na titulação da amostra, ml;

V_B – volume de HCl usado na titulação do branco, ml;

N – normalidade da solução de HCl;

m_A – massa de amostra (g);

f_c – fator de correção da solução de HCl;

36,5 – massa molar do HCl.

Desta forma, com base no índice de alcalinidade da água residual proveniente processo de lavagem do óleo neutro, investigou-se o tempo de decantação da água de lavagem, a temperatura de processo e quantificou-se o número de lavagens necessários para a remoção da borra remanescente no óleo de palma processado.

4.3.3. Processo de desidratação

Após a separação da borra de neutralização do óleo e a lavagem do mesmo, os experimentos foram submetidos a um processo de Desidratação. Para este procedimento utilizou-se um evaporador rotativo (Heidolph - LABORATA 4000- OB) com banho térmico e acoplado a um sistema de vácuo, como esquematizado na Figura 19. A temperatura do banho foi fixada em 80 °C, assim como o tempo de operação de cada experimento, que foi de 60 minutos, sendo que a cada 15 minutos a pressão era reduzida em intervalos de 100 unidades, iniciando o processo com 480 mbar e finalizando a 80 mbar. Inicialmente, utilizando uma balança semi-analítica (marca: LOGEN SCIENTIFIC; capacidade: 1600 g), pesou-se o óleo neutro em um balão de fundo redondo com peso conhecido, em seguida acoplou-se o balão no equipamento e procedeu-se a operação, por fim pesou-se novamente a massa de óleo e por diferença calculou-se a massa de água contida no mesmo.



Figura 19: Equipamento utilizado para desidratação do óleo neutralizado.
Fonte: O autor, 2013.

4.3.4. Rendimento do processo de pré-tratamento

De forma a determinar a eficiência de processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto, assim como das etapas de separação envolvidas, determinou-se o rendimento, considerando todo o processo de pré-tratamento. O rendimento médio do processo foi expresso como a média dos rendimentos por batelada. O rendimento em óleo por batelada foi calculado a partir da Equação 7.

$$\eta_{PP} = \frac{m_S}{m_E} \times 100 \quad (7)$$

Onde: m_E é a massa de entrada no sistema, ou seja, a massa de óleo bruto usada na neutralização e m_S é a massa de óleo neutralizado obtida.

4.3.4.1. Cálculo do rendimento dos processos de separação

O cálculo de rendimento em função de cada etapa de separação envolvida no pré-tratamento foi realizado tanto para os processos de decantação e centrifugação inerentes a separação do produto óleo/borra, como também para os processos de lavagens realizados para a separação da borra remanescente contida no óleo neutro. Os rendimentos foram determinados de acordo com as Equações 8 e 9.

$$\eta_{PS} = \frac{m_{ONPS}}{m_{ONB}} \times 100 \quad (8)$$

Onde: m_{ONPS} é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos de separação, m_{ONB} é a massa de óleo de palma neutralizado + borra na entrada do processo de separação.

$$\eta_{PL} = \frac{m_{ONPL}}{m_{OBR}} \times 100 \quad (9)$$

Onde, m_{ONPL} é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos de lavagem, m_{OBR} é a massa de óleo de palma neutralizado + a massa da borra remanescente de entrada nos sistemas de lavagem.

4.3.5. Caracterização físico-química do óleo de palma neutralizado

As análises de Índice de Acidez, Índice de Refração e Índice de Saponificação realizaram-se no Laboratório de Craqueamento Térmico-Catalítico (THERMITEK/FEQ/UFGA), conforme métodos da AOCS; a viscosidade cinemática do óleo de palma neutro foi determinada, segundo a norma ASTM, no Laboratório de Reologia (LABREO/FEQ/UFGA); as análises de densidade foram realizadas no Laboratório Nacional Agropecuário de Físico-Química em Alimentos de Origem Animal (FQPOA/LANAGRO).

4.3.5.1. *Índice de acidez*

Foi determinado de acordo com o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999), conforme o procedimento de análise descrito no item 4.2.3. A única diferença foi em relação a massa de amostra utilizada na determinação deste índice que foi em torno de 20 gramas.

4.3.5.2. *Viscosidade cinemática*

A viscosidade do óleo de palma neutralizado foi determinada de acordo com as normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D2515.

4.3.5.3. *Densidade*

A análise de densidade do óleo de palma neutralizado foi determinada no mesmo Densímetro digital, conforme utilizado no item 4.2.6 à temperatura de 40°C, de acordo com a norma ASTM D4052.

4.3.5.4. *Índice de refração*

O índice de refração foi determinado segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz, aplicável a óleos, gorduras e seus derivados, onde se utilizou um refratômetro de Abbé equipado com escala-padrão e com circulação de água a 40°C.

4.3.5.5. *Índice de saponificação*

O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2008), aplicável a todos os óleos e gorduras.

4.4. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA NEUTRALIZADO

Para a realização do processo de transesterificação do óleo de palma, utilizou-se a melhor configuração de separação obtida no estudo do pré-tratamento do óleo de palma. A

reação de transesterificação foi realizada via catálise básica homogênea com álcool etílico P.A. na presença de Hidróxido de Sódio P.A. como catalisador da reação. Estes experimentos foram realizados no anexo do Laboratório de Operações de Separação (BIODIESEL/LAOS/FEQ/UFGA).

No procedimento de reação, foram mantidas as seguintes condições: razão molar óleo: etanol de 1:6 (excesso de 100% em etanol); a massa de catalisador foi de 0,5 % em relação a massa do óleo de palma pesada; agitação de 600 rpm; temperatura constante de 70 °C; e tempo de reação fixado em 60 minutos. Para executar a reação utilizou-se um reator de aço inoxidável encamisado com capacidade para 1500 ml, acoplado a um banho termostático (Quimis, Q-214M2) para controle de temperatura, e a um sistema de agitação com controle de velocidade angular conforme ilustrado na Figura 20.



Figura 20: Sistema utilizado para a reação de transesterificação.

Fonte: O autor, 2013.

A fim de investigar os processos de separação envolvidos na purificação dos ésteres etílicos, foram realizados 5 (cinco) experimentos, sendo que em 4 (quatro) bateladas utilizou-se em média 460 g de óleo de palma neutro e em 1(um) experimento usou-se 600 g, ambos conduzidos com as mesmas condições reacionais. Contudo, a diferença entre os experimentos ocorreu na forma de como foram conduzidas a separação dos produtos da mistura reacional de cada experimento, uma vez que se estudou o comportamento de diferentes variáveis como: pressão, temperatura, tempo e razões mássicas de água na lavagem.

4.4.1. Investigação dos processos de separação na purificação do biodiesel

Na purificação do biodiesel, o produto reacional foi submetido a operações de separação, tais como: evaporação (recuperação do etanol em excesso), decantação (separação

éster/glicerina), centrifugação (separação éster/glicerina), lavagem (remoção de traços de glicerina e impurezas) e desidratação (remoção de teores de água). Visando investigar os processos de separação, analisou-se a influência da variação dos parâmetros operacionais sobre os rendimentos de cada processo envolvido na purificação do biodiesel, bem como a eficiência do processo, a partir da qualidade do biodiesel obtido em cada procedimento experimental adotado, os quais estão descritos a seguir.

4.4.1.1. Processo de evaporação do álcool

O processo de evaporação do etanol em excesso, foi realizado em um evaporador rotativo (Marca: Heidolph; Modelo: LABORATA 4000- OB) acoplado a um banho-maria como fonte de aquecimento e um sistema de agitação rotacional dotado de controle analógico de temperatura e rotação. O processo ocorreu sob ação de vácuo controlado através de um manômetro (Figura 21) em períodos de tempo pré-determinados. Os experimentos foram conduzidos de formas distintas, visando avaliar o comportamento de alguns parâmetros operacionais do processo, conforme descritos a seguir.



Figura 21: Equipamento utilizado na separação do etanol em excesso.

Fonte: O autor, 2013.

Experimento 4:

Para a investigação do processo de evaporação do etanol em excesso, uma carga do produto reacional de transesterificação (biodiesel+glicerina+etanol), foi introduzida no equipamento utilizado para separação do álcool, onde se investigou a temperatura de 75°C para evaporação do álcool, sendo submetida às pressões no intervalo de 613,3 a 80,0 mbar, onde a cada 20 minutos de processo reduziu-se a pressão em torno de 67 mbar. Uma vez que

o principal objetivo deste experimento foi investigar a separação do álcool remanescente, as outras etapas de separação envolvidas na purificação do biodiesel sucederam-se de acordo com processos convencionais descritos na literatura. A separação da fase glicerol foi realizada pelo processo de Decantação a 60 °C por um período de 24 horas. Em seguida procedeu-se uma lavagem do biodiesel com água destilada a 60° C, sendo que a quantidade de água utilizada nessa lavagem obedeceu a uma escala de 1:1 (água/óleo) com o tempo de decantação da água em 120 minutos. Após a lavagem, o biodiesel obtido foi submetido ao processo de Desidratação que será descrito no item 4.4.1.4.

Experimentos 5 e 6:

A fim de se investigar a influência da pressão na recuperação do etanol em excesso utilizaram-se duas cargas resultantes da reação de transesterificação (biodiesel+glicerina+etanol), onde em um primeiro momento, foram submetidas ao processo de evaporação. Inicialmente fixou-se as pressões em 213,3 mbar (Experimento 5) e 146,6 mbar (Experimento 6) com temperatura de evaporação em 80 °C. O tempo total utilizado em ambos os experimentos foi de 120 minutos, sendo que nos primeiros 90 minutos o álcool recuperado era pesado a cada 10(dez) minutos de processo. Em seguida, a pressão foi reduzida para 80,0 mbar por 30 minutos com o intuito de remover quantidades de etanol ainda presentes na mistura. Ao término do processo de Evaporação procedeu-se a separação da glicerina através do processo de decantação a 60 °C por um período de 12 horas. Por fim a fase éster foi submetida a um processo de lavagem a 60 °C com tempo de decantação da água em 120 minutos, sendo que para o Experimento 5, utilizou-se 20% de H₂O (m/m), em relação a massa da fase éster e para o experimento 6 a quantidade de água utilizada correspondeu a 10% da massa da fase éster . Após a lavagem, o biodiesel obtido foi submetido ao processo de Desidratação que será descrito no item 4.4.1.4.

Ao final destes procedimentos pesou-se a quantidade total de álcool evaporada, para serem realizadas as análises de pureza e densidade. Esses dois parâmetros foram determinados através de um densímetro digital, segundo a norma ASTM D4052.

4.4.1.2. Processo de separação da glicerina por decantação

Experimento 7:

Para o estudo da separação da glicerina da fase éster, uma carga oriunda da reação de transesterificação (biodiesel+glicerina+etanol), processada conforme descrito no item 4.4. e após a evaporação do álcool em excesso (213,3 mbar; 80 °C; 90 minutos) foi submetida ao processo de Decantação. Objetivando-se investigar o comportamento de separação da glicerina durante a decantação, homogeneizou-se o produto reacional (glicerina+biodiesel) e subdividiu-se essa mistura em três cargas similares em funis de decantação de 1000 ml. Com isso, iniciou-se em uma estufa térmica com temperatura a 50 °C o processo separação da glicerina por decantação, onde se avaliou o tempo de decantação da glicerina correspondentes a 60 minutos para o Funil 1, de 120 minutos para o Funil 2 e de 180 minutos para o Funil 3. Após o término dos tempos pré-estabelecidos para a decantação da glicerina, essa fase sedimentada foi quantificada e acondicionada em béqueres de 100 ml, sendo que, tanto a glicerina como a fase éster separadas foram recolocadas na estufa por 24 horas., em seguida quantificou-se a massa de biodiesel remanescente contida na fase glicérica.

Após finalizados os procedimentos para a separação da mistura éster/glicerina, a fase rica em ésteres foi submetida ao processo de Lavagem com as seguintes condições: 50 °C (temperatura da água e da fase éster); 20% em H₂O (percentagem de água utilizada), onde foram avaliados os tempos de 60, 90 e 120 minutos para a decantação da água de lavagem referentes aos funis 1, 2 e 3. Essa variável operacional foi investigada através do Índice de alcalinidade, sendo esse procedimento de análise descrito conforme o item 4.3.2. Após a realização dessas etapas, o biodiesel produzido foi desidratado, conforme procedimento que será descrito no item 4.4.1.4.

4.4.1.3. Processo de separação da glicerina por centrifugação

Experimento 8:

Para o estudo da separação da glicerina da fase éster, o produto proveniente da reação de transesterificação (biodiesel+glicerina+etanol), processado conforme descrito no item 4.4 e após a evaporação do álcool em excesso (213,3 mbar; 80 °C; 90 minutos) foi submetida ao processo de Centrifugação para separação da mistura éster/glicerina. Após a evaporação do etanol homogeneizou-se o produto reacional (glicerina+biodiesel) e subdividiu-se essa mistura em três cargas similares, onde utilizou-se apenas uma dessas cargas para avaliar a influência da temperatura durante o processo de Centrifugação. Esse processo foi realizado

em um centrífuga eletrônica (SIGMA 6-15H) com controle digital de temperatura, tempo e rotação (Figura 22). As condições operacionais utilizadas neste procedimento foram: 15 minutos , 50 °C e 2000 rpm (velocidade de rotação).



Figura 22: Centrífuga eletrônica.
Fonte: O autor, 2013.

Inicialmente estabilizou-se a temperatura do produto reacional em 50°C em banho Maria e em seguida transferiu-se a mistura para centrífuga que se encontrava na temperatura de processo, onde se realizou o procedimento de separação. Ao final desse processo removeu-se a fase éster e a fase glicérica. Então, pesaram-se as duas fases para quantificação. Em seguida executou-se o processo de Lavagem do biodiesel, procedimento este também efetuado por centrifugação, para a separação da água de lavagem, sob as mesmas condições operacionais utilizadas na separação da glicerina, sendo que além das condições descritas, a quantidade de água utilizada foi de 20 % em relação a massa da fase éster. Por fim a carga de biodiesel foi submetida ao processo de Desidratação, cujo procedimento está descrito no item a seguir.

4.4.1.4. Processo de desidratação

Para verificar uma possível presença de água remanescente no biodiesel produzido, os Experimentos 4, 5, 6, 7 e 8 foram submetidos ao processo de Desidratação. Para este procedimento utilizou-se um evaporador rotativo (Heidolph - LABORATA 4000- OB) com banho térmico e acoplado a um sistema de vácuo, como mostrado na Figura 21. A temperatura de desidratação foi fixada em 80 °C, tempo de operação em 60 minutos, sendo que a cada 15 minutos a pressão era reduzida em intervalos de 133,3 mbar, tendo início a operação com 480,0 e finalizando em 80,0 mbar.

Inicialmente utilizando uma balança semi-analítica (marca: LOGEN SCIENTIFIC; capacidade: 1600 g), pesou-se o biodiesel em um balão de fundo redondo com peso conhecido, em seguida acoplou-se o balão no equipamento e procedeu-se a operação, por fim pesou-se novamente a massa de biodiesel e por diferença calculou-se a massa de água evaporada.

4.4.2. Rendimento do biodiesel produzido

De forma a determinar a eficiência da produção de biodiesel foi determinado o rendimento para cada biodiesel purificado produzido, assim como para os processos de separação envolvidos. O rendimento foi definido como o valor que expressa a massa de biodiesel puro ($m_{\text{biodiesel}}$) em relação à massa de óleo neutralizado usada na reação de transesterificação ($m_{\text{óleo neutro}}$). O rendimento médio do processo foi expresso como a média dos rendimentos por batelada. O cálculo do rendimento está representado na Equação 10.

$$\eta_{\text{BP}} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{óleo neutro}}} \times 100 \quad (10)$$

4.4.2.1. Cálculo do rendimento das etapas de separação

O cálculo de rendimento referente às etapas de separação envolvidas na purificação do biodiesel foi realizado para a Evaporação do etanol em excesso, para os processos de Decantação e centrifugação utilizados para a separação da mistura éster/glicerina, assim como para os processos de lavagem do biodiesel. As equações 11, 12, 13 e 14 descritas a seguir, representam os cálculos de rendimento para os processos de Evaporação, Decantação, Centrifugação e Lavagem respectivamente.

$$\eta_{\text{PE}} = \frac{m_{\text{EE}}}{m_{\text{EEX}}} \times 100 \quad (11)$$

Onde, m_{EE} é a massa de etanol evaporado no processo, m_{EEX} é a massa de etanol em excesso de entrada no sistema reacional de transesterificação.

$$\eta_{PD} = \frac{m_B}{m_{BG}} \times 100 \quad (12)$$

Onde, m_B é a massa de biodiesel separado por Decantação, m_{BG} é a massa da mistura multicomponente presente na entrada no sistema (biodiesel+glicerina).

$$\eta_{PC} = \frac{m_B}{m_{BG}} \times 100 \quad (13)$$

Onde, m_B é a massa de biodiesel separado por Centrifugação, m_{BG} é a massa da mistura multicomponente presente na entrada no sistema (biodiesel+glicerina).

$$\eta_{PL} = \frac{m_{BL}}{m_{BGR}} \times 100 \quad (14)$$

Onde, m_{BL} é a massa de biodiesel lavado após cada processo de separação (Decantação e Centrifugação), m_{BGR} é a massa de entrada no sistema de lavagem do produto obtido nos processos iniciais de separação da glicerina (biodiesel+glicerina remanescente).

4.4.3. Caracterização físico-química do biodiesel

A caracterização do biodiesel purificado foi feita no Laboratório de Pesquisa e Análise de combustíveis (LAPAC) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN) da Universidade Federal do Pará. Realizaram-se as seguintes análises: índice de acidez, viscosidade cinemática, teor de éster, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre, glicerina livre, glicerina total, mono-, di-, triacil- glicerol e estabilidade a oxidação.

