



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

**DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis  
guineensis*, *Jacq*) EM ESCALA DE LABORATÓRIO.**

**BELÉM**

**2013**

**DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
NA PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis  
guineensis, Jacq*) EM ESCALA DE LABORATÓRIO.**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química do Instituto de Tecnologia da  
Universidade Federal do Pará como parte dos  
requisitos necessários para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.**

Orientadores:

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado  
(FEQ-ITEC-UFPA)  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Emmi Araújo  
(FEQ-ITEC-UFPA)

**BELÉM**

**2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

---

Castro, Douglas Alberto Rocha de, 1987-  
Estudo das variáveis operacionais dos  
processos de separação na produção de  
biodiesel, a partir do óleo de palma bruto  
(*Elaeis guineensis*, jacq) em escala de  
laboratório. / Douglas Alberto Rocha de Castro.  
- 2013.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;  
Coorientadora: Marilena Emmi Araújo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém,  
2013.

1. Separação (tecnologia). 2. Biodiesel. 3.  
Óleo de Palmeira. 4. Centrifugação. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2842

---

**DOUGLAS ALBERTO ROCHA DE CASTRO**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis guineensis*, Jacq) EM ESCALA DE LABORATÓRIO.**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.**

Linha de Pesquisa: Processos Orgânicos

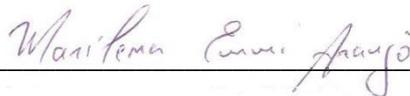
DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

CONCEITO: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Ing. Nélcio Teixeira Machado  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



Profª. Drª. Marilena Emmi Araújo  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Co-orientadora)



Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges  
(D. Sc. Seção de Engenharia Química-IME-RJ – Membro Externo)



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

*Dedico este trabalho:*

**Dedico este trabalho à minha mãe, Marlúcia do Socorro Rocha de Castro; ao meu pai José Luis Rodrigues de Castro; aos meus irmãos, Diogo José Rocha de Castro e Tereza Cristina de Souza Cruz; a todos os meus familiares; e à minha namorada Cibele Neves pelo apoio, incentivo e carinho ao longo do desenvolvimento deste trabalho.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder mais esta vitória com saúde e sabedoria. Por está sempre iluminando meu caminho, por me dar força para superar todas as dificuldades para trilhar novas conquistas.

Aos meus pais José Luis Rodrigues de Castro e Marlúcia do Socorro Rocha de Castro, meu suporte em todos os momentos da minha vida, pelo amor, dedicação e empenho em proporcionar sempre condições para conquistar meus sonhos.

Aos meus irmãos Diogo José Rocha de Castro e Tereza Cristina de Souza Cruz, pelo apoio e carinho.

À minha namorada Cibele Neves, pelo amor, apoio e incentivo.

Aos meus tios, Adalberto Freitas da Rocha, Augusto Freitas da Rocha, Adilson Freitas Rocha e Luiz Freitas da Rocha; às minhas avós, Maria de Nazaré Freitas e Maria José Rodrigues de Castro pelo apoio, carinho e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado, pelas oportunidades proporcionadas durante a graduação e pela orientação na realização desta dissertação e por sempre aconselhar em como seguir com êxito a minha vida profissional.

Ao meu amigo e parceiro de trabalho Eng<sup>o</sup> Químico Haroldo Jorge Ribeiro da Silva, pela nossa amizade.

Aos meus amigos Eng<sup>o</sup>. Agrônomo Edwin Almeida, Msc. Eng<sup>o</sup>. Químico Wenderson Gomes, Msc. Eng<sup>a</sup>. Química Deise de Abreu, Msc. Eng<sup>o</sup>. Químico Marcelo Costa, Dr. Sílvio Mota, Dr<sup>a</sup>. Dyenny Lhamas, Eng<sup>o</sup> Químico Dilson de Souza, Yuri Fernando e Ingrid Curcino, por todo apoio, disposição, paciência em ajudar durante a orientação de todo este trabalho, realização de algumas análises e amizade.

Aos colegas, José Nanhum e Ribamar, pela amizade e colaboração durante a realização do trabalho.