4.4.3.1. Índice de acidez

Determinado com base na Norma ASTM D664. Para isso foi realizada uma titulação volumétrica com detecção potenciométrica utilizando-se um titulador automático (Titrino Metrohm/785-DMP) contendo uma bureta automática de 20,0 mL (resolução 0,001 mL) previamente calibrados pelo INMETRO.

4.4.3.2. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática a 40 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 445, utilizando-se um analisador automático de viscosidade, modelo VH1 da marca ISL. Conforme Figura 23.



Figura 23: Analisador VH1-ISL.
Fonte: LAPAC/UFPA, 2013.

4.4.3.3. Resíduo de carbono

A determinação do micro resíduo de carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, utilizando-se um analisador de micro resíduo de carbono da marca ALCOR.

4.4.3.4. Corrosividade ao cobre

A determinação da corrosividade ao cobre a 50 °C foi realizada de acordo com a norma ASTM D 130, utilizando-se um Banho para Teste de Corrosão ao Cobre da marca Koehler.

4.4.3.5. Teores de glicerina livre, glicerina total, mono-, di- e triacil-glicerol

Os conteúdos de glicerina livre, glicerina total, mono-, di- e triacil-glicerol foram determinados por cromatografia gasosa de acordo com a norma ASTM D 6584, utilizando-se

um cromatógrafo com auto-injetor CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), conforme Figura 24.



Figura 24: Cromatógrafo Varian.
Fonte: LAPAC/UFPA, 2013.

4.4.3.6. Estabilidade à oxidação (110 °C)

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi determinada utilizando-se um Rancimat, modelo 743 da marca Metrohm (Figura 25), de acordo com a norma EN 14112.



Figura 25: Rancimat Metrohm.
Fonte: LAPAC/UFPA, 2013.

4.4.3.7. Densidade

A densidade dos ésteres etílicos foi medida segundo o método ASTM D4052, em kg/m^3 .

4.4.3.8. Teor de éster

Para quantificação do teor de ésteres etílicos de ácidos graxos com cadeia entre C14 e C24 em amostras de biodiesel é indicada a norma EN 14103. Este parâmetro foi determinado por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo com auto-injetor CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização de Chama (FID) (Figura 26).



Figura 26: Cromatógrafo utilizado na análise do teor de éster.

Fonte: LAPAC/UFPA, 2013.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

A partir das informações contidas no laudo técnico fornecido pela empresa Agropalma S/A e das análises físico-químicas realizadas no óleo de palma bruto, constatou-se que a amostra de óleo de palma empregada no desenvolvimento desse trabalho atende aos requisitos básicos de uma matéria prima com potencial para a produção de biodiesel. Os resultados das análises físico-químicas do óleo de palma bruto utilizado nos ensaios experimentais são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização do óleo de palma bruto.

Propriedades	Resultados
Acidez (mg NaOH/g óleo)	6,69
Ponto de fusão (°C)	36,3
Peróxidos (mg Eq/kg)	1,158
Umidade (%)	0,34
Índice de saponificação (mg KOH/g)	208,84
Densidade (g/cm ³) a 40 °C	0,8894
Índice de refração a 40 °C	1,467
Viscosidade (cSt) a 40 °C	42,65

Conforme indicado na tabela 9, observa-se que os ácidos graxos livres estão presentes em quantidades elevadas (6,69 mg KOH/g), viabilizando a necessidade de submeter a amostra de óleo de palma bruto a um processo de pré-tratamento eficiente, pois valores de índice de acidez para matérias primas empregadas na produção de biodiesel via catálise básica homogênea devem ser baixos, sendo que a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras, segundo Naik *et. al.*(2006) deve ser inferior a 3% para não comprometer o desempenho da reação de transesterificação.

Em relação aos parâmetros ponto de fusão, umidade, índice de refração e índice saponificação, observou-se que esses resultados encontram-se em conformidade com os limites especificados anteriormente na Tabela 3.

De acordo com os padrões de aceitabilidade, com relação ao índice de peróxido, para o uso do óleo de palma bruto como matéria prima na produção de biocombustíveis, pode-se afirmar que a amostra de óleo de palma analisada neste trabalho reúne condições favoráveis para sua utilização, uma vez que o índice determinado foi de 1,158 mg Eq/kg, caracterizando seu baixo grau de degradação, sendo este valor inferior ao limite estabelecido na Tabela 3.

5.2. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO

Na neutralização do óleo de palma bruto, a metodologia experimental mostrou-se válida para a amostra de óleo processada, onde todos os ensaios transcorreram de forma satisfatória, uma vez que a reação de neutralização reduziu consideravelmente a acidez do óleo, tornando-o apto ao processo de transesterificação em concordância com as especificações estabelecidas pela ANP. Outro aspecto relevante foi a quantidade de borra de neutralização gerada, em torno de 10% (Figura 27), indicando assim que o processo foi eficiente. Os resultados da análise do índice de acidez obtidos após os processos de pré-tratamento do óleo serão apresentados na tabela 16.



Figura 27: Produto gerado da reação de neutralização.

5.2.1. Processo de separação da borra de neutralização

Pelo fato dos produtos, resultante da neutralização do óleo de palma bruto, apresentarem densidades com significativa diferença, optou-se pelos processos de Decantação e Centrifugação para a separação da borra/óleo neutro. A extração da borra remanescente no óleo neutro ocorreu através da lavagem do óleo, pois esta técnica é bastante atraente para

separar um soluto particular de outros materiais através da transferência seletiva para o solvente de extração. As variáveis operacionais de tempo, relações mássicas e principalmente de temperatura, consideradas essenciais para a definição de uma provável otimização do processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto também foram definidas.

Os resultados dos processos de separação investigados serão discutidos em virtude de cada procedimento experimental realizado, ou seja, conforme cada etapa de separação investigada durante o processo de pré-tratamento.

5.2.2. Separação da borra de neutralização por decantação (experimentos 1 e 2)

A partir dos produtos gerados na reação de neutralização em consonância com as massas quantificadas, tanto do óleo neutralizado como da borra de neutralização apresentados na Tabela 10, ratificam-se as afirmações do item 5.2. ,ou seja, comprova-se a eficiência da Neutralização sob o ponto de vista mássico, uma vez que a massa de borra quantificada após o processo de decantação a 50°C foi de 84,02 g, cerca de 9,9% da massa de entrada de óleo bruto no Experimento 1 e 92,16 g de borra , em torno de 10,77% da massa inicial de óleo bruto no Experimento 2.

Tabela 10: Dados obtidos após do processo de decantação a 50 °C.

Processo de Decantação	Experimento 1		Experimento 2	
	Massa (g)	Porcentagem em massa (%)	Massa (g)	Porcentagem em massa (%)
Óleo Neutralizado	752,15	86,38	755,22	88,3
Borra + óleo	118,41	9,9	130,48	10,77
Perdas em massa de óleo	34,39	4,57	38,06	5

Com relação as perdas de óleo neutro vale ressaltar, conforme relatam Gauto e Rosa (2011), que na neutralização de óleos com NaOH verificam-se perdas regulares de óleo pela saponificação e também devido a oclusão de óleo neutro na borra formada, fato esse observado após a retirada da borra de neutralização do funil de decantação, pois cerca de 4,57% (experimento 1) e 5% (experimento 2) em massa de óleo foram perdidos no processo (Figura 28). Outra avaliação importante diz respeito a temperatura, pois comparando-se o Experimento a 40 °C (CASTRO, 2013) com os Experimentos 1 e 2 percebe-se que ocorreram perdas superiores em massa de óleo a 50 °C, isso pode ser atribuído ao aumento da

temperatura de operação, a qual aumentou a solubilidade da borra no óleo neutralizado, dificultando assim a separação do sistema óleo/borra por decantação.



Figura 28: Perdas no processo (borra+óleo).

Em virtude de se ter observado a presença de borra remanescente no óleo neutralizado (Figura 29), ocorreu a necessidade da realização de outra operação de separação que executasse o processo desejado, sendo o processo indicado, a lavagem aquosa do óleo.



Figura 29: Borra remanescente no óleo neutralizado.

5.2.3. Processo de lavagem do óleo neutro (experimentos 1)

A tabela 11 apresenta os dados operacionais de entrada e os resultados de saída em cada extração para os processo de lavagem a 50°C, onde se estudou os tempos de decantação

da água residual em tempos de 60, 90 e 120 minutos, consta também os resultados dos índices de alcalinidade obtidos.

Tabela 11: Processo de lavagem a 60, 90 e 120 minutos.

Tempo de Decantação		Lavagens				
		1	2	3	4	5
60 minutos (243,62 g de óleo)	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	48,72	48,82	48,69	48,81	48,75
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	42,64	49,62	49,5	49,15	48,84
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,3864	0,1388	0,0232	0,0159	0,0078
90 minutos (243,96 g de óleo)	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	48,77	48,95	48,83	48,76	48,73
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	43,83	50,51	49,02	48,96	49,33
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,4458	0,1745	0,0392	0,0159	0
120 minutos (240,06 g de óleo)	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	48,08	47,92	48,03	48,11	48,16
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	44,4	49,08	48,21	48,61	47,64
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,476	0,1717	0,0477	0,024	0

Para as massas de óleo neutro submetidas a lavagem com tempos de decantação da água de 90 e 120 minutos, cinco lavagens foram necessárias para finalizar a separação da borra remanescente do óleo neutro, sendo que dentre os intervalos de tempo analisados, o tempo de 90 minutos mostrou-se ótimo para a lavagem à 50 °C, uma vez que, o índice de alcalinidade apresentou-se nulo e a variação mássica do extratante mostrou-se insignificante, quando comparado ao tempo de 120 minutos. No procedimento onde se utilizou o tempo de decantação de 60 minutos, percebeu-se que seria necessário a realização de uma sexta ou até mesmo de uma sétima lavagem, em virtude da água residual ainda apresentar um caráter alcalino, comprovando assim, que quanto menor for esse tempo de decantação menor será o

poder de extração do processo de separação. A eficiência do processo de lavagem também foi comprovada através da turbidez da água, pois a medida que as lavagens se sucediam a turbidez foi diminuindo (Figura 30).

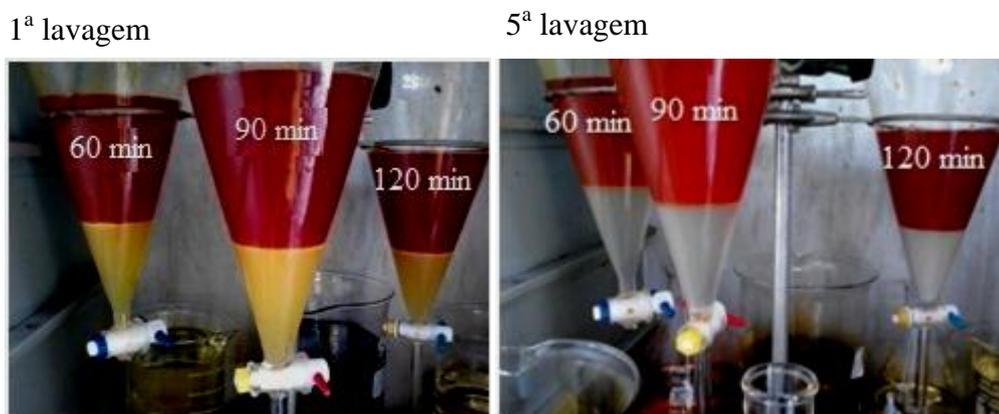


Figura 30: Processo de lavagem a 50 °C.

Além das discussões relatadas acima para o Experimento 1, analisou-se graficamente o comportamento do índice de alcalinidade relativo a este experimento, o qual está representado na Figura 31.

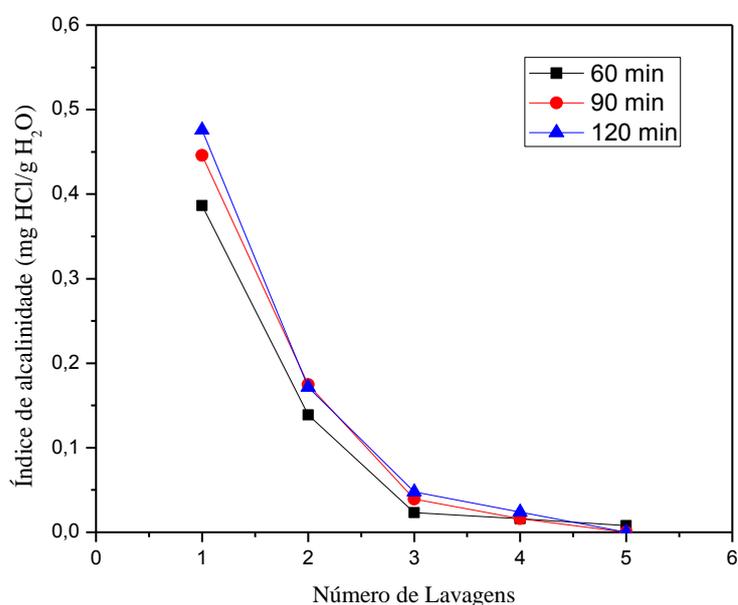


Figura 31: Gráfico do índice de alcalinidade VS número de lavagens do experimento 1.

O Gráfico acima mostra o comportamento do índice de alcalinidade entre as lavagens para cada ensaio referente ao experimento 1. Percebe-se que à proporção que cada lavagem é realizada, o índice de alcalinidade da água de lavagem diminui. Em relação a cada tempo de

decantação investigado nesse experimento, notaram-se pequenas variações (distanciamento) entre os índices obtidos dos ensaios realizados, ressaltados os índices da segunda e terceira lavagem em 60 minutos, onde se percebeu um distanciamento mais acentuado, quando comparados aos índices de alcalinidade obtidos nos tempos de 90 e 120 minutos, para as mesmas lavagens. Em virtude da similaridade entre os valores dos índices de alcalinidade dos tempos de 90 e 120 minutos, observada através da proximidade entre os pontos, comprova-se que o processo de decantação da água residual de lavagem em 90 minutos foi de melhor eficiência.

5.2.4. Processo de lavagem do óleo neutro (experimentos 2)

A tabela 12 apresenta os dados operacionais de entrada e os resultados de saída em cada extração para os processo de lavagem a 50°C inerentes ao experimento 2, onde se avaliou os percentuais de água utilizada na lavagem do óleo neutro correspondentes a 10, 20 e 30% em relação a massa de óleo. Estão listados também resultados dos índices de alcalinidade obtidos.

Tabela 12: Processo de lavagem a 50 °C com 10, 20 e 30% de água.

H ₂ O utilizada no processo (%)	LAVAGENS								
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a
10% 250,51 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O(g)	25,05	28,13	25,08	25,06	25,20	25,04	25,11	25,05
	m _{saída} H ₂ O (g)	30,64	24,34	25,21	24,05	26,08	25,73	25,54	25,25
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,4364	0,3296	0,2387	0,2224	0,1282	0,039	0,0131	0,0132
20% 250,42 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O(g)	50,15	50,1	50,18	50,06	50,18	50,11	50,13	50,39
	m _{saída} H ₂ O (g)	50,31	50,15	51,37	50,4	50,24	49,72	50,33	50,52
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,3764	0,1733	0,1301	0,126	0,0399	0,0134	0,0067	0
30% 246,23 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O(g)	73,9	73,91	73,95	73,89	73,82	73,91	73,89	73,07
	m _{saída} H ₂ O (g)	71,83	71,49	71,49	77,4	71,38	71,24	76,16	73,58
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,2792	0,2665	0,187	0,082	0,0468	0,0281	0,0088	0

Os dados descritos na tabela 12, indicam que, de uma forma geral, o experimento 2 transcorreu de maneira satisfatória, quando analisado do ponto de vista mássico, enfatizando o ensaio onde se utilizou 30% de água, visto que as três primeiras lavagens se comportaram de forma contrária ao objetivo deste procedimento. Este fato pode ser atribuído a formação de emulsão, uma provável consequência da quantidade de água utilizada, explicando assim a redução na quantidade da água de saída das lavagens citadas acima e desta forma dificultando o processo de extração da borra remanescente presente no óleo neutro (Figura 32).



Figura 32: Processo de lavagem com 30% de água

Quanto ao número de lavagens necessários para a remoção da borra do óleo neutro quando relacionados ao índice de alcalinidade, constatou-se que para os ensaios realizados com 20% e 30% de água foram necessárias 8 (oito) lavagens. Considerando o processo de lavagem onde se utilizou 10% de água, seria necessário uma nona ou até mesmo uma décima lavagem para anular o índice de alcalinidade, o que inviabilizaria a lavagem aquosa a 10%. Vale ressaltar que o ensaio a 20% apresentou-se satisfatório quanto ao desempenho de extração da borra em relação a lavagem a 30%. Podemos comprovar os resultados discutidos a partir da análise do gráfico representado na Figura 33.

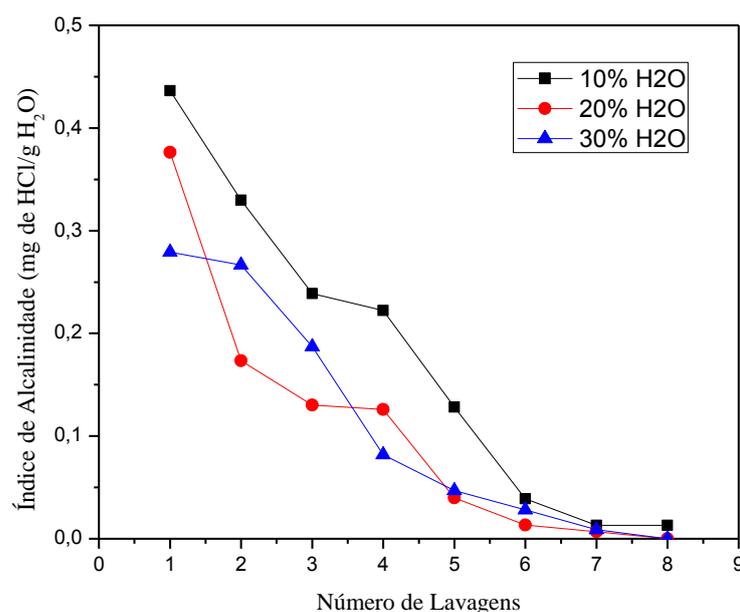


Figura 33: Influência do número de lavagens sobre o índice de alcalinidade.