Ao secretário do PPEQ, Sr. Ribamar pelas informações em relação ao mestrado.

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

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

Ao LAPAC/FQ/UFPA pelas análises das propriedades do biodiesel.

A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho

“No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia. No meio da dificuldade reside a oportunidade.”

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

(Albert Einstein)

## RESUMO

Neste trabalho investigaram-se de forma sistemática as variáveis operacionais de processo envolvidas nas operações de separação aplicadas no pré-tratamento do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis, jacq*) e na purificação do biodiesel produzido via transesterificação etanólica utilizando NaOH como catalisador, em escala de laboratório. Na etapa de pré-tratamento foram investigados os processos de Filtração e Decantação, sendo a filtração do produto da neutralização realizada a 40°C, 50°C e 60°C, enquanto que na Decantação, avaliaram-se as temperaturas de 40°C e 60°C em 120 minutos. Em seguida, investigou-se a influência do tempo de decantação de 60, 90 e 120 minutos no processo de lavagem do óleo neutralizado a 40°C e 60°C, seguida de Desidratação sob vácuo a 80°C, tendo sido investigado nesta etapa a influência da pressão. Após a reação de transesterificação, avaliou-se o processo de Evaporação do etanol em excesso, onde em um primeiro momento investigou-se as temperaturas de 70 e 80°C, mantendo-se o tempo de evaporação constante em 20 minutos, no intervalo de 613,30 a 80,00 mbar, e em um segundo momento analisou-se as pressões de operação de 480,00 e 346,66 mbar. Em seguida, investigou-se a influência do tempo no processo de decantação da fase rica em glicerol a 70°C, para tempos de 60, 120 e 180 minutos. Sendo realizada a lavagem da fase rica em ésteres a 70°C, para os tempos de 60, 90 e 120 minutos de decantação da água residual. Avaliou-se ainda a eficiência do processo de centrifugação da mistura biodiesel e glicerol a 60 e 70°C a 2000 rpm, para um tempo de 15 minutos. Em seguida, procedeu-se a lavagem da fase rica em ésteres com água a 60 e 70°C, sendo a separação realizada via centrifugação a 60 e 70°C. As fases ricas em ésteres, obtidas via decantação e centrifugação, foram submetidas à Desidratação sob vácuo, e caracterizadas em conformidade com as especificações da ANP. De acordo com os resultados experimentais, com base na qualidade do óleo neutro e rendimento do processo, observou-se que a Filtração a 50°C gerou os melhores resultados para o pré-tratamento do óleo. Em relação à Evaporação do etanol, o melhor percentual de recuperação foi obtido a 80°C e 346,6 mbar. Com relação à separação da fase ricas em ésteres e glicerol, o processo de Centrifugação a 60°C gerou um biodiesel de melhor qualidade e maior rendimento. Observou-se ainda, a necessidade de uma segunda etapa de centrifugação de forma a minimizar a perdas de biodiesel na fase rica em glicerol.

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

## ABSTRACT

In this work, the operational variables involved on the separation processes applied on the pre-treatment of crude palm oil (*guineensis Elaeis, jacq*), as well as on the purification of biodiesel, produced by transesterification with ethanol and using NaOH as catalyst, have been investigated systematically in laboratory scale. In the pre-treatment step, the processes of Filtration and Decantation have been investigated, being the filtration of the product, carried out by neutralization at 40°C, 50°C and 60°C, whereas by Decantation, it had been evaluated the temperatures of 40°C and 60°C in 120 minutes. After that, it was investigated the influence of the time of decantation by 60, 90 and 120 minutes on the water washing process of the neutralized oil at 40°C and 60°C, followed by dehydration under vacuum at 80°C, having been investigated in this stage the influence of the pressure. After the production of biodiesel, it had been evaluated the process of Evaporation of ethanol in excess, whereas in a first step, it had been investigated the temperatures of 70 and 80 °C, maintaining the evaporation time constant and equal to 20 minutes, within the interval of 613,30 and 80,0 mbar, and in a second step, it had been investigated the system pressures of 480,00 and 346,60 mbar. After that, it had been investigated the influence of time on the decantation process of the glycerol rich phase at 70°C, for times of 60, 120 and 180 minutes. Afterwards, the ester rich phase has been submitted to water washing at 70°C, for the times of 60, 90 and 120 minutes. After that, it was evaluated the efficiency of the process of centrifugation of the mixture biodiesel and glycerol at 60 and 70°C, 2000 rpm, and a time of 15 minutes. After that, the ester rich phase has been washed with water at 60 and 70°C, being the separation carried out by centrifugation at 60 and 70°C. The ester rich phases, obtained by decantation and centrifugation have been submitted to dehydration under vacuum, and characterized according to the specifications of the ANP. In accordance with the experimental results, on the basis of the quality of neutral oil and process yield, it has been observed that the Filtration at 50°C produced the best results. In relation to the evaporation of ethanol, the higher ethanol recovery was obtained by 80°C and 346.6 mbar. In relation the separation of ester and glycerol rich phases, the process of centrifugation at 60°C produced a biodiesel of better quality and higher yield. It was still observed, the necessity of one second step of centrifugation to minimize the losses of biodiesel in the rich phase in glycerol.

**Key-Words:** Palm Oil; Biodiesel; Separation Processes; Filtration; Decantation; Centrifugation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3). .....	28
Figura 3.2: Fruto do Dendzeiro.....	29
Figura 3.3: Mesocarpo e semente. ....	29
Figura 3.4: Representação estrutural do n-hexadecano e do palmitato de metila. ....	30
Figura 3.5: Fluxograma de Pré-Tratamento de óleos vegetais para fins combustíveis. ....	35
Figura 3.6: Reação de Neutralização.....	37
Figura 3.7: Reação de Saponificação. ....	37
Figura 3.8: Fluxograma do Processo de Produção do Biodiesel. ....	41
Figura 3.9: Reação geral de transesterificação. ....	42
Figura 3.10: Reações de obtenção do tereftalato de polietileno (PET). ....	43
Figura 3.11: Reações de obtenção de resinas alquídicas. ....	43
Figura 3.12: Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	45
Figura 3.13: Reação de saponificação. ....	47
Figura 3.14: Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos. ....	48
Figura 3.15: Mecanismo aceito para a transesterificação de triglicerídeos em meio básico. ....	49
Figura 3.16: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.....	50
Figura 3.17: Esquema da produção de biodiesel em batelada. ....	55
Figura 3.18: Mecanismo de Decantação.....	57
Figura 4.1: Densímetro Automático Digital. ....	80
Figura 4.2: Aparato Experimental utilizado no Processo de Neutralização. ....	82
Figura 4.3: Processo de Decantação do BSAC a 40°C.....	83
Figura 4.4: Processo de Decantação do BSAC a 60 °C.....	84
Figura 4.5: Aparato Experimental de Desidratação.....	87
Figura 4.6: Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 1 e 2. ....	87
Figura 4.7: Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 3, 4 e 5. ....	90
Figura 4.8: Preparo da Solução Etanólica. ....	93
Figura 4.9: Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 6, 7, 8 e 9. ....	96
Figura 4.10: Fluxograma de como foi realizado o Experimento 10.....	98
Figura 4.11: Centrífuga Eletrônica. ....	99
Figura 4.12: Fluxograma de como foi realizado o Experimento 11.....	101