O gráfico acima mostra o comportamento do índice de alcalinidade entre as lavagens para cada ensaio referente ao experimento 2, o que confirma o objetivo do procedimento experimental, pois à medida que cada lavagem é realizada esse índice da água de lavagem diminui. Contudo a extração não foi considerada efetiva para a segunda e para a quarta lavagens dos ensaios a 30% e a 20% de água respectivamente, devido à ocorrência de possíveis erros no procedimento de determinação desse índice, ou até mesmo a erros de manipulação durante essas lavagens, sendo observada uma variação no índice de alcalinidade relativamente baixa em relação à lavagem anterior de ambos os ensaios. Outra constatação importante, diz respeito ao ensaio realizado com 10% em água, onde se percebe que os índices de alcalinidade obtidos até a quinta lavagem, apresentam-se relativamente superiores quando comparados aos índices dos ensaios com 20 e 30% em água, fato este que pode ser explicado pela maior concentração de borra remanescente quando se utiliza este percentual de água para a extração. A análise do gráfico acima nos permite, também, avaliar a viabilidade deste processo sob o ponto de vista da massa de água consumida durante as lavagens, pois como os pontos praticamente se equivalem na sexta lavagem, sugere-se em um primeiro momento, realizar seis lavagens a 10% de água e outras prováveis lavagens com 20% de água para finalizar o processo, resultando em uma economia significativa de água utilizada para extração da borra remanescente.

5.2.5. Caracterização físico-química do óleo neutralizado (Experimentos 1 e 2)

Na tabela 13 encontram-se algumas das principais propriedades físico-químicas que determinam se o óleo, utilizado como matéria-prima para produção de biocombustíveis, possui requisitos necessários para a produção de biodiesel.

Tabela 13: Caracterização físico-química dos óleos obtidos após os processos de lavagem (experimentos 1 e 2)

Análises	Lavagem (Experimento 1)			Lavagem (experimento 2)		
	60 min.	90 min.	120 min.	10% H ₂ O	20% H ₂ O	30% H ₂ O
Índice de Acidez (mg de NaOH/g de óleo)	0,3364	0,297	0,3158	0,8514	0,4359	0,5742
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	176,76	191,24	188,34	184,28	179,94	182,26
Índice de Refração	1,459	1,457	1,460	1,458	1,459	1,459
Viscosidade Cinémática a 40°C (cSt)	36,15	33,23	33,67	38,82	37,21	40,98
Densidade (g/cm ³)	0,8875	0,8874	0,8874	0,8868	0,8853	0,8863

Nota-se que a metodologia experimental utilizada no pré-tratamento do óleo em ambos os experimentos influenciou diretamente nos resultados das análises do óleo neutro, pois melhorou significativamente a qualidade do óleo utilizado, o tornando apto ao processo de transesterificação via catálise homogênea básica. Podemos comprovar a influência das variáveis operacionais envolvidas nestes experimentos sobre os parâmetros de qualidade do óleo neutro, a partir da análise dos gráficos abaixo representados nas Figuras 34, 35, 36, 37, 38 e 39. Vale ressaltar que estes parâmetros foram obtidos após o processo de desidratação do óleo neutralizado e lavado, sendo os resultados dessa operação discutidos no item 5.2.9.

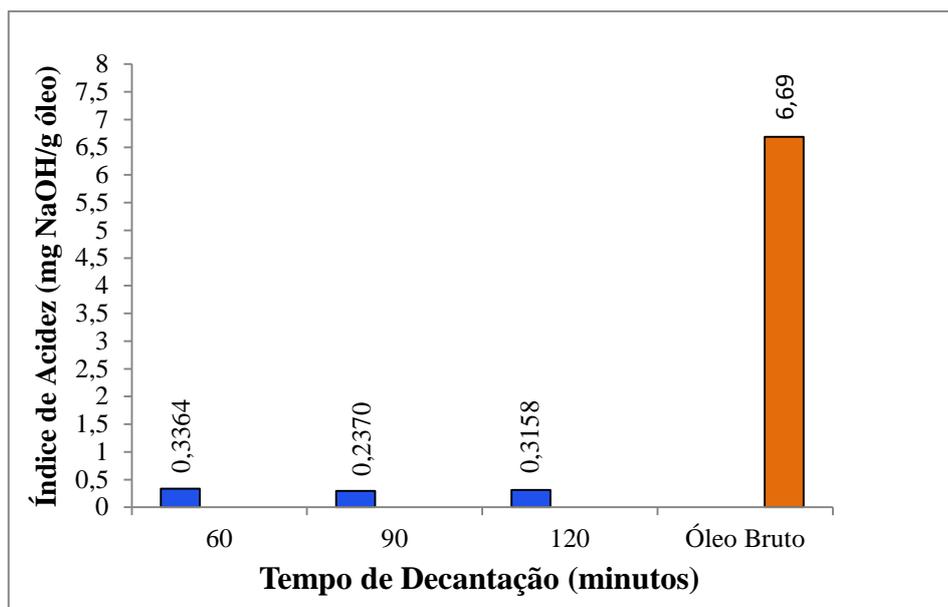


Figura 34: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem sobre o índice de acidez.

Como podemos observar na Figura 34 o índice de acidez do óleo utilizado apresentou uma redução considerável após ser submetido ao processo de pré-tratamento, fato este que pode ser atribuído, tanto a um sucesso da neutralização quanto a eficácia da metodologia utilizada para purificar o óleo neutro. Percebe-se que os índices de acidez obtidos apresentaram valores bem próximos, sendo que onde o processo de lavagem ocorreu em 90 minutos mostrou-se mais eficiente, pois se obteve o menor valor para este parâmetro. Contudo diante desses resultados comprova-se que todos os ensaios inerentes ao Experimento 1, apresentam matérias primas em perfeitas condições para serem utilizadas na produção de biodiesel através do processo de transesterificação, pois estão em conformidade com o limite máximo estabelecido pela ANP (0,5 mg de NaOH/g de óleo).

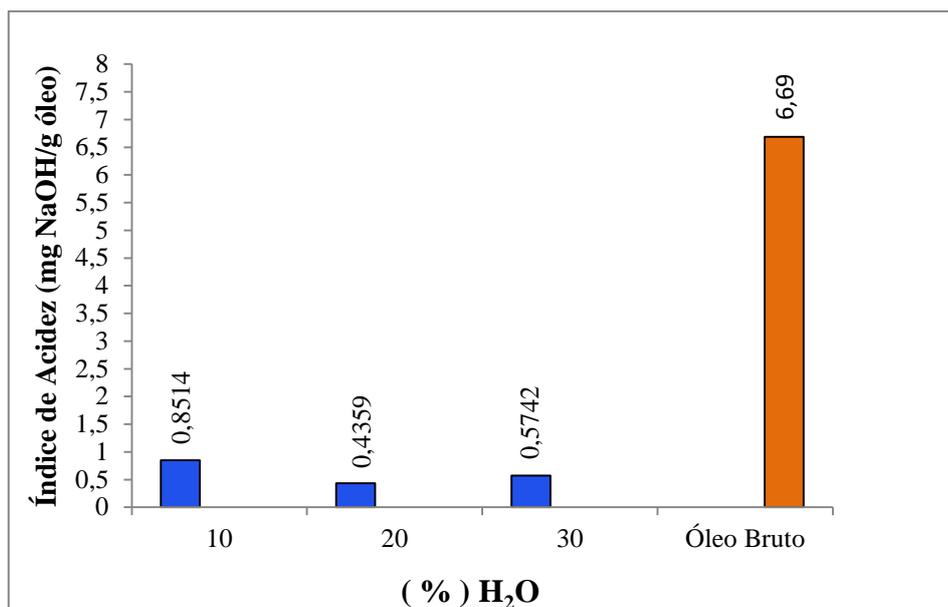


Figura 35: Influência quantidade da água de lavagem sobre o índice de acidez.

No gráfico exposto na figura 35 nota-se uma redução significativa no índice de acidez do óleo utilizado, indicando que os processos envolvidos no pré-tratamento da amostra (experimento 2), de certa forma, foram relevantes no que diz respeito a preparação da matéria prima para a reação de transesterificação. Contudo em termos de qualidade, somente o ensaio onde se utilizou 20% de água para a lavagem do óleo neutro está apto para a produção de biodiesel, pois este índice encontra-se dentro do limite estabelecido pela ANP.

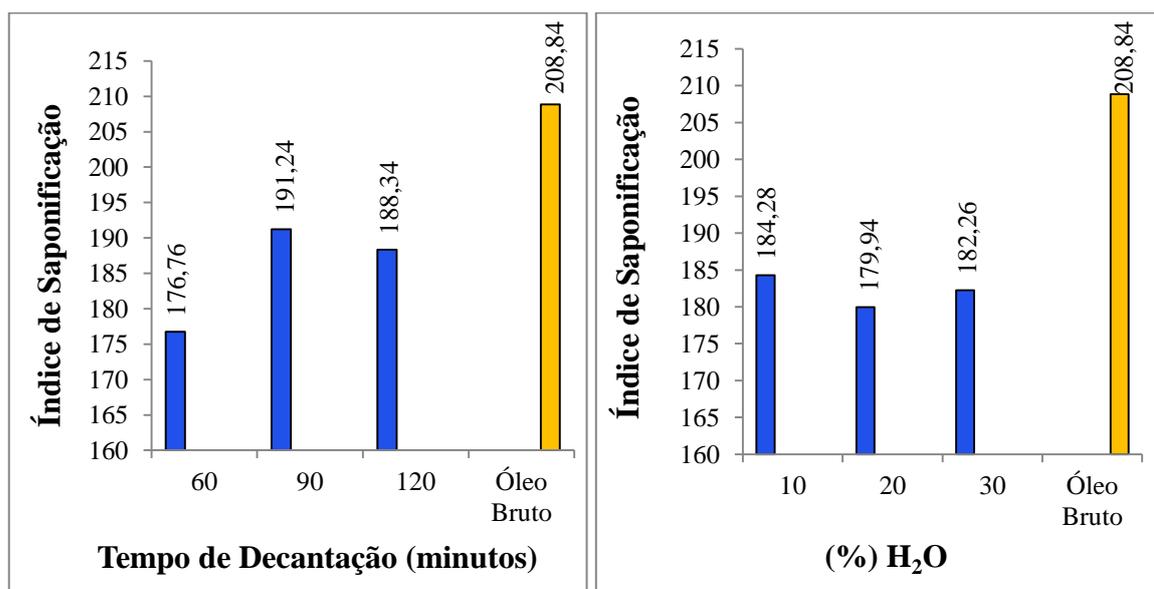


Figura 36: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (Experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (Experimento 2) sobre o índice de saponificação.

Nos gráficos ilustrados na figura 36 percebe-se que houve reduções significativas no índice saponificação em ambos os experimentos, indicando assim a satisfação dos processos de pré-tratamento realizados no óleo bruto, uma vez que conseguiu eliminar em forma de sabão uma parcela considerável de ácidos graxos livres, refletindo dessa forma na redução do grau de matéria saponificável contida no óleo. Considerando que o índice de saponificação está diretamente relacionado à composição de óleo vegetal, sua maior ou menor influência é refletida de forma mais acentuada no rendimento do processo, pois procedimentos errados durante o processo de pré-tratamento podem favorecer a saponificação, ocasionando altas perdas em óleo e conseqüentemente um rendimento baixo. Com isso a qualidade do óleo utilizado neste trabalho pouco se correlacionou com este parâmetro, uma vez que o índice de saponificação é mais apropriado para avaliar o caráter quantitativo ao qualitativo de determinadas amostras. A maioria dos resultados obtidos encontram-se abaixo dos valores de referência (190 a 209 mg de KOH/g de amostra) conforme estabelece Agropalma (2013).

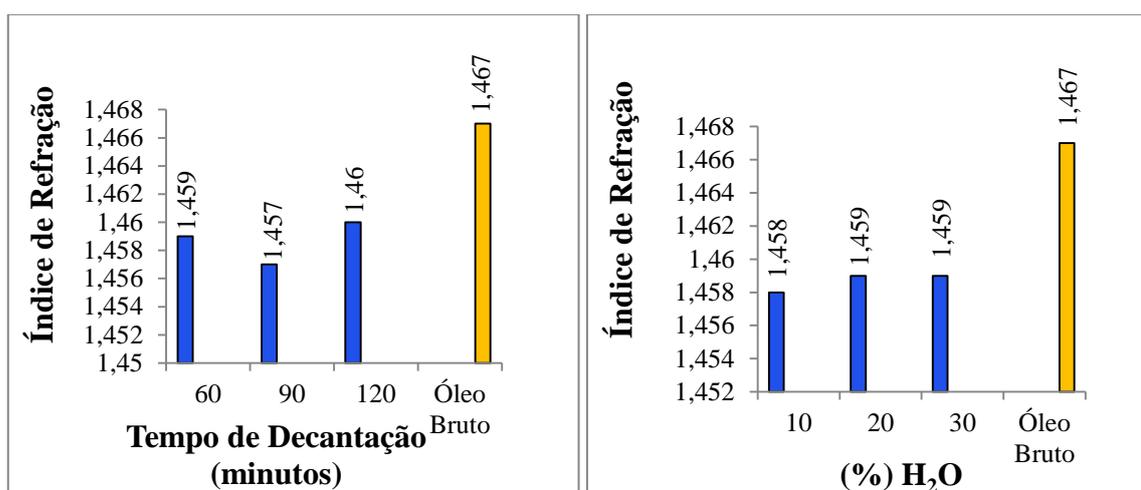


Figura 37: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (experimento 2) sobre o índice de refração.

Nos gráficos ilustrados na figura 37 percebe-se uma variação (redução) no índice de refração das amostras analisadas, decréscimo este aceitável, uma vez que esse parâmetro é sensivelmente afetado por fatores como temperatura e teor de ácidos graxos livres. Fato este comprovado através das análises dos ensaios relativos aos experimentos 1 e 2, pois ambos os experimentos foram submetidos a um tratamento térmico (50 °C), bem como a um processo de redução da acidez do óleo (neutralização e lavagem), justificando assim a redução desses índices.

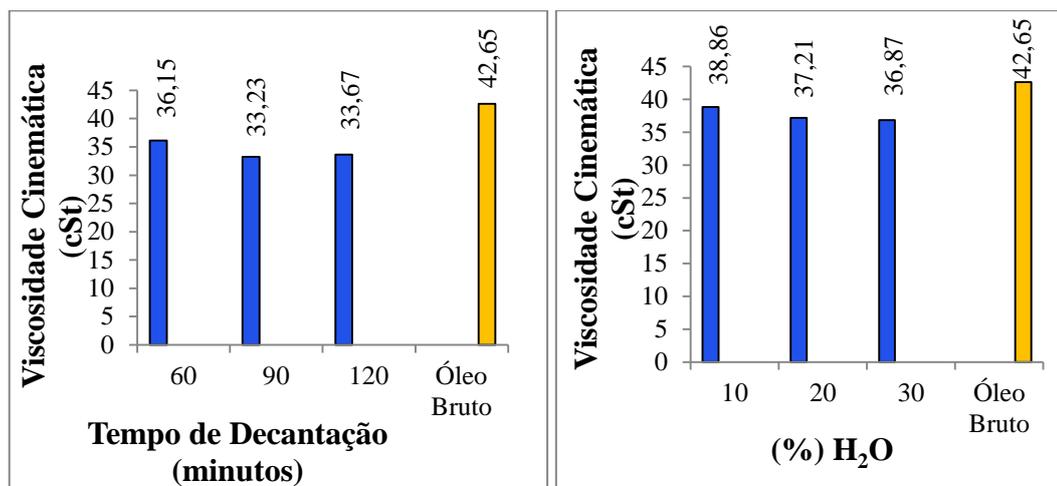


Figura 38: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (experimento 2) sobre a viscosidade cinemática.

A viscosidade cinemática é um parâmetro de qualidade de grande importância utilizado, tanto na seleção do perfil da matéria prima usada na produção, como no monitoramento e uso de biocombustíveis. A partir da análise dos gráficos ilustrados na figura 38, cujos resultados foram obtidos após o pré-tratamento do óleo bruto, constata-se que a viscosidade apresentou uma redução significativa em relação ao resultado da viscosidade do óleo bruto em ambos os experimentos, enfatizando os ensaios do experimento 1, onde a redução da viscosidade foi mais satisfatória. Esta redução pode ser atribuída a diminuição na concentração dos ácidos graxos livres presentes nas amostras analisadas, uma vez que essas propriedades estão diretamente relacionadas.

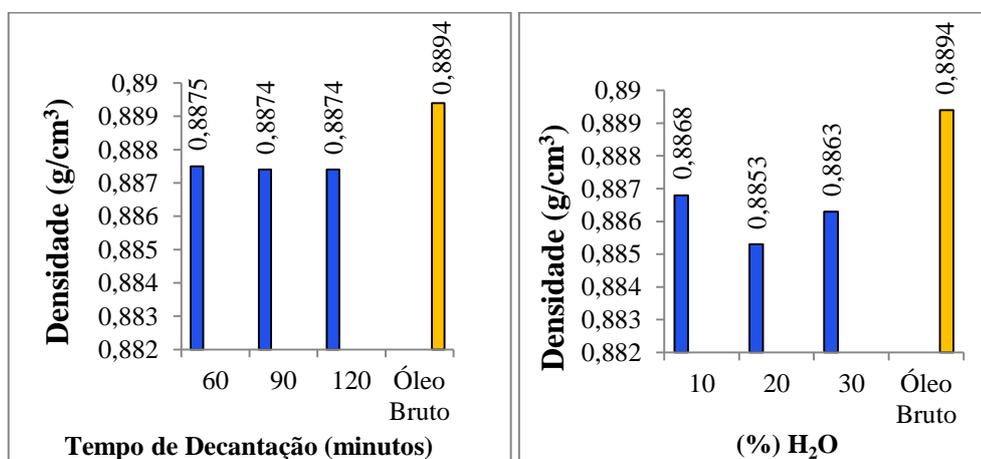


Figura 39: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem (experimento 1) e da quantidade de água de lavagem (experimento 2) sobre a densidade.