Figura 4.13: Processo de Lavagem com água 1:1. ....	102
Figura 4.14: Processo de Lavagem do Biodiesel a 10% de água. ....	103
Figura 4.15: Processo de Lavagem do Biodiesel a 20% de água. ....	103
Figura 4.16: Processo de Lavagem a 70°C. ....	104
Figura 4.17: Processo de Centrifugação da Água de Lavagem. ....	104
Figura 4.18: Aparato experimental para a tentativa de separação da água. ....	106
Figura 4.19: Viscosímetro automático. ....	107
Figura 4.20: Aparelho para determinação de estabilidade oxidativa. ....	109
Figura 5.1: Produtos da Reação de Neutralização. ....	113
Figura 5.2: 1) Borra de Neutralização. 2) Óleo Neutralizado + Borra Remanescente. ....	115
Figura 5.3: 1) Borra de Neutralização. 2) Óleo Neutralizado + Borra de Remanescente. ....	116
Figura 5.4: Processo de Lavagem a 40°C na 1º e na 4º Lavagem. ....	119
Figura 5.5: Formação de Emulsão durante o Processo de Lavagem a 60°C. ....	121
Figura 5.6: Água de Lavagem Decantada após o término dos Tempos Pré-Estabelecidos. ....	121
Figura 5.7: Processo de Lavagem a 60°C na 6ª Lavagem. ....	122
Figura 5.8: Influência do número de lavagens sobre Índice de basicidade. ....	123
Figura 5.9: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de acidez. ....	125
Figura 5.10: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de saponificação. ....	126
Figura 5.11: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de refração. ....	127
Figura 5.12: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre a viscosidade cinemática. ....	127
Figura 5.13: Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre a densidade. ....	128
Figura 5.14: 1) BSAC retido pelo meio filtrante. 2) Óleo Filtrado. 3) BSAC sem nenhuma ocorrência nítida de óleo. 4) Perdas durante o decorrer dos experimentos. ....	130
Figura 5.15: Condensação da água antes de atingir o estágio de troca térmica. ....	134
Figura 5.16: 1) Perdas no reator. 2) Perdas nos béquers. 3) Perdas no funis de decantação. 4) Perdas durante o processo. ....	135
Figura 5.17: Influência dos Experimentos em relação ao Índice de acidez. ....	136

Figura 5.18: Influência do Experimentos em relação à viscosidade cinemática a 40°C. ....	137
Figura 5.19: Produto da Reação de Transesterificação. ....	138
Figura 5.20: 1) Influência da Temperatura sobre Massa Evaporada de Etanol. 2) Influência da Temperatura sobre a Massa de Etanol Acumulada. ....	141
Figura 5.21: 1) Influência da pressão sobre a Massa Evaporada de Etanol. 2) Influência da pressão sobre a Massa de Etanol Acumulada. ....	143
Figura 5.22: Separação das fases durante o processo de Evaporação. ....	145
Figura 5.23: 1) Decantação da glicerina em 60 minutos. 2) Decantação da glicerina em 120 minutos. 3) Decantação da glicerina em 180 minutos. ....	146
Figura 5.24: Biodiesel perdido durante o processo de Decantação a 70 °C. ....	147
Figura 5.25: Separação do biodiesel da fase glicerínica após uma Decantação de 24 horas. ....	147
Figura 5.26: Separação do biodiesel e da glicerina remanescentes, por Centrifugação. ....	148
Figura 5.27: Glicerina Remanescente no Biodiesel. ....	149
Figura 5.28: Fase Éster (fase superior) e Fase Glicerínica (fase inferior). ....	151
Figura 5.29: 1) Separação logo após o término do procedimento. 2) Separação após a queda de temperatura. ....	151
Figura 5.30: Turbidez da FRES a 60°C em relação a de 70°C. ....	152
Figura 5.31: Decantação do GLR na fase éster. ....	152
Figura 5.32: BIOR na fase de glicerínica. ....	153
Figura 5.33: Quantificação do biodiesel remanescente na FRGL. ....	153
Figura 5.34: Redução da formação de emulsão. ....	156
Figura 5.35: Formação excessiva de emulsão. ....	159
Figura 5.36: Água presente no Biodiesel. ....	160
Figura 5.37: Fluxograma de Processo para Produção de Biodiesel, em escala de laboratório. ....	168