Como é característica de cada substância, a densidade tem um importante papel na produção de biocombustíveis, uma vez que, é possível, através dela, verificarmos se houve adulteração na matéria prima, como a adição de água ou substâncias dissolvidas dentro das amostras (presença de contaminantes). De acordo com a análise dos gráficos expostos na Figura 39, percebe-se uma redução da densidade do óleo utilizado em ambos os experimentos, comprovando que a metodologia experimental aplicada no processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto contribuiu significativamente na variação deste parâmetro.

5.2.6. Separação da borra de neutralização por centrifugação (experimento 3)

A tabela 14 apresenta os resultados das quantidades mássicas obtidas após o processo de separação por centrifugação do produto proveniente da reação de neutralização do óleo bruto referente ao experimento 3 (figura 40). Os ensaios foram conduzidos variando-se a temperatura de processo em 40, 50 e 60 °C, onde se investigou a influência dessa variável na separação dos componentes gerados, bem como na qualidade do óleo neutralizado.

Tabela 14: Dados obtidos após o processo de Separação por centrifugação.

Temperatura de Processo	Experimento 3					
	óleo neutro		borra		perdas	
	massa (g)	(%) massa	massa (g)	(%) massa	massa (g)	(%) massa
40 °C	235,55	79,86	54,3	18,41	5,12	1,74
50 °C	242,13	82,52	44,71	15,24	6,58	2,24
60 °C	233,85	82,36	40,71	14,34	9,38	3,3
Total	711,53	83,19	118,64	13,87	21,08	2,46

Podemos comprovar a partir dos resultados mostrados na tabela 14 que o processo utilizado para neutralizar esta carga de óleo de palma foi eficiente, sob o ponto de vista mássico, pois o percentual de óleo neutro obtido, em torno de 83%, remete a ocorrência de uma conversão favorável à reação de neutralização. Com relação a massa de borra de neutralização gerada, levando em consideração a carga total do experimento 3, onde a borra obtida correspondeu 13,87% da massa de óleo bruto de entrada, indica novamente o bom

desempenho do processo de neutralização, uma vez que este percentual de borra gerado é considerado relativamente baixo, fato este confirmado por Castro (2013) onde em seu experimento utilizou as mesmas condições operacionais utilizadas neste trabalho para neutralizar uma carga de óleo de palma bruto, obtendo um percentual em borra gerado de 14%. No que diz respeito as perdas em massa de óleo, percebe-se que foram menores que na separação por decantação, cerca de 2,46% em óleo, comprovando que este processo, quando analisado sob o ponto de vista mássico mostra melhor eficiência para separar misturas multicomponentes, quando comparado a decantação.

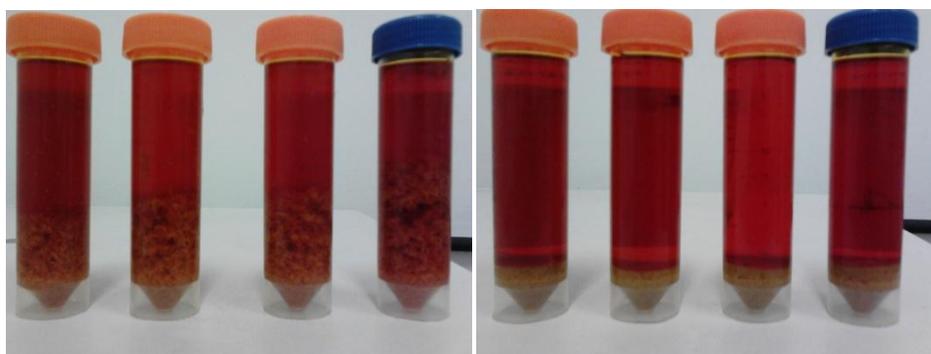


Figura 40: Separação do produto óleo/borra por centrifugação.

Com relação as temperaturas de processo, a tabela 14 mostra que a centrifugação a 40 °C apresentou o melhor desempenho, uma vez que separou uma maior quantidade de borra gerando menos perda em óleo em relação aos ensaios de 50 e 60 °C. Os valores obtidos no processo de separação também podem ser analisados através da relação temperatura/solubilidade, pois percebe-se que, a medida que se aumenta a temperatura a quantidade de borra extraída diminui e conseqüentemente aumentam-se as perdas em óleo. Este comportamento, segundo afirma Castro (2013), é atribuído a influência direta da temperatura, pois quanto maior a temperatura de operação maior será a solubilidade dessa borra no óleo neutralizado dificultando o processo de separação do sistema óleo/borra. Contudo, diante dos resultados discutidos anteriormente em relação as quantidades mássicas obtidas, constata-se que as temperaturas investigadas não foram determinantes para separação por centrifugação deste sistema óleo/borra, pois se observa que as quantidades mássicas não sofreram grandes variações com o aumento da temperatura de processo.

Em virtude de se ter observado a presença de borra remanescente no óleo neutralizado (figura 41) após o processo de separação por centrifugação, tornou-se necessário a realização

de outra operação de separação que executasse o processo de remoção desta borra, sendo a lavagem aquosa do óleo o processo subsequente indicado.



Figura 41: Borra remanescente presente no óleo após a centrifugação.

5.2.7. Processo de lavagem do óleo neutro (experimento 3)

A fim de se remover traços de borra remanescente, ainda observados após a separação por centrifugação, a massa de óleo em questão (experimento 3) foi submetida ao processo de lavagem, que se realizou também por centrifugação, obedecendo as mesmas condições utilizadas na separação óleo neutro/borra . Os resultados do processo de lavagem obtidos, em função de cada temperatura analisada, estão expressos na tabela 15.

Tabela 15: Processo de lavagem por centrifugação.

Dados Operacionais Lavagem	Óleo centrifugado a 40°C	Óleo centrifugado a 50°C	Óleo centrifugado a 60°C
	1º Lavagem		
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,113	48,77	46,77
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,932	48,83	41,37
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,279	0,021	0,0121
2º Lavagem			
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,12	48,14	46,46
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	44,53	48,4	45,74
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,03	0	0
3º Lavagem			
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,12		
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	48,42		
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0		

Analisando a tabela 15 observa-se que nos três ensaios foram necessárias não mais que três lavagens para a remoção da borra remanescente, fato este comprovado a partir do índice de alcalinidade da água residual de lavagem nulo, sendo destacados os ensaios a 50 e 60°C, onde apenas uma lavagem foi suficiente. Contudo para efeitos de comparação, nota-se que o ensaio a 50 °C se sobressai em relação aos demais, uma vez que a 40 °C foram necessárias duas lavagens e em relação a 60 °C não se observou nenhum problema relacionado ao agente extratante, que apesar de neutralizar o produto lavado em uma lavagem, percebeu-se a ocorrência de emulsão (figura 42), tendo como consequência uma diminuição na quantidade de água na saída do processo de lavagem, assim como perdas em massa de óleo.



Figura 42: Perdas em massa de óleo em função da formação de emulsão.

Comparando-se este tipo de lavagem com a lavagem do óleo onde se utilizou a decantação, discutido nos itens 5.2.3. e 5.2.4., percebe-se que o número de lavagens necessário para a remoção desta borra remanescente é bem menor que no processo por decantação, fato este que pode ser explicado pelo efeito da força centrífuga, a qual promove uma sedimentação forçada.

5.2.8. Caracterização físico-química do óleo neutro (experimento 3)

Com o intuito de se fazer uma avaliação qualitativa da amostra de óleo utilizada neste procedimento experimental, analisou-se de forma independente as massas de cada ensaio inerente ao experimento 3 após o pré-tratamento do mesmo, onde foram determinados os valores de algumas propriedades físico-químicas dessa amostra relacionadas a produção de biodiesel. Os resultados obtidos para esses parâmetros estão expressos na tabela 16. Vale lembrar que esses resultados foram calculados após aplicação do processo de desidratação do óleo vegetal, o qual será descrito no item a seguir.

Tabela 16: Caracterização do óleo neutro submetido ao processo de centrifugação.

Características	Óleo centrifugado e lavado 40°C	Óleo centrifugado e lavado a 50°C	Óleo centrifugado e lavado a 60°C
Índice de Acidez (mg de NaOH/g d'óleo)	0,4532	0,2958	0,5726
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	198,22	193,13	192,75
Índice de Refração	1,460	1,458	1,460
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	41,45	39,03	39,35
Densidade (g/cm ³)	0,8821	0,8815	0,8816

Conforme os dados expressos na tabela 16 constata-se que a metodologia experimental utilizada no pré-tratamento do óleo inerente ao experimento 3 influenciou diretamente nos resultados das análises do óleo neutro, pois melhorou significativamente a qualidade do óleo bruto utilizado, com destaque para o índice de acidez e a viscosidade cinemática, os quais são parâmetros de fundamental importância na qualificação de esta matéria prima. Porém com relação a variação da temperatura de operação, pode-se verificar que a mesma exerceu pouca influência sobre as propriedades físico-químicas analisadas, pois apresentam pequenas variações entre seus valores em cada temperatura. Contudo, avaliando-se o parâmetro índice de acidez em função de cada temperatura investigada, constata-se que a separação a 50 °C obteve-se o menor índice, assim considera-se 50°C a temperatura ótima para a separação (óleo/borra) e lavagem por centrifugação. Vale ressaltar que os ensaios de 40 e 60 °C apresentaram valores para o índice acidez próximos ao limite estabelecidos pela ANP para o uso dessa matéria prima na produção de biodiesel via catálise homogênea básica, o que revela a eficácia dos procedimentos experimentais executados.

5.2.9. Processos de desidratação

A fim de remover uma possível quantidade de água remanescente no óleo neutro, os três experimentos foram submetidos a um processo de desidratação. Em princípio o procedimento adotado, embora em condições extremas de operação (100 °C/ 80 mbar) não obteve-se êxito, uma vez que não quantificou nenhuma massa de água, fato este atribuído a uma provável ineficácia do equipamento utilizado na desidratação (figura 43). Diante dessa situação, o processo de desidratação das amostras de óleo neutralizado e lavado foi executado em uma estufa térmica a 100°C. Contudo este tipo de desidratação do óleo não foi objeto de estudo do presente trabalho, sendo o mesmo utilizado somente para garantir o prosseguimento da pesquisa.



Figura 43: Água presente no óleo após o processo de desidratação.

5.3. COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO INVESTIGADOS NO PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO BRUTO

Os resultados obtidos após os processos de separação envolvidos serão confrontados afim de se otimizar o processo de pré-tratamento do óleo. Logo optou-se por fazer essa comparação baseada nos rendimentos obtidos após cada processo de separação utilizado e na qualidade do óleo obtido, levando-se em conta a influência das variáveis operacionais envolvidas.

5.3.1. Cálculos dos rendimentos

A tabela 17 apresenta os rendimentos correspondentes a cada experimento realizado, calculados de acordo com os dados de entrada e saída de cada processo de separação, assim como do processo global. Para os cálculos de rendimento foram utilizadas as equações 8, 9 e 7 para os processos de decantação e centrifugação, processo global de pré-tratamento e processo de lavagem respectivamente.

Tabela 17: Rendimentos dos processos envolvidos no pré-tratamento do óleo neutro.

Experimentos	η_{PS} (%)	η_{PL} (%)	$\eta_{\text{processo Global}}$ (%)
EXP. 1	85,9	98,4	84,6
EXP. 2	88,3	95,1	83,9
EXP. 3	83,2	90,3	75,1

Como o objetivo é obter o maior valor possível para o rendimento, o que significa um melhor aproveitamento da matéria prima, é imprescindível que as quantidades de massas perdidas no decorrer do processo sejam as menores possíveis, uma vez que este percentual de perda exerce influência direta no rendimento do processo. Essas perdas em massa de óleo foram observadas em vários momentos durante o procedimento experimental, tais como perdas em massa de óleo oclusas no sabão separado, perdas nos equipamentos e em vidrarias (figura 44).



Figura 44: Perdas em massa de óleo durante o processo.

Conforme os resultados expostos na tabela 17 e as análises físico-químicas realizadas no óleo refinado, constata-se que os procedimentos experimentais utilizados no processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto podem ser considerados eficientes, pois a maioria dos experimentos investigados atingiu percentuais acima de 80%, assim como houve uma melhora significativa nos parâmetros de qualidade das amostras de óleo utilizadas em cada experimento. Dentro deste contexto se destaca o experimento 1, onde se obteve 84,6% em massa de óleo neutro, assim como também se observou os melhores índices de acidez e viscosidade quando comparados aos outros experimentos investigados. Em contra partida nota-se que o rendimento global do experimento 3, apresentou o menor percentual em óleo neutralizado (75%), fato este atribuído tanto ao grande percentual de borra gerada na reação de neutralização como também as perdas durante o processo comentadas acima. Maiores detalhes a respeito desse baixo rendimento foram discutidos no item 5.2.6 deste trabalho.

Assim, a partir dos rendimentos obtidos em cada processo e da avaliação da influência das variáveis operacionais investigadas sobre a qualidade do óleo refinado, determinou-se o processo separação por decantação a 50°C como um procedimento de separação satisfatório para se executar com eficiência a remoção da borra de neutralização gerada na etapa de neutralização do óleo de palma bruto.

5.4. SUGESTÃO DE PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEO BRUTO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Diante dos resultados apresentados, podemos observar que os processos de separação aplicados no pré-tratamento do óleo palma bruto foram essenciais para obtenção de uma matéria-prima de qualidade apta a produção de um biodiesel. Com isso, a partir dos resultados da investigação das variáveis operacionais envolvidas nas etapas de separação, dos rendimentos e dos parâmetros físico-químicos obtidos, propõe-se um fluxograma otimizado de processo de pré-tratamento do óleo em escala de laboratório, tendo como matéria prima o óleo de palma bruto, onde se sugerem os parâmetros operacionais aplicados em cada etapa de separação. O fluxograma está representado na figura 45.

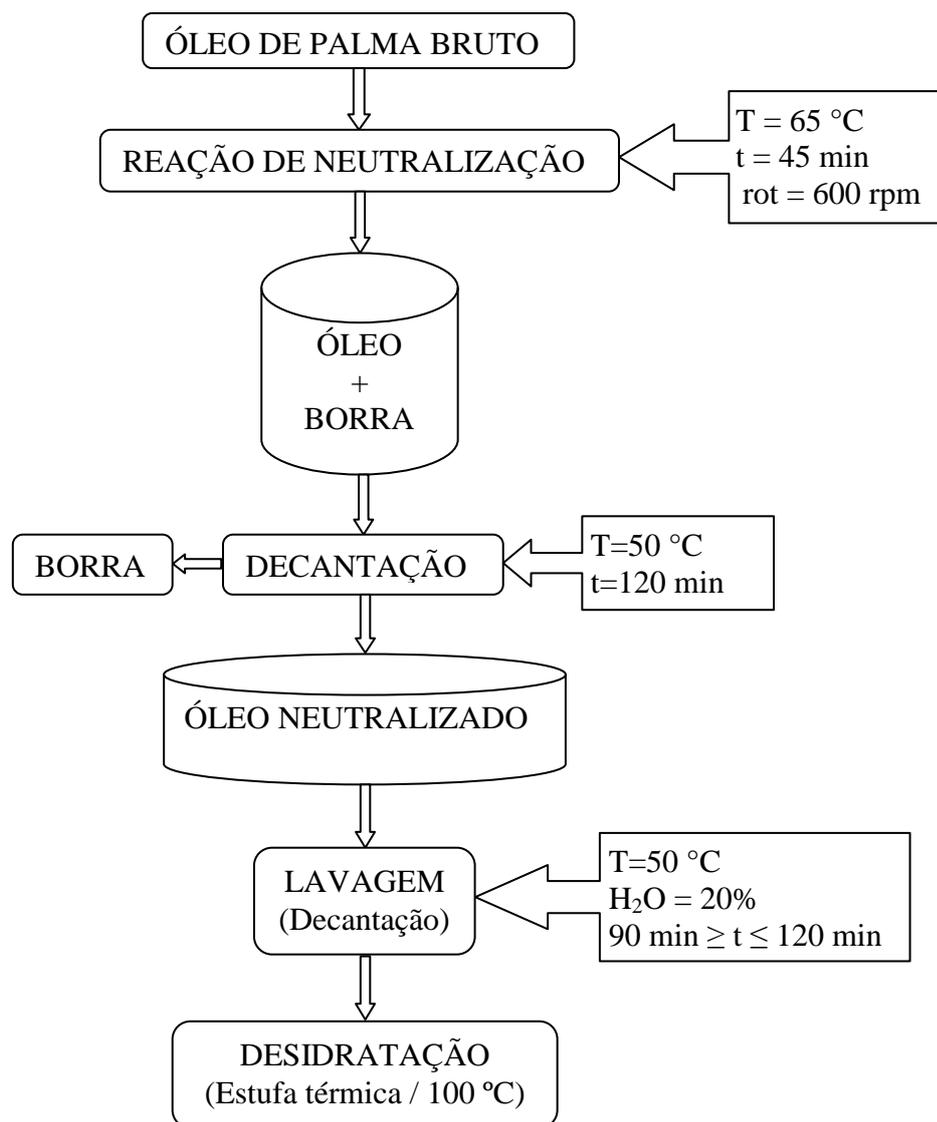


Figura 45: Processo de pré-tratamento otimizado do óleo de palma bruto.

5.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação via catálise básica homogênea do óleo de palma previamente tratado foram realizadas conforme os parâmetros reacionais constantes descritos no item 4.4. Foram realizadas 5 bateladas, onde todos os ensaios experimentais transcorreram de forma satisfatória, cujos produtos reacionais (figura 46) foram direcionados para procedimentos experimentais de purificação, nos quais se investigou-se o processo de purificação do biodiesel por meio da aplicação dos processos de separação mais indicados

para esse tipo de sistema multi-componente, considerando-se a influência das variáveis operacionais envolvidas em cada etapa de separação



Figura 46: Produto da reação de transesterificação.

5.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Como estratégias de purificação do biodiesel em laboratório foram definidos cinco procedimentos experimentais distintos com base nos processos de separação: evaporação (remoção do etanol em excesso), decantação e centrifugação (separação da mistura éster/glicerina), lavagem (remoção das impurezas presentes no meio, como o catalisador, traços do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoglicerídeos) e desidratação (eliminação da água residual). Determinaram-se também os valores das variáveis operacionais como pressão, tempo, razões mássicas e principalmente temperatura, consideradas essenciais para a definição de uma provável otimização do processo de purificação do biodiesel produzido via transesterificação homogênea básica, onde a satisfação relacionada aos rendimentos e aos parâmetros de qualidade obtidos, proporcionarão a viabilidade da aplicação deste estudo em processos em escala semi-piloto, piloto e até mesmo industrial.

Os resultados e discussões dos processos de separação investigados durante a purificação do biodiesel serão apresentados em virtude de cada procedimento experimental realizado.

5.6.1. Processos de evaporação do etanol

No Experimento 4 foi avaliado o comportamento da separação do etanol em excesso através do processo de evaporação em função das variáveis temperatura, tempo e pressão pré-definidas. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Dados do processo de evaporação do etanol a 75 °C.

Variáveis Operacionais		Experimento 4 (75 °C)			
Pressão (mbar)	Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	EtOH (%)	
613,3	20	3,1	3,1	4,24	
546,6	20	4,45	7,55	6,09	
480,0	20	6,23	13,78	8,52	
413,3	20	7,28	21,06	9,96	
346,6	20	9,32	30,38	12,74	
280,0	20	11,02	41,4	15,07	
213,3	20	8,5	49,9	11,63	
146,6	20	5,47	55,37	7,48	
80,0	20	2,33	57,7	3,2	

De acordo com os dados expostos na tabela 18 observa-se que até o intervalo de 280,0 mbar, a proporção que se reduz a pressão do sistema as quantidades de massa de etanol extraídas aumentam, atingindo um pico de 15,07% em massa de etanol extraída, no entanto, mesmo mantendo-se constantes a temperatura e os intervalos de tempo, nota-se que a partir deste ponto(280,0 mbar), reduzindo-se a pressão até o limite de 80,0 mbar, as massas de etanol extraídas diminuem significativamente, isto ocorre porque a medida que esta espécie química é evaporado seu percentual se torna cada vez menor na mistura e conseqüentemente a resistência a transferência de massa aumenta, tornando o processo de evaporação mais lento, sendo uma provável causa deste comportamento o aumento do ponto de ebulição da mistura

multicomponente (biodiesel+glicerina+etanol), dificultando a separação do etanol ainda presente no produto reacional. Com relação as massas acumuladas, pode-se afirmar que a evaporação do etanol em excesso quando realizado a 75 °C, sob pressão reduzida é um processo efetivo do ponto de vista mássico, pois removeu cerca de 57,7 g da massa de etanol teoricamente não reagido presente na mistura reacional, um percentual de 78,9% da quantidade total de álcool excedente utilizado na reação de transesterificação. Este percentual encontra-se em coerência com os resultados obtidos por Castro(2013) onde utilizou em seus experimentos as temperaturas de 70 e 80 °C para a evaporação do álcool em excesso, mantendo as outras condições operacionais utilizadas neste procedimento operacional, removendo um total de 70,24% e 88,59% respectivamente. Desta forma percebe-se claramente que o aumento da temperatura de operação exerceu influência direta na quantidade de massa de álcool extraída no processo de evaporação da mistura reacional. O comportamento do processo de evaporação do etanol em excesso referente ao Experimento 4 está representado na figura 47.

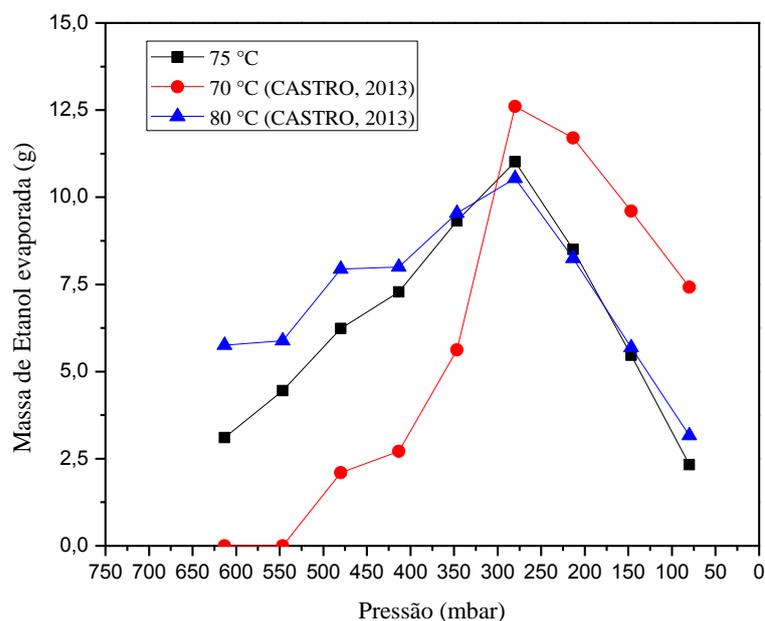


Figura 47: Influência da temperatura sobre massa etanol evaporada.

A tabela 19 apresenta os resultados obtidos dos Experimentos 5 e 6, onde avaliaram-se os desempenhos da evaporação do etanol em excesso sob as pressões de 213,3 e 146,6 mbar respectivamente, com temperatura de operação constante de 80 °C. Optou-se ainda em reduzir a pressão do sistema para 80 mbar por um intervalo de tempo de 30 minutos ao fim do

processo, uma vez que se admitiu que havia ainda uma quantidade considerável de etanol presente na mistura, o que caso não fosse retirada provavelmente acarretaria em maiores dificuldades para a separação das fases posteriores, refletindo também na qualidade do biodiesel.

Tabela 19: Dados dos processos de evaporação do etanol a 213,3 mbar e 146,6 mbar.

Variáveis Operacionais	Experimento 5 (213,3 mbar)			Experimento 6 (146,6 mbar)			
	Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	(EtOH) (%)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	(EtOH) (%)
	10	36,23	36,23	49,52	50,57	50,57	69,76
	10	11,68	47,91	16,0	2,39	52,96	3,3
	10	4,65	52,56	10,82	1,7	54,66	2,35
	10	1,8	54,36	2,47	0,95	55,61	1,31
	10	1,45	55,81	1,99	0,93	56,54	1,28
	10	0,55	56,36	0,75	0,75	57,29	1
	10	0,43	56,79	0,59	0,58	57,87	0,80
	10	0,18	56,97	0,25	0,45	58,32	0,62
	10	0,14	57,11	0,19	0,34	58,66	0,47
		Experimento 5 (80 mbar)			Experimento 6 (80 mbar)		
	30	2,59	59,97	3,55	3,57	62,23	4,92

Os dados apresentados na tabela 19 mostram que o procedimento experimental adotado para a remoção do álcool excedente foi satisfatório em ambos experimentos. Percebe-se que nos dois experimentos o processo foi mais efetivo nos primeiros dez minutos, onde removeu 36,23g e 50,57g para os Experimento 5 e 6 respectivamente, enfatizando o experimento realizado a 146,6 mbar, onde se extraiu cerca de 69,76% de álcool teoricamente não reagido. Entretanto os outros intervalos subsequentes não foram desprezados, pois a massa de álcool em excesso continuava sendo evaporada, onde nos 40 minutos seguintes removeu-se um total de 19,58g no experimento 5 e 5,97g no experimento 6. Logo em termos de eficiência do processo, 50 minutos seriam suficientes para uma remoção eficaz do álcool

para ambos os experimentos, pois a partir de 60 minutos percebe-se pouca quantidade de massa de álcool extraída da mistura. Fato este atribuído à redução da quantidade de álcool presente na mistura, dificultando assim sua remoção, ou até mesmo a ineficácia das variáveis operacionais, quando utilizadas sob essas condições (80 °C, 213,3 e 146,6 mbar), a partir do intervalo de tempo descrito acima. Com relação a quantidade de massa etanol removida (massa acumulada) no decorrer do processo de evaporação, nota-se que entre o intervalo de 50 e 90 minutos uma pequena diferença nos valores obtidos para a remoção do álcool em excesso em ambos os experimentos, consequência da pouca atividade do processo neste intervalo de tempo. Diante desses aspectos a pressão foi reduzida para 80 mbar por mais 30 minutos, onde ainda quantificou-se uma massa significativa de álcool. Contudo, considerando a quantidade total de massa removida, percebe-se que para o experimento 6 o desempenho do processo foi ligeiramente melhor que o experimento 5, inclusive no início do processo (intervalo de dez minutos), onde removeu cerca de 69,76% de álcool, uma diferença de 20,24% a mais em relação ao experimento a 213,3 mbar. Analisando sob o ponto de vista da variação de pressão, se observa que este parâmetro não exerceu grande influência no processo de evaporação do etanol em excesso, pois em linhas gerais os experimentos, embora realizados sob pressões diferentes ,apresentaram comportamentos semelhantes, inclusive na quantidade total de massa de etanol recuperada, onde os valores obtidos foram bem próximos. Comportamento semelhante foi constatado por Castro (2013), onde utilizou em seus experimentos as pressões de 346,6 e 480 mbar , recuperando 60,40g e 62,99g de álcool respectivamente. Em última análise podemos afirmar que o processo de remoção do etanol excedente sob as condições operacionais utilizadas em cada experimento é eficiente até o tempo de 50 minutos, porém devido a ineficácia do processo a partir deste intervalo, sugere-se então a redução imediata da pressão para 80 mbar. A figura 48 mostra graficamente os resultados apresentados na tabela 22 e discutidos acima.

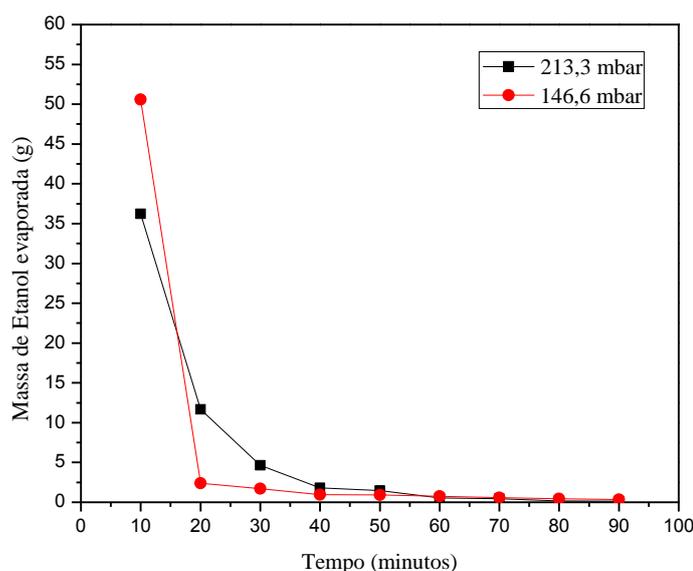


Figura 48: Influência da pressão sobre massa de etanol evaporada.

O rendimento do álcool recuperado após o processo de evaporação foi calculado conforme a equação 11, descrita no item 4.4.2.1, onde se considerou para fins de cálculo apenas a massa em excesso utilizada para satisfazer a reação, ou seja, a metade da carga de etanol pesada (em média 72,86g de álcool). Com relação a qualidade do álcool, as massas recuperadas relativas a cada experimento, foram analisadas em função de sua densidade e pureza. Os resultados referentes ao rendimento e as análises de qualidade do etanol recuperado estão listados na tabela 20.

Tabela 20: Rendimento e qualidade do etanol recuperado.

Parâmetros	Exp.4	Exp.5		Exp.6	
	(75°C)	(146,6 mbar)		(213,3 mbar)	
Rendimento (η_{PE}) (%)	78,92	80,92	85,84*	78,23	82,18*
Pureza (%)	96,12	96,78		95,89	
Densidade (g/cm ³)	0,8029	0,8087		0,8082	

(*) Rendimento obtido após a redução da pressão para 80 mbar.

Os dados expostos na tabela 20 demonstram que, num primeiro momento, a temperatura de operação utilizada no experimento 4 exerceu influência direta nos resultados obtidos. Sobre o rendimento essa influência é percebida com mais clareza quando comparado

com os rendimentos obtidos por Castro (2013), pois com as temperaturas de 70 e 80 °C utilizadas para separar cargas semelhantes de álcool em excesso, o mesmo obteve rendimentos de 70,79% e 88,56% respectivamente, logo infere-se que aumento da temperatura de processo proporcionou maiores rendimentos. Com relação a qualidade do etanol recuperado, os dados obtidos ratificam a eficiência do procedimento experimental adotado, visto que o álcool analisado após o processo de evaporação atingiu um grau de pureza significativo (96,12 %), se aproximando da pureza do etanol P.A.(99,8%) utilizado na reação de transesterificação, assim como a densidade cujo valor se manteve próximo do etanol (0,79 g/cm³). Por outro lado os experimentos 5 e 6, onde foram investigados em função de suas pressões, não apresentaram diferenças significativas entre seus rendimentos. Entretanto os valores obtidos foram considerados satisfatórios, enfatizando o experimento a 146,6 mbar, onde se obteve um percentual de 80,92% em massa de etanol recuperado. Quanto aos parâmetros de qualidade, os valores de densidade e de pureza encontram-se próximos em ambos os experimentos, destacando novamente o Experimento 5, onde os resultados obtidos estão mais próximos dos valores teóricos desses parâmetros no etanol P.A. utilizado na reação.

5.6.2. Processo de decantação da glicerina

A obtenção de altos rendimentos e a purificação final dos ésteres etílicos depende fundamentalmente da eficiência com que se obtenha a separação entre as fases que contém os ésteres (fase superior) e a glicerina (fase inferior). Logo investigaram-se os tempos de operação utilizados na separação do produto éster/glicerina a 50 °C (experimento 7), onde foram quantificadas as massas da fase éster e fase glicérica, assim como as perdas durante o processo. A investigação do processo de decantação da glicerina foi direcionada para a influência da variável tempo sobre o rendimento e a qualidade do biodiesel obtido. A tabela 21 apresenta as massas da mistura, das fases éster e glicérica, incluindo seus percentuais em massa separados em cada tempo estabelecido.

Tabela 21: Dados do processo de separação por decantação a 50 °C.

Tempo de operação	Dados do Processo				
	Massa da Mistura	Massa da Fase Glicérica		Massa da Fase Éster	
		(g)	(g)	(%)	(g)
60 min.	174,48	56,66	32,47	117,82	67,52
120 min.	172,50	56,27	32,62	116,23	67,38
180 min.	161,50	53,12	32,89	108,38	67,11
Decantação após 24 horas					
60 min.	—	42,17	24,17	14,49*	8,30
120 min.	—	46,14	26,75	10,13*	5,87
180 min.	—	44,95	27,83	8,17*	5,06

(*) Massas de ésteres presentes na fase glicérica separada em cada intervalo de tempo.

Os dados descrito na tabela 21 demonstram que o processo de decantação realizado para separar as fases coexistentes na mistura reacional foi efetivo. Entretanto percebe-se que o percentual em massa da fase glicérica em cada tempo estabelecido encontra-se acima daquele relacionado a estequiometria da reação de transesterificação. No entanto essa quantidade de glicerina removida não pode ser considerada como a massa de glicerina pura, pois percebeu-se após 24 horas a presença de éster remanescente na fase glicérica, onde foram quantificadas massas significativas da fase éster. Com relação aos tempos de decantação analisados, os dados da Tabela 26 revelam que o tempo de 60 minutos não promoveu uma separação eficiente dos componentes da mistura, pois após o término da operação ainda foram quantificadas cerca 14,49g de éster presente na fase glicérica. Em contra partida destaca-se o ensaio a 180 minutos, pois apenas 5,06% em éster remanescente estavam presentes na glicerina removida inicialmente. O balanço estequiométrico demonstra ainda haver ésteres na fase glicérica, mesmo após decantação de 24 horas. As figuras 49 e 50, mostram a separação das fases por decantação nos tempos de 60, 120 e 180 minutos e as perdas em massa de éster durante a remoção da glicerina respectivamente.

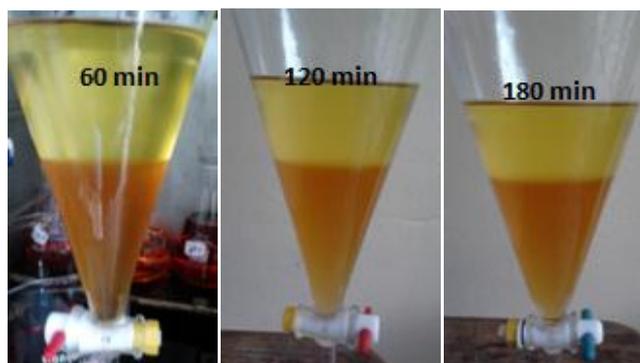


Figura 49: Separação das fases por decantação nos tempos de 60, 120 e 180 minutos.