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Especificações de alguns óleos vegetais in natura e do óleo diesel.....	25
Tabela 3.2: Principais ácidos graxos conhecidos na natureza. ....	26
Tabela 3.3: Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras. ....	27
Tabela 3.4: Composição em ácidos graxos do óleo de palma. ....	32
Tabela 3.5: Propriedades Físicas do óleo de palma.....	32
Tabela 3.6: Especificações do biodiesel segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo). ....	67
Tabela 3.7: Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel. ....	68
Tabela 4.1: Massas dos componentes utilizados no Experimento 1. ....	83
Tabela 4.2: Massas dos componentes utilizados no Experimento 2. ....	84
Tabela 4.3: Cargas de óleo neutralizado utilizadas no Processo de Lavagem a 40°C.....	85
Tabela 4.4: Cargas de óleo neutralizado utilizadas no Processo de Lavagem a 60°C.....	86
Tabela 4.5: Massas dos componentes utilizados no Experimento 3. ....	88
Tabela 4.6: Massas dos componentes utilizados no Experimento 4. ....	89
Tabela 4.7: Massas dos componentes utilizados no Experimento 5. ....	89
Tabela 4.8: Massas utilizadas dos componentes para a reação de transesterificação.....	94
Tabela 4.9: Massas dos componentes utilizados na reação de Transesterificação.....	97
Tabela 4.10: Massas utilizadas no processo de Decantação da Glicerina. ....	97
Tabela 4.11: Massas dos componentes utilizados na reação de Transesterificação.....	99
Tabela 5.1: Caracterização físico-química dos óleos de palma bruto. ....	112
Tabela 5.2: Dados de operação do processo de Decantação a 40°C.....	115
Tabela 5.3: Dados de operação do processo de Decantação a 60°C.....	116
Tabela 5.4: Dados Operacionais analisados durante processo de Lavagem a 40°C.....	118
Tabela 5.5: Massas de BSACR extraída em cada tempo de operação analisado. ....	119
Tabela 5.6: Dados Operacionais analisados durante o Processo de Lavagem a 60°C.....	120
Tabela 5.7: Caracterização físico-química dos óleos obtidos após os processos de Lavagem a 40°C e a 60°C (Experimentos 1 e 2). ....	124
Tabela 5.8: Dados Operacionais dos Processos de Filtração.....	129
Tabela 5.9: Dados operacionais analisados durante a Lavagem dos óleos filtrados. ....	131

Tabela 5.10: Caracterização dos óleos submetidos aos processos de Filtração e de Lavagem. .....	132
Tabela 5.11: Rendimentos obtidos em cada processo de separação.....	135
Tabela 5.12: Dados dos processos de Evaporação do Etanol a 70°C e 80°C. ....	140
Tabela 5.13: Dados dos processos de Evaporação do Etanol a 480 mbar e 346,6 mbar.....	142
Tabela 5.14: Parâmetros de rendimento e qualidade para o etanol recuperado. ....	144
Tabela 5.15: Dados de Processo dos tempos estabelecidos no processo Decantação a 70°C.	146
Tabela 5.16: Dados de perdas em massa durante os processos de decantação. ....	148
Tabela 5.17: Rendimentos dos processos de Decantação a 60, 120 e 180 minutos. ....	149
Tabela 5.18: Dados de Processo para as temperaturas de Centrifugação.....	151
Tabela 5.19: Dados para os cálculos de rendimento dos processos de Centrifugação.....	153
Tabela 5.20: Parâmetros de processo para as Lavagens a 60°C. ....	155
Tabela 5.21: Dados de Processo para a Lavagem do Biodiesel a 70°C.....	157
Tabela 5.22: Resultados obtidos para os processos de Lavagem do biodiesel a 60°C e 70°C. .....	158
Tabela 5.23: Rendimentos dos Processos de Lavagem do Biodiesel.....	159
Tabela 5.24: Rendimentos obtidos para os processos de Produção de Biodiesel.....	161
Tabela 5.25: Propriedades Físico-Químicas do biodiesel obtido nos Experimentos 6 e 7.....	163
Tabela 5.26: Propriedades Físico-Químicas do biodiesel obtido nos Experimentos 8 e 9.....	164
Tabela 5.27: Propriedades Físico-Químicas dos biodieseis obtidos no Experimento 10.....	165
Tabela 5.28: Propriedades Físico-Químicas dos biodieseis obtidos no Experimento 11.....	167

## **LISTA DE SIGLAS**

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

AOCS – American Oil Chemists Society.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

BSAC – Borra de Sais de Ácidos Carboxílicos.