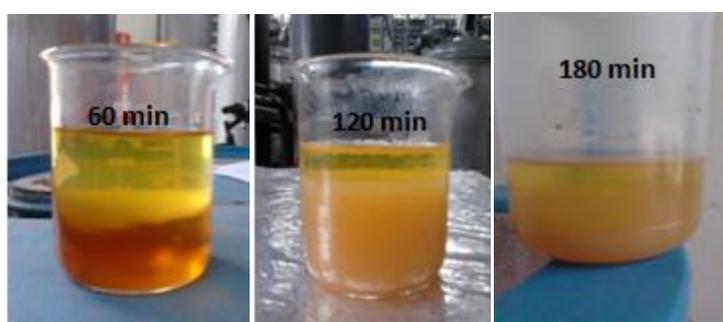


Figura 50: perdas em massa de éster durante a remoção da glicerina a 50 °C.

A tabela 22 ilustra os resultados em relação aos rendimentos dos processos de decantação investigados, considerando a massa de biodiesel produzida separada em cada procedimento de decantação a 60, 120 e 180 minutos e decantação após 24 horas.

Tabela 22: Rendimentos dos processos de decantação a 60, 120 e 180 minutos.

Dados de Processo	Decantação (60 min.)	Decantação (120 min.)	Decantação (180 min.)
Massa de Biodiesel (g)	117,82	116,23	108,38
Massa da Mistura (g)	175,98	172,50	161,50
Rendimento (η_{PD})	66,95%	67,38%	67,11%
Decantação após 24 horas			
Dados de Processo	Decantação (60 min.)	Decantação (120 min.)	Decantação (180 min.)
Massa de Biodiesel+Massa de Biodiesel Recuperada (g)	131,97	126,36	116,55
Massa da Mistura (g)	175,98	172,50	161,50
Rendimento (η_{PD})	74,99%	73,25%	72,17%

Pode-se observar que o processo de decantação a 60, 120 e 180 minutos não conseguiu remover completamente os ésteres, ao mesmo tempo em que, submetendo-se a mistura reacional a um segundo processo de decantação por um período de 24 horas, possibilitou-se a remoção parcial dos ésteres remanescentes na mistura reacional. Neste sentido, a remoção completa dos ésteres presentes na mistura reacional requer tempos de decantação superiores a 24 horas (e.g: 48 horas, 72 horas).

5.6.3. Processo de centrifugação da mistura reacional (biodiesel+glicerina)

a mistura reacional (biodiesel+glicerina), obtida após remoção do etanol via evaporação, foi submetida ao processo de centrifugação objetivando-se investigar a separação dos ésteres da glicerina a 50 °C, tempo de centrifugação 15 minutos e 2000 rpm (Experimento 8). A figura 51 ilustra a separação das fases coexistentes éster/glicerol após a Centrifugação. Observa-se que o processo de centrifugação foi eficiente (visual) na separação das fases coexistentes. A fase superior é rica em ésteres e a fase inferior rica em glicerol.

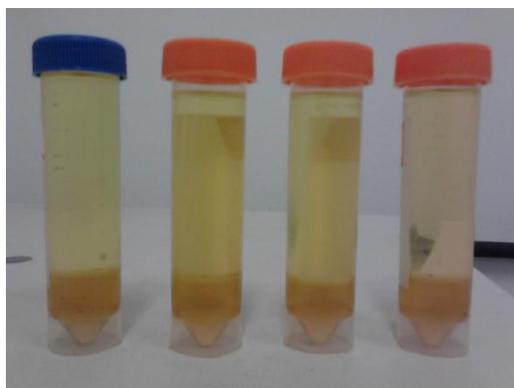


Figura 51: Fase éster (fase superior) e fase glicérica (fase inferior)

A tabela 23 ilustra as condições operacionais, o balanço de massa e o rendimento do processo da centrifugação. Pode-se observar que o processo de centrifugação a 50 °C, por um período de 15 minutos e 2000 rpm possibilitou a separação da maior parte do biodiesel presente na mistura reacional (biodiesel+glicerina), entretanto, comparando o rendimento da fase glicérica obtido após a centrifugação, com o rendimento teórico aproximado da reação de transesterificação, o qual possui valor aproximado de 10% (m./m.), conclui-se que biodiesel residual faz-se ainda presente na fase glicérica, o que também foi observado em Castro (2013). Neste contexto, objetivando-se determinar o percentual de biodiesel residual na fase

rica em glicerol, submeteu-se a mesma a uma segunda etapa de centrifugação, mantendo -se as mesmas condições operacionais e de processo.

Tabela 23: Dados de processo de centrifugação (experimento 8).

Dados de Processo	Centrifugação a 50 °C
Massa da Mistura(g) (Biodiesel + Glicerina)	242,74
Massa da Fase Glicérica (g)	52,76
Massa da Fase Éster (g)	186,69
Porcentagem em massa (Fase Glicérica)	21,73
Porcentagem em massa (Fase Éster)	76,91

A tabela 24 ilustra as condições operacionais, o balanço de massa e o rendimento após a segunda etapa de Centrifugação, onde processou-se a fase glicérica separada da mistura reacional na 1ª etapa da centrifugação.

Tabela 24: Dados para os cálculos de rendimento dos processos de centrifugação.

Dados de Processo	Centrifugação a 50 °C
Massa Real de Glicerina (g)	36,58
Massa da Fase Éster remanescente (g)	11,66
Massa Total de Biodiesel (g)	198,35
Rendimento (η_{PC})	81,71

Os dados da tabela 24 confirmam o que se percebeu visualmente após a etapa inicial de centrifugação, ou seja, a presença de ésteres na fase glicérica. Neste contexto, quantificou-se a massa de ésteres remanescente, separada na 2ª etapa de centrifugação, a qual, a ser adicionada com a massa de ésteres obtida após a 1ª etapa de centrifugação, proporcionou um acréscimo considerável no rendimento da fase éster produzida na reação de transesterificação,

após a remoção do etanol por evaporação. A figura 52 mostra a formação de duas fases, onde se percebeu a presença de uma quantidade significativa de ésteres (fase superior) na fase glicérica, separada após a 1ª etapa de centrifugação, fato este que motivou a realização de uma segunda etapa de centrifugação.

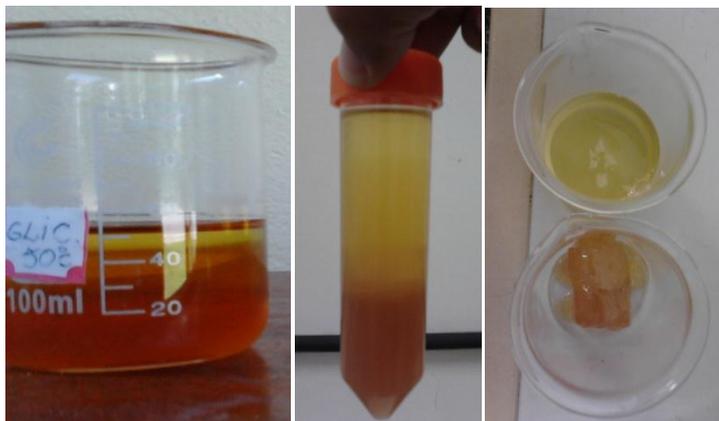


Figura 52: Biodiesel remanescente presente na fase glicérica.

Analisando a influência da temperatura de processo na separação da mistura reacional (biodiesel/glicerol) via centrifugação, percebe-se que este parâmetro afetou o comportamento da separação, pois conforme a tabela 24 e os resultados obtidos por Castro (2013), que investigou as temperaturas de 60 e 70 °C, objetivando-se separar cargas semelhantes da mistura reacional (éster/glicerol) via Centrifugação. Pode-se concluir que, a temperatura influenciou na separação da fases coexistentes éster/glicerol, uma vez que a quantidade de ésteres presentes na fase glicérica separada via Centrifugação a 50 °C foi menor que a 60 °C, a qual por sua vez foi menor que 70 °C (figura 53). Isto se deve provavelmente ao aumento da solubilidade dos ésteres no glicerol com o aumento da temperatura. Neste sentido, os resultados experimentais comprovam que quanto maior for a temperatura do processo, maiores serão as dificuldades de separação da mistura reacional (éster/glicerol), ocasionando assim maiores perdas em massa de ésteres, e conseqüentemente obtendo-se menores rendimentos em biodiesel.

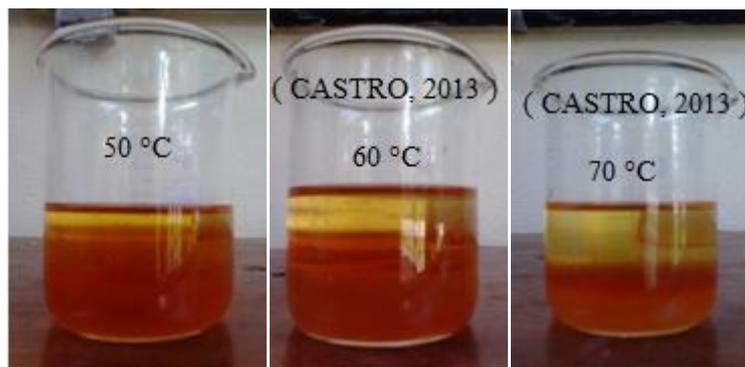


Figura 53: Ésteres remanescente presente na fase glicérica.

5.6.4. Processo de lavagem do biodiesel

Na purificação do biodiesel a lavagem da fase éster é um processo de fundamental importância, pois é nesta etapa que são removidas as impurezas (glicerol residual, resíduos de catalisador, álcool, etc..) ainda presentes na fase rica em ésteres. Neste contexto, investigou-se o processo de lavagem de ésteres produzidos via reação de transesterificação e submetidos a diferentes processos de separação das fases coexistentes (etanol/éster/glicerol). A lavagem do biodiesel foi monitorada através da alcalinidade da água residual, expressa em mg de HCl/g H₂O, a qual determinou a quantidade de lavagens necessárias para remover as impurezas presentes nos ésteres. Investigou-se também a influência das razões mássicas de água utilizadas, o tempo de decantação da água de lavagem e as temperaturas de processo.

Nos experimentos 5 e 6, em virtude de se priorizar a investigação do processo de Evaporação do etanol em excesso na mistura reacional, não foi investigado a separação da fases éster/glicerol da mesma forma como procedeu-se nos experimentos 7 e 8, pois as fases coexistentes foram separadas via decantação por um período de 12 horas a 60°C. Contudo a fase rica em ésteres foi quantificada, uma vez que o cálculo da água utilizada no processo lavagem é feito em função da massa do éster produzido. A lavagem do biodiesel foi realizada com 20 e 10% (m./m.) para os experimentos 5 e 6 respectivamente, com um tempo fixo de 120 minutos. As tabelas 25 e 26 e mostram os percentuais em água utilizados em cada procedimento experimental de lavagem, assim como os índices de alcalinidade da água residual.

Tabela 25: Processo de lavagem do biodiesel com 20% em massa de água (experimento 5).

Parâmetros do processo	Lavagens					
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
m _{entrada} H ₂ O (g)	84,06	85,14	84,21	84,96	84,20	84,6
m _{saída} H ₂ O (g)	103,41	91,66	87,82	83,94	83,29	83,04
I.A. (mg HCl/g H ₂ O)	0,1918	0,1649	0,129	0,0744	0,0048	0

Tabela 26: Processo de lavagem do biodiesel com 10% em massa de água (experimento 6).

Parâmetros do Processo	Lavagens				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
m _{entrada} H ₂ O (g)	40,48	41,04	40,77	40,91	40,77
m _{saída} H ₂ O (g)	43,04	42,08	41,64	39,12	42,56
I.A. (mg HCl/g H ₂ O)	0,1963	0,1920	0,097	0,0375	0

Os dados experimentais descritos nas tabelas 25 e 26 demonstram que o processo de lavagem do biodiesel com 10% em massa de água (experimento 6) foi mais eficiente que a lavagem com 20% em massa de água (experimento 5), uma vez que o índice de alcalinidade (I.A.) zerou em 05 (cinco) lavagens, embora as cargas tenham sido produzidas mantendo-se as mesmas proporções de quantidades de reagentes e condições operacionais. Isto se deve provavelmente a maior quantidade de etanol residual presente na carga do experimento 5 após a evaporação, conforme balanço de massa descrito no anexo I. Entretanto o comportamento observado na lavagem em ambos os experimentos foi de encontro ao embasamento teórico a respeito da solubilidade de substâncias com características semelhantes, pois percebe-se que com o aumento da massa de água, aumentou-se o número de lavagens necessárias para neutralizar a carga em questão (experimento 5), logo esperava-se um comportamento contrário ao constatado, o que de fato ocorreu no trabalho de Castro (2013), o qual afirma que ao utilizar uma maior massa de água aumenta-se a diluição das espécies componentes químicas solúveis em meio aquoso, proporcionando a retirada de maiores quantidades dos

componentes indesejáveis presentes na fase éster, ocasionando assim redução da alcalinidade da água de lavagem com mais rapidez.

No experimento 7 investigou-se a lavagem do biodiesel após separação da glicerina por decantação, onde os tempos de decantação da água de lavagem foram monitorados com o objetivo de analisar o grau de influência dos mesmos na purificação da fase rica em ésteres. A tabela 27 mostra os dados de processo e os resultados dos I.A. para cada lavagem.

Tabela 27: Dados de processo para a lavagem do biodiesel a 50 °C.

Tempo de Decantação		1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem	4º Lavagem
60 minutos (117,82g de Biodiesel)	m _{entrada} H ₂ O (g)	23,66	23,59	23,55	23,59
	m _{saída} H ₂ O (g)	23,89	25,76	23,28	23,77
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,2799	0,1947	0,0287	0,0141
90 minutos (116,23g de Biodiesel)	m _{entrada} H ₂ O (g)	23,28	23,28	23,24	23,27
	m _{saída} H ₂ O (g)	24,20	25,84	22,96	23,66
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,2348	0,1811	0,0291	0
120 minutos (108,38g de Biodiesel)	m _{entrada} H ₂ O (g)	22,16	22,24	22,18	20,48
	m _{saída} H ₂ O (g)	22,73	22,74	21,21	20,16
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,3347	0,147	0,0158	0

A partir dos dados apresentados na tabela 27, em uma primeira análise, percebe-se que aumentando-se os tempos de decantação, diminui o número de lavagens necessárias para neutralizar a fase aquosa alcalina. Isto se deve provavelmente a uma melhor dissolução e/ ou arraste de espécies químicas solúveis em água, tais como NaOH, EtOH e glicerol residual. No entanto ao compararmos os tempos de decantação analisados, nota-se que as massas de biodiesel submetidas a lavagem com tempos de 90 e 120 minutos, obtiveram-se melhores resultados, uma vez que 04 (quatro) lavagens foram suficientes para retirar as impurezas ainda presentes no biodiesel. Fato este comprovado através do índice de alcalinidade (I.A.), o qual indicou o caráter neutro da água residual na quarta lavagem (I.A.= 0), determinando o fim

desta etapa de purificação. Em última análise, vale ressaltar o comportamento da lavagem com o tempo de 120 minutos, a qual mostrou-se mais eficiente, pois, embora tenha sido finalizada na quarta lavagem, o que também aconteceu no procedimento a 90 minutos, os índices de alcalinidade apresentam-se mais coerentes, ou seja, a retirada das espécies químicas residuais presentes no biodiesel foi mais efetiva.

Para a etapa de lavagem inerente ao experimento 8, cuja separação das fases coexistentes éster/glicerol realizou-se por centrifugação a 50 °C, adotou-se o mesmo procedimento experimental utilizado na etapa de separação das fases (éster/glicerol), onde o objetivo principal foi de investigar a influência da temperatura na purificação do biodiesel através do processo de centrifugação. A tabela 28 ilustra os dados e resultados (I.A.) da lavagem do biodiesel.

Tabela 28: Dados do processo de lavagem do biodiesel a 50°C.

Parâmetros do Processo		1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem
50°C (186,69g de Biodiesel)	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	37,38	37,34	37,34
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	41,55	37,78	37,44
	I.A.(mgHCl/gH ₂ O)	ND	0,0885	0

Os dados ilustrados na tabela 28 demonstram que a lavagem do biodiesel por centrifugação é um processo eficiente, pois quando comparados aos resultados obtidos da Lavagem realizada no experimento 7, onde utilizou-se o processo de decantação a 50 °C, percebeu-se que foi necessário um número menor de lavagens para retirar as impurezas presentes no biodiesel. Este comportamento já era esperado, pois sabe-se que a força centrífuga possui um poder de separação mais efetivo que a força gravitacional. Com relação a influência da temperatura de processo, considerou-se satisfatória a lavagem do biodiesel a 50 °C, uma vez que poucas incoerências ocorreram durante esta etapa de purificação, com destaque para a primeira lavagem, onde ocorreu uma formação de emulsão (Figura 54), o que prejudicou a análise do índice de alcalinidade (I.A.) da água residual, fazendo com que o mesmo não fosse detectado. Resultados semelhantes foram obtidos por Castro (2013), o qual realizou lavagens de biodiesel via centrifugação a 60 e 70 °C, onde também foram necessárias apenas 03 (três) lavagens para a retirada das impurezas na fase rica em ésteres. Porém

também ocorreu a formação de emulsão na primeira lavagem, tanto a 60 quanto a 70 °C. Por fim, conforme a comparação entre esses três experimentos, pode-se concluir que a temperatura foi uma das possíveis causas da formação de emulsão no início do processo de lavagem, pois com o aumento da mesma, aumentaram-se as massas da emulsão formada. Desta forma sugere-se que o processo de lavagem do biodiesel via centrifugação seja realizado a uma temperatura menor ou igual a 50 °C, o que proporcionaria menos perdas e consequentemente maiores rendimentos mássicos do biodiesel produzido.



Figura 54: Formação de emulsão a 50 °C.

5.6.4.1. Rendimentos do biodiesel no processo lavagem

A tabela 29 expressa os rendimentos mássicos da etapa de lavagem dos ésteres etílicos referentes aos experimentos 5, 6, 7 e 8, os quais foram determinados segundo a equação 14.

Tabela 29: Rendimentos da lavagem do biodiesel.

Dados de Processo	Processos de Lavagem					
	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7			Exp. 8
	10% em H ₂ O (m./m.)	20% em H ₂ O (m./m.)	60 min	90 min	120 min	50 °C
Massa de Entrada (g)	407,07	419,64	117,82	116,23	108,38	186,69
Massa de Saída (g)	400,21	369,43	113,08	108,9	101,67	162,42
Rendimento (η_{PL})	98,31%	88,03%	95,98%	93,57%	93,81%	87%

Os dados expressos na tabela 29 confirmam a necessidade deste processo(lavagem) na purificação do biodiesel, onde a estratégia adotada foi claramente percebida no final das lavagens, pois houve um decréscimo da quantidade de massa alimentada no início do processo. Com base neste comportamento, pode-se concluir que nas massas de biodiesel submetidas ao processo de lavagem ainda estavam presentes prováveis frações de glicerol e catalisador residual, assim como álcool remanescente, tendo como uma possível causa a separação deficiente das fases coexistentes nas etapas de purificação anteriormente executadas. Contudo os valores dos rendimentos obtidos, apesar de terem sido considerados satisfatórios com relação as massas, não traduzem o quão eficientes foram os procedimentos experimentais utilizados em cada lavagem, porém permitem avaliar o grau de influência das variáveis operacionais envolvidas em cada experimento investigado. Percebe-se claramente esse questionamento ao compararmos os experimentos 5 e 6, onde não se sabe a quantidade de impurezas presente em cada amostra, contudo nota-se que o aumento do percentual de água utilizada no experimento 6 proporcionou a remoção de uma massa supostamente maior de impurezas, indicando que apesar de ter obtido um rendimento menor, a lavagem com 20% em água (m./m.) foi relativamente melhor que o experimento 5, onde utilizou-se 10% em H₂O (m./m.).

5.6.5. Processo de desidratação do biodiesel

Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante a produção, assim como durante seu armazenamento. Em virtude da observação da presença de pequenas quantidades de água nos biodieseis produzidos (Figura 55), a massa de cada experimento foi submetida a um processo de Evaporação a vácuo, sob condições operacionais extremas (100 °C/-760 mmHg). Contudo não se obteve sucesso na operação, pois os balanços de massa realizados após o termino do processo de Desidratação, indicaram que nenhuma massa de água residual havia sido quantificada.



Figura 55: Água presente no biodiesel.

Diante do insucesso da desidratação a vácuo e da necessidade de desidratar o biodiesel produzido, outra estratégia foi lançada, na qual se utilizou uma estufa térmica a 100 °C, onde desta feita conseguiu-se separar a massa de água remanescente no biodiesel. Vale ressaltar que esta forma de desidratação, apesar de eficaz, serviu apenas para dar continuidade a este trabalho, uma vez que os parâmetros utilizados neste processo não foram investigados.

5.7. RENDIMENTO DO BIODIESEL PRODUZIDO

A tabela 30 ilustra os rendimentos mássicos dos ésteres produzidos correspondentes a cada experimento investigado, os quais foram determinados conforme equação 10.

Tabela 30: Rendimento final do biodiesel produzido.

Dados de Processo	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp.7	Exp. 8
Rendimento Global (η)	84,02	80,29%	86,52%	70,03%	65,99% (*)

(*) Dado resultante da soma de uma carga (162,42g de biodiesel) + duas cargas de biodiesel produzido por Castro (2013) a 60 e 70 °C.

Com exceção do experimento 8, os resultados ilustrados na tabela 30 demonstram que as estratégias utilizadas em cada experimento, para a produção e purificação de ésteres etílicos, foram consideradas satisfatórias em relação aos rendimentos mássicos. Esta afirmação está respaldada por outros autores, como por exemplo, Mota (2009), Lhamas (2009) e Castro (2013), que obtiveram em suas pesquisas rendimentos mássicos superiores a 70% em biodiesel produzido. Todavia, o experimento 8 apresentou um rendimento inferior a 70%, sendo avaliado como insatisfatório sob o ponto de vista mássico, logo este resultado já era esperado, uma vez que carga do produto reacional foi subdividida para a investigação dos processos de separação das fases coexistentes, tendo como consequência maiores perdas em massa de ésteres.

5.8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO APÓS OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

O monitoramento dos processos de separação envolvidos neste trabalho, bem como da influência das variáveis operacionais investigadas, foi realizado em cima dos rendimentos e principalmente sobre a qualidade do biodiesel produzido, onde o produto final de cada processo investigado foi submetido a análises para a determinação de suas respectivas especificações técnicas. Estas especificações encontram-se fixadas pela RANP N° 4 de 2010.

5.8.1. Caracterização físico-química do biodiesel (experimento 4)

A tabela 31 apresenta os parâmetros de caracterização físico-químicas inerentes ao experimento 4, onde os resultados foram obtidos através de métodos padronizados oficialmente sugeridos para avaliar a qualidade do produto.

Tabela 31: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.

Parâmetros	Unidade	Resultado (Exp.4)	Especificação
Aspecto	----	LII	LII
Massa Específica a 20°C.	(kg/m ³)	854,72	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C.	(mm ² /s)	4,98	3,0-6,0
Águas e Sedimentos, máx.	(% vol.)	0,048	0,050
Ponto de Fulgor, mín.	(°C)	105,0	100
Teor de Éster, mín.	(% massa)	92,8	96,5
Resíduo de Carbono	(% massa)	0,040	0,050
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	----	1	1
Índice de Acidez, máx	(mg de KOH/g)	0,46	0,50
Glicerol Livre, máx.	(% massa)	0,03	0,02
Glicerol Total, máx. (% massa)	(% massa)	0,29	0,25
Monoacilglicerol	(% massa)	0,83	Anotar
Diacilglicerol	(% massa)	0,48	Anotar
Triacilglicerol	(% massa)	0,01	Anotar
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	(h)	2,42	6

Os resultados expressos na tabela 31 demonstram que o biodiesel produzido (experimento 4) atende às especificações oficiais (anexo 2) na maioria dos parâmetros analisados. Com relação a estabilidade à oxidação, percebe-se que o valor deste parâmetro encontra-se muito aquém do mínimo especificado. Contudo, isto já era previamente esperado, pois, segundo afirmam Moretto e Fett (1998), óleos vegetais perdem componentes antioxidantes durante as etapas de refino e, conseqüentemente, passam a apresentar baixa estabilidade oxidativa. Com relação ao teor de éster, glicerol livre e glicerol total, nota-se que esses parâmetros também encontram-se fora das especificações estabelecidas pela ANP. A

não conformidade nos resultados obtidos pode ser atribuída à eficiência do processo de produção executado, que por sua vez depende das variáveis operacionais utilizadas (tempo, temperatura, água, ácidos graxos livres, álcool). Com isso pode-se constatar que deve ter ocorrido algum problema durante o processo de produção do biodiesel, como por exemplo, uma reação de transesterificação incompleta (baixo teor de ésteres) ou até mesmo uma purificação mal sucedida (altos percentuais de glicerol livre e total). Vale ressaltar que, como etapa integrante do processo, a evaporação do etanol em excesso a 75 °C pode ter sido uma das possíveis causas para os resultados discordantes dos referidos parâmetros, pois a operação não separou todo álcool que teoricamente estava em excesso no produto reacional.

5.8.2. Caracterização físico-química do biodiesel (experimentos 5 e 6)

A tabela 32 apresenta os parâmetros de caracterização físico-químicas inerentes aos experimentos 5 e 6, cujos resultados demonstram até que ponto os processos de separação e as variáveis operacionais investigados influenciaram na qualidade do biodiesel produzido.

Tabela 32: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.

Parâmetros	Unidade	Exp.5	Exp. 6	Especificação
Aspecto	----	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C.	(kg/m ³)	862,3	878,9	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C.	(mm ² /s)	4,2	4,8	3,0-6,0
Águas e Sedimentos, máx.	(% vol.)	0,020	0,050	0,050
Ponto de Fulgor, mín.	(°C)	120,3	115,0	100
Teor de Éster, mín.	(% massa)	97,5	94,3	96,5
Resíduo de Carbono	(% massa)	0,001	0,001	0,050
Corrosividade ao Cobre,3h 50°C, máx.	----	1	1	1
Índice de Acidez, máx	(mg de KOH/g)	0,27	0,47	0,50
Glicerol Livre, máx.	(% massa)	0,02	0,03	0,02
Glicerol Total, máx.	(% massa)	0,23	0,32	0,25
Monoacilglicerol	(% massa)	0,72	1,78	Anotar
Diacilglicerol	(% massa)	0,98	1,48	Anotar
Triacilglicerol	(% massa)	0,05	0,05	Anotar
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	(h)	0,42	6,54	6,71

Os dados apresentados na tabela 32, indicam que possivelmente tanto os processos de separação quanto as variáveis operacionais podem ter influenciado nos resultados dos parâmetros relativos a qualidade do biodiesel produzido, pois atribuindo-se esses resultados aos percentuais de água utilizados nas lavagens em ambos experimentos, percebe-se que , quando se utilizou 20 % em H₂O (m./m.) (experimento 5) na lavagem da fase rica em ésteres, obtiveram-se resultados bem mais coerentes que os referidos ao Experimento 6, onde se utilizou 10% em H₂O (m./m.), inclusive obedecendo os limites especificados pela ANP. Contudo a metodologia adotada no Experimento 6 não pode ser desprezada, pois, ainda que os resultados não tenham sido tão eficientes quanto aos do experimento 5 foram em sua maioria satisfatórios. Com relação ao parâmetro teor de éster, relativo ao experimento 6,

percebe-se que o mesmo encontra-se abaixo do teor mínimo especificado, o que provavelmente pode ter sido consequência de problemas durante a reação. Simultaneamente nota-se que os percentuais de mono-, di- e triacilglicerol estão um pouco acima, quando comparados ao experimento 5, indicando a presença de óleo não reagido na fase rica em ésteres, justificando assim o baixo teor de éster (exp. 6) apresentado e comprovando desta forma que a reação não foi completa. A cerca do Glicerol livre e total (exp. 6), ambos encontram-se um pouco acima do valor especificado, isto pode ser justificado em função da metodologia utilizada na lavagem do biodiesel, onde comprova-se a ineficiência da mesma com relação a este parâmetro. Em uma última análise, não se observou grande influência da pressão utilizada na evaporação do álcool em excesso em cada experimento sobre os resultados obtidos, pois os problemas apresentados pelos parâmetros que se encontram fora das especificações, pouco se correlacionaram com o processo de separação do álcool em excesso.

5.8.3. Caracterização físico-química do biodiesel (experimento 7)

A eabela 33 apresenta os resultados dos parâmetros de caracterização físico-químicas inerentes ao experimento 7, os quais foram analisados com o objetivo de avaliar o grau de influência do tempo na decantação da fase glicérica.

Tabela 33: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.

Parâmetros	Unidade	Resultado (60 min.)	Resultado (120 min.)	Resultado (180 min.)	Especificação
Aspecto	----	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C	(kg/m ³)	870,50	869,90	865,30	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	(mm ² /s)	4,9	4,8	4,2	3,0-6,0
Águas e Sedimentos, máx.	(% vol.)	0,024	0,012	0,01	0,050
Ponto de Fulgor, mín.	(°C)	120,6	122,3	124,5	100,0
Teor de Éster, mín.	(% massa)	96,8	97,3	97,5	96,5
Resíduo de Carbono	(% massa)	0,004	0,002	0,001	0,050
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	----	1	1	1	1
Índice de Acidez, máx	(mg de KOH/g)	0,53	0,47	0,45	0,50
Glicerol Livre, máx.	(% massa)	0,02	0,01	0,005	0,02
Glicerol Total, máx.	(% massa)	0,26	0,25	0,20	0,25
Monoacilglicerol	(% massa)	1,04	0,73	1,07	Anotar
Diacilglicerol	(% massa)	0,55	0,45	0,77	Anotar
Triacilglicerol	(% massa)	0,08	0,04	0,02	Anotar
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	(h)	6,17	6,29	6,39	6

Os resultados apresentados na tabela 33, demonstram que a metodologia utilizada na produção e purificação do biodiesel (experimento 7) foi eficiente qualitativamente, pois percebe-se que os parâmetros analisados atenderam as especificações oficiais determinadas pela ANP. Analisando os tempos estabelecidos para decantar a fase pesada (glicerina), os resultados mostram claramente que o tempo de decantação exerceu influencia direta sobre a qualidade do biodiesel produzido, pois percebe-se que o aumento deste tempo proporcionou melhores resultados dos parâmetros analisados. Esta influência fica bem visível quando se compara os parâmetros glicerol livre e total, os quais estão diretamente relacionados com a separação das fases coexistentes (éster/glicerol), onde a medida que se aumenta o tempo de decantação, reduz-se a quantidade de glicerol remanescente presente na fase éster. Com isso comprova-se que o tempo é uma variável indispensável nesta etapa do processo de purificação do biodiesel, indicando que 120 ou 180 minutos podem ser considerados tempos ótimos de Decantação do glicerol na produção de biodiesel em escala de laboratório.

5.8.4. Caracterização físico-química do biodiesel (experimento 8)

A tabela 34 ilustra os resultados dos parâmetros de caracterização físico-químicas inerentes ao experimento 8, os quais foram analisados com o objetivo de avaliar o grau de influência da temperatura de processo utilizada tanto na separação das fases coexistentes (éster/glicerol) como na lavagem do biodiesel produzido, onde ambos foram executados via centrifugação.

Tabela 34: Parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido.

Parâmetros	Unidade	Resultado (50°C)	Especificação
Aspecto	---	LII	LII
Massa Específica a 20°C	(kg/m ³)	865,12	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	(mm ² /s)	4,5	3,0-6,0
Águas e Sedimentos, máx.	(% vol.)	0,020	0,050
Ponto de Fulgor, mín.	(°C)	122,9	100,0
Teor de Éster, mín.	(% massa)	97,3	96,5
Resíduo de Carbono	(% massa)	0,004	0,050
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	---	1	1
Índice de Acidez, máx	(mg de KOH/g)	0,16	0,50
Glicerol Livre, máx.	(% massa)	0,01	0,02
Glicerol Total, máx.	(% massa)	0,22	0,25
Monoacilglicerol	(% massa)	1,23	Anotar
Diacilglicerol	(% massa)	0,69	Anotar
Triacilglicerol	(% massa)	0,015	Anotar
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	(h)	6,33	6

Os resultados ilustrados na tabela 34 demonstram a viabilidade técnica da metodologia utilizada na produção e purificação do biodiesel (experimento 8), a qual se justifica através boa qualidade do biodiesel produzido, sendo esta constatação, feita em função dos parâmetros analisados, os quais apresentaram valores consonantes com as especificações oficiais estabelecidas pela ANP. Os resultados também demonstram que a separação das fases coexistentes e lavagem do biodiesel por centrifugação a 50 °C é um processo eficiente, o que é comprovado através de alguns parâmetros listados na Tabela acima, como por exemplo, teor

de Água e sedimentos, Glicerol livre e Glicerol total, nos quais se percebe um baixo teor desses resíduos presentes na fase éster, inclusive abaixo do limite especificado. Entretanto diante da comparação com os experimentos investigados por Castro (2013), onde utilizou temperaturas de 60 e 70 °C nas etapas de separação das fases e lavagem do biodiesel por centrifugação, comprovou-se que o aumento da temperatura de processo afeta negativamente a qualidade do biodiesel, uma vez que os parâmetros analisados pelo mesmo apresentaram resultados inferiores aos obtidos neste experimento. Com isso conclui-se que a temperatura exerceu influência direta na qualidade do biodiesel produzido, recomendando-se assim, temperaturas iguais ou menores que 50 °C ao se utilizar o processo de centrifugação na etapa de purificação do biodiesel.

5.9. SUGESTÃO DE PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Diante dos resultados apresentados, pode-se observar que os processos de separação aplicados na etapa de purificação foram fundamentais para obtenção de um biodiesel de boa qualidade e dentro dos limites especificados pela RANP N° 4, de 2010. Neste contexto, a partir dos resultados da investigação das variáveis operacionais envolvidas nas etapas de separação, dos rendimentos e dos parâmetros físico-químicos obtidos, propõe-se um fluxograma otimizado de processo de purificação do biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma neutro em escala de laboratório, onde se sugerem os parâmetros operacionais aplicados em cada etapa de separação. O fluxograma está representado na figura 56.

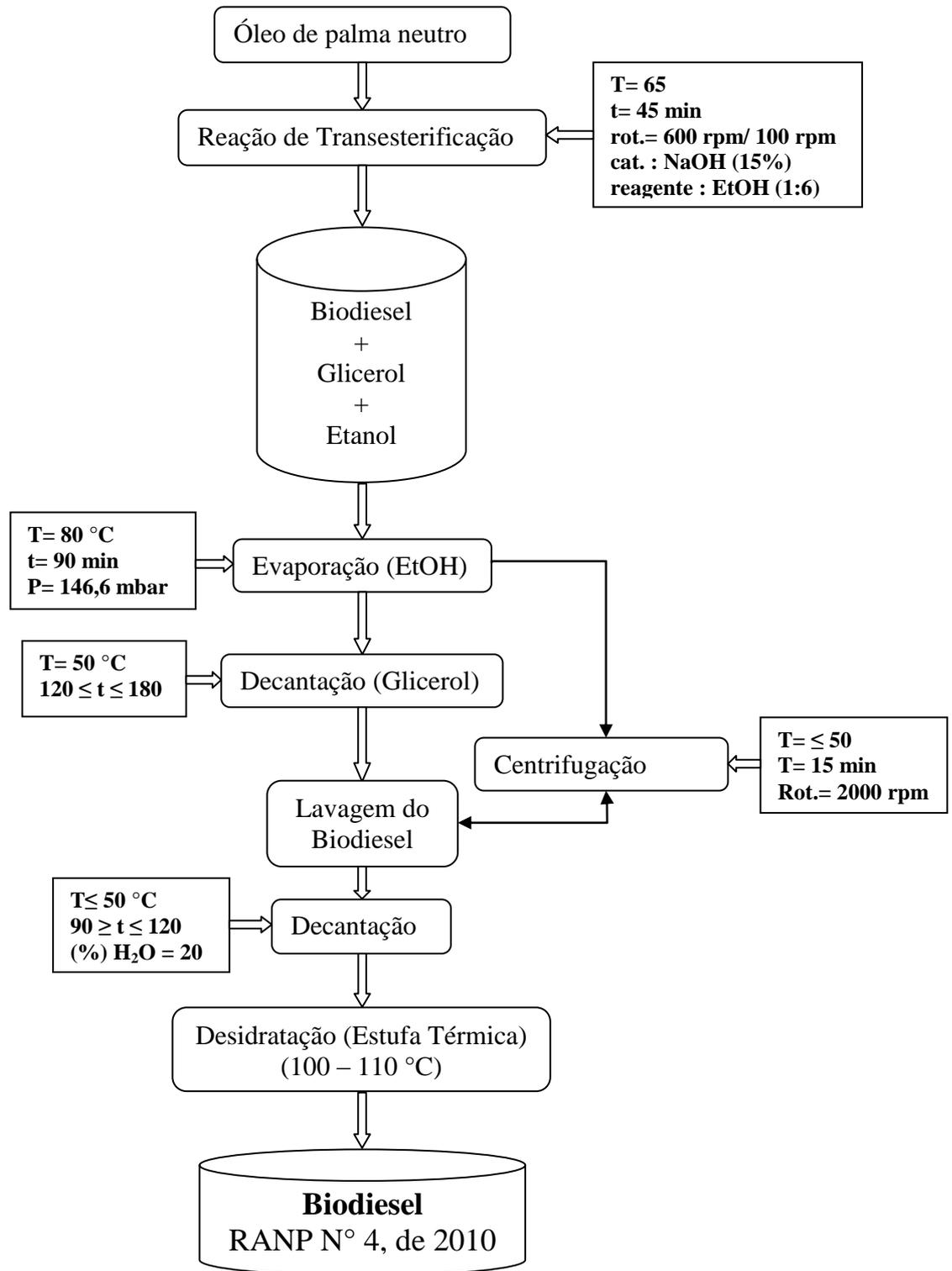


Figura 56: Fluxograma otimizado para o processo de purificação do biodiesel em escala de laboratório.

6. CONCLUSÃO

Nesta dissertação foi proposto um estudo comparativo entre os processos de separação envolvidos na produção de biodiesel de óleo de palma bruto em escala de laboratório, onde determinadas variáveis operacionais foram investigadas com o intuito de se otimizar a cadeia de produção do biodiesel, cujo propósito foi a obtenção de um produto de boa qualidade técnica. Neste contexto os resultados dos procedimentos experimentais executados permitiram apontar as seguintes conclusões :

- 1) No pré-tratamento do óleo de palma bruto, a separação da borra de neutralização obteve o melhor desempenho quando realizada por decantação a 50 °C, embora também tenha sido comprovada a viabilidade da separação através do processo de centrifugação, que devido a maiores perdas em massa de óleo, o torna menos eficiente.
- 2) O processo de lavagem do óleo neutro também exerceu influência direta no rendimento e na qualidade do óleo pré-tratado, onde concluiu-se que a lavagem do óleo neutro via decantação com 20 % (m./m.) em água, durante 90 minutos, sob 50 °C, foi mais eficiente dentre as condições investigadas. Logo, caso fosse avaliada sob o ponto de vista econômico, o que não é o foco deste trabalho, a lavagem do óleo neutro via centrifugação seria uma alternativa viável, pois haveria uma economia significativa em relação a água utilizada no processo.
- 3) A evaporação do álcool em excesso a 75 °C sob vácuo foi expressiva, contudo não recomendável, pois se comprovou que com maiores temperaturas de operação obtêm-se maiores rendimentos em álcool recuperado.
- 4) A pressão não exerceu maior influência na recuperação do etanol em excesso, pois tanto o rendimento quanto a qualidade do álcool recuperado mantiveram-se próximos para ambas as pressões investigadas (146,6 e 213,3 mbar).
- 5) O aumento do tempo de decantação favorece a separação entre as fases coexistentes ocasionando menores perdas em massa de biodiesel. A separação das fases coexistentes por centrifugação a 50 °C apresentou bom resultado, entretanto comprovou-se que o aumento da temperatura dificulta a separação das fases éster/glicerol.
- 6) A lavagem do biodiesel por decantação e por centrifugação é eficiente, enfatizando o menor número de lavagens no processo de centrifugação.

- 7) O processo de desidratação proposto não promoveu a retirada da água presente tanto no óleo quanto no biodiesel.
- 8) A avaliação positiva da metodologia experimental utilizada neste trabalho, pois se produziu um biodiesel de boa qualidade, sob condições ótimas de operação e dentro dos padrões oficiais especificados pela ANP.

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ABREU, D. H. S. **craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) em escala piloto**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA. Belém, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. (ANP). **Resolução ANP N° 4, DE 2.2.2010 - DOU 3.2.2010**.

AGROPALMA. **Composição química e caracterização físico-química do óleo de palma**, 2007. Disponível em: <<http://www.agropalma.com.br>> Acessado em Novembro de 2011.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS**, Cd 3-63 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 1999.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS**, Cc 1-25 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method - AOCS** Ca 2e-84 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS**, Cd 3-25 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA-AGRINUAL 2008. **Consultoria e Agroinformativos**. São Paulo, 2008.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. **Adulteração de Produtos de Origem Vegetal: óleos**. 2005. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Junho de 2013.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 82 - 87, 1999.

ARAÚJO, J.M. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 3 ed. Viçosa: Editora UFV, 2006. 478 p.

ARCOS, J. A.; BERNABÉ, M.; OTERO, C.; **Biotechnol. Bioeng.** [s.l : l.n]. 57 (1998) 505.102.

ASTM D 1541. **Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1997.

ASTM D1962. **Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985.

ASTM D 445. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1997

ASTM D 446. **Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

BARNICKI, S.D., FAIR, J.R. **Separation system synthesis: A knowledge-based approach. 1. Liquid mixture separations.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990. v. 29, n. 3, pp. 421-432.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. **Manual de Operações Unitárias.** Ed. Hemus, 1982.

CASTRO, D. A. R. **Estudo das Variáveis Operacionais dos Processos de Separação na Produção de Biodiesel, a partir de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, jacq) em escala de laboratório.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA. Belém, 2013.

CERBIO (Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis). **V fórum de energias renováveis, 2004** - 15/09/04 - Itajubá – MG.

CHAVANNE, G. **Sur un Mode d'Utilization Possible de l'Huile de Palme à la Fabrication d'un Carburant Lourd (A Method of Possible Utilization of Palm Oil for the Manufacture of a Heavy Fuel).** *Bull. Soc. Chim.* 10: 52-58 (1943). *Chem. Abst.* 38: 2183 (1944).

COSTA NETO, P. R. et al. **Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** sl: *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química: Operações Unitárias**. Trad. C. R. Carlos, v. II, 2ª Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.

DEL VECCHIO, E. **Investimentos em Biodiesel**. Seminário apresentado ao BNDES em março de 2006. Acessado em 25 de junho de 2013, Disponível em http://www.bndes.gov.br/conhecimentos/seminario/biodiesel_DEDINI.pdf

EMBRAPA. “**Agronegócio do Dendê: uma alternativa social, econômica e ambiental para desenvolvimento sustentável na Amazônia**”. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL, 2000, Belém. **Anais**. Belém: Embrapa, 2000. Disponível em: <http://www.asfagro.org.br/trabalhos_tecnicos/biodiesel/carta_reflorestamento.pdf> Acesso em: 10. jan. 2013.

FERRARI, R. A.; REGITANO-D´ARCE, M. A. B.; RIBEIRO, F. L. F. **Biodiesel de Óleo de *Raphanus sativus* L.** Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. UFAL/MG. 2005, p. 739-742.

FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. **Global bioenergy potentials through 2050**. Biomass & Bioenergy. Pergamon. v.20, n.3, p. 151-159, mar., 2001.

FLOREZ, R. Q. **Desenvolvimento sustentável: Processos e Paradigmas**. Rio de Janeiro, 2009.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 670 p.

FRANÇA, BRUNO BÔSCARO. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool [Rio de Janeiro] 2008**. XIII, 74 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008). Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils**. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; W.F. KWOLEK, W. F.; PRYDE, E.H.; . *Journal of the American Oil Chemistry Society*. 62 (1985) 663.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1375–1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *J. Bioscience. Bioengineering.* 2001, 92 (5), 405.

GABAS, A. L. et al. **Reologia na Indústria de Biocombustíveis**. Lavras: INDI, 2012. 156 p.: il.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, SP: [s.n], 2006.

GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna LTDA., 2011.

GERPEN, V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Publicação do National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado (2004).

GIBBS, W. W. **Plano B para a Energia**. Scientific American Brasil, ed.53, 2006.

GOLDEMBERG, J. VILLANUEVA D. **Luz Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. 2ª edição revista. São Paulo, EDUSP, 2003.

GONZALEZ, W. A., et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura. Soluções Energéticas para a Amazônia**. cdd (22ª ed.) 333.79 Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008. 168 p.

GOTTSTEIN, T.; GROSCH, W.; *Fat Sci. Technol.* **1990**, 92, 139.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T.L.; MCCORMICK, R.L. **Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock a High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock**. *Energy Fuels* 2001, 15 (5),1207.

HARTMAN, L., ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982. 169p.

HILL, K. **Fats and oils as oleochemical raw materials**, *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 7, pp. 1255-1264, 2000.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACK, M.; REIS, L. B. **Energia e Meio Ambiente** – Tradução da 4ª edição Norte Americana, 2010.

INNOCENTINI, M. D. M. **Biodiesel: Energia Renovável**. Semana do Biodiesel – 20 a 23 de março de 2007. UFSCar, são Carlos, SP.

JAKSLAND, C.A. *Separation Process Design and Synthesis Based on Thermodynamic Insights*. Ph.D. dissertation-Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1996.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G.; *Boletim SBCTA* **1998**, 32, 40

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. **Investigation of the refining step of biodiesel production**. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890-895, 1996.

KEMP, W. H. **Biodiesel: basics and beyond. A Comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm**. Ontario: Aztext Press, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KHRAL, J.; RAMOS, L.P. **MANUAL DE BIODIESEL**. São Paulo. Edgar Blucher, 2006.

KNOTHE, G.; K.R. STEIDLEY. *Fuel* 84 (2005) 1059.

KONDILI, E. M., KALDELLIS, J. K. 2007. **Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, pp. 2137-2151.

LAPAC - **Laboratório de Pesquisa e Análise de combustíveis**. UFPA, 2013.

LERCKER, G., RODRÍGUEZ ESTRADA, M.T. *Journal of Chromatography A*, 881 105, **2000**.

LHAMAS, D. E. L. **Investigação do Processo de Purificação do Biodiesel do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPA, 2008.

LOFRANO, R. **Alimento e Combustível com a Floresta preservada**. São Paulo: Consultoria e Agroinformativos, 2008.

- LOPES, J. P. N. **Transesterificação da gordura das amêndoas de murumuru com etanol para a produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA. Belém, 2007.
- MA, F.; HANNA, M. A. *Bioresour. Technol.* 1999, 70, 1.
- MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004.
- MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. **Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester**. *Energy in Agriculture*, v.4, p. 207-215, 1985.
- MORAIS, L.; BORGES, A.: **Novos paradigmas de produção e consumo: experiências inovadoras**. São Paulo: Instituto Pólis, 2010. 468p.
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela. São Paulo, 1998.
- MOTA, S. A. P. *Estudo do Processo de Separação e Purificação da Mistura Reacional da Transesterificação do Óleo de Palma (Elaeis guineensis, Jacq)*. 2009. 21f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ/UFPA.
- NAIK, S. N; MEHER, L.C.; SAGAR, D.V. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 10 (2006) 248.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1457–1463, 1998.
- NOUREDDINI, H. **System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit**. USPTO Patent Full. Patent n0 6.174.501. p. 4-14. 2001.
- O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications*. 2° ed. CRC–Press LLC. – Florida, U.S.A., 2003.
- OLIVEIRA, K. B. **Produção de biodiesel a partir do óleo de palma (Elaeis guineensis) via catalise heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ/UFPA. 2009.

PARENTE, E. J. S. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Unigráfica, Fortaleza, (2003).

PEREDA, J. A. O. et al. **Tecnologia de Alimentos - Componentes dos Alimentos e Processos**, v. 1. Rio Grande do Sul: Artmed, 2005.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n. 6., p. 1313-1330, 2005.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.73, p.471-474, 1996.

POUSA, G. P.A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil**. *Energy Policy*, v. 35, n. 11, pp. 5393-5398, 2007.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. *Quím. Nova* vol.29 no. 4 São Paulo, Julho/Agosto de 2006.

RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. *Biocombustíveis: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003.

RANESES, A.R.; GLASER, L.K.; PRICE, J.M.; DUFFIELD, J.A. **Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States**. *Industrial Crops and Products*, v. 9, n. 2, pp. 151-162. 1999.

SANTOS, A. M. **Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia** [Rio de Janeiro] 2008. XII, 224 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Planejamento Energético, 2008).

SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M.L., ALVES, A.R. **The petrochemical industry in the next century: How to replace petroleum as raw material**. *Química Nova*, v. 24, n. 2, pp. 247-251, 2001.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; SERCHELI, R. **J. Braz. Chem. Soc.** 9 (1998) 199.

SHAY, E.G. **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities**. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 4, pp. 227-242, 1993.

SOLETTI, J. I. **Estudo do processo de extração líquido-líquido, na purificação de ésteres etílico (biodiesel), obtidos a partir do óleo de mamona.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17, 2008, Recife. **Anais.** Recife: 2007.

SONNTAG, N.O.V. - **Structure and composition of fats and oils.** In: SWERN, D., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products.* 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 1979. v.1, p.1-98.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renew Sustain Energy*, v. 4, p. 111–133, 2000.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C.H.; KOSOWER, C. H. **Introduction to Organic Chemistry**, 4^a ed. Macmillan, New York (1992). Los Omega-3. Instituto Omega-3: Madrid, p. 14-32, 200.

SUNDRAM, K.; SAMBANTHAMURTHI R.; TAN YA. **Composição e características de um extrato antioxidante solúvel em água rica de processamento de óleo de palma.** *Anais Congresso Internacional de Palm Oil (PIPOC) 2001*, Kuala Lumpur, Malásia. p 250-254.

TERIBELE, T. **projeto de uma planta piloto de produção de biodiesel empregando o simulador de processos aspen hysys: uma nova abordagem na caracterização do óleo vegetal.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA. Belém, 2009.

TORRES, E. A. **Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais.** 3º Encontro de Energia no Meio Rural. Centro de Convenções UNICAMP, Campinas SP, 6p. 12 a 15 de setembro, 2000.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, (2004).

YOSHIDA, H.; TATSUMI, M.; KAJIMOTO, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, 68, 566.

VEIGA FILHO, A. A. **Novo ciclo do Proálcool: Problemas derivados do aumento da produção do etanol.** *Revista eletrônica de Jornalismo Científico*, 2007. Disponível em. <http://www.comciencia.br/comciencia/?sectionedição=23&id=257>. Acessado em 25/04/2013.

VIANI, R.; BRAZ FILHO, R. **Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos.** *Quim. Nova*, 19, 400, 1996.

VIDAL, B. J. W. **Brasil, Civilização Suicida.** Brasília: Star Print, 2000.

WALTON, J. **Possibilities of Vegetable Oils.** *Gas Oil Power* 33: 167-168 (1938). *Chem. Abst* 33: 833 (1939).

WARNER, K.; NEFF, W. E.; ELLER, F. J.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 623.
www.portalsaofrancisco.com.br

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.*, 2003. 90: p. 229-240.

ANEXO I

O anexo I mostrar os balanços de massas utilizados nos cálculos dos rendimentos referentes aos experimentos 4, 5, 6, 7 e 8.

Dados do processo	Exp.4	Exp.5	Exp.6	Exp.7	Exp.8
Massa Óleo Neutro (g)	460,10	460,10	462,56	462,18	600,00
Massa Biodiesel (g)	386,57	369,43	400,21	323,65	437,61*

ANEXO II

O anexo II mostra a tabela com especificações para o biodiesel em conformidade com a Resolução ANP N° 4 de 2010, aplicada ao Biodiesel B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado no Brasil, que poderá ser adicionado ao óleo diesel, respaldada por normas nacionais e internacionais.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	—	LII	—	—	—
Massa específica a 20 ^o c	Kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 ^o c	mm ² /s	3.0-6.0	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos Máx	% vol	0,050	—	2709	—
Ponto de fulgor, min	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, min	% massa	96,5	15764	—	EN 14103
Índice de acidez, Max	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, Max	% massa	0,02	15341 15771	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, Max	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, di e triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Estabilidade a oxidação a 110 ^o c	h	6,0	—	—	EN 14112
Resíduo carbono	% massa	0,050	—	4530	—
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, Máx.	—	1	14359	130	EN ISO 2160

Fonte: RESOLUÇÃO ANP N° 4, DE 2.2.2010 - DOU 3.2.2010.