BSACR – Borra de Sais de Ácidos Carboxílicos Remanescente.

GLR – Glicerol Remanescente.

BIOR – Biodiesel Remanescente.

FRGL – Fase Rica em Glicerol.

FRES – Fase Rica em Ésteres.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
3.1. ÓLEOS VEGETAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	24
<b>3.1.1. Propriedades Físico-Químicas dos Óleos Vegetais</b> .....	<b>26</b>
3.2. ÓLEO DE PALMA .....	28
<b>3.2.1. Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma</b> .....	<b>31</b>
3.3. PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	33
<b>3.3.1. Processo de Degomagem</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3.2. Processo de Neutralização</b> .....	<b>36</b>
3.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	38
3.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	42
<b>3.5.1. Mecanismos Reacionais de Transesterificação</b> .....	<b>48</b>
3.6. PROCESSO DE SEPARAÇÃO .....	50
<b>3.6.1. Operações de Separação no Pré-Tratamento de Óleos Vegetais</b> .....	<b>52</b>
<b>3.6.2. Operações de Separação na Purificação de Biodiesel</b> .....	<b>52</b>
3.7. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ...	55
<b>3.7.1. Filtração</b> .....	<b>55</b>
<b>3.7.2. Decantação</b> .....	<b>56</b>
<b>3.7.3. Lavagem</b> .....	<b>57</b>
<b>3.7.4. Evaporação</b> .....	<b>58</b>
<b>3.7.5. Centrifugação</b> .....	<b>59</b>
<b>3.7.6. Desidratação</b> .....	<b>60</b>
3.8. MÉTODOS DE ANÁLISE .....	60
<b>3.8.1. Controle de Qualidade para Óleos Vegetais</b> .....	<b>60</b>
3.8.1.1. <i>Ponto de Fusão</i> .....	61
3.8.1.2. <i>Viscosidade Cinemática</i> .....	62
3.8.1.3. <i>Densidade</i> .....	62
3.8.1.4. <i>Teor de umidade</i> .....	63

3.8.1.5. Índice de Peróxidos .....	63
3.8.1.6. Índice de Acidez.....	64
3.8.1.7. Índice de Saponificação.....	64
3.8.1.8. Índice de Refração.....	65
3.8.1.9. Análise Cromatográfica .....	65
<b>3.8.2. Controle de Qualidade para o Biodiesel.....</b>	<b>66</b>
3.8.2.1. Ponto de Fulgor.....	68
3.8.2.2. Água e Sedimentos.....	69
3.8.2.3. Viscosidade Cinemática a 40°C .....	69
3.8.2.4. Corrosividade ao Cobre .....	70
3.8.2.5. Resíduo Carbono .....	70
3.8.2.6. Índice de Acidez.....	70
3.8.2.7. Glicerina Livre e Total .....	71
3.8.2.8. Massa Específica ou Densidade .....	72
3.8.2.9. Estabilidade Oxidativa .....	73
3.8.2.10. Teor de Éster .....	74
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>76</b>
4.1. ÓLEO DE PALMA BRUTO.....	76
<b>4.1.1. Caracterização Físico-Química do Óleo de Palma Bruto .....</b>	<b>76</b>
4.1.1.1. Índice de Acidez.....	77
4.1.1.2. Índice de Saponificação.....	77
4.1.1.3. Índice de Refração.....	78
4.1.1.4. Viscosidade Cinemática .....	79
4.1.1.5. Densidade .....	79
4.1.1.6. Índice de Peróxidos .....	80
4.1.1.7. Teor de Água .....	80
4.1.1.8. Ponto de Fusão.....	80
4.2. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO.....	81
4.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO ENVOLVIDOS NO PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO. ....	82
<b>4.3.1. Processos de Decantação .....</b>	<b>83</b>
<b>4.3.2. Processo de Lavagem .....</b>	<b>84</b>
<b>4.3.3. Processo de Filtração.....</b>	<b>88</b>

4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO PALMA APÓS O PRÉ-TRATAMENTO.....	90
4.4.1. Índice de Acidez.....	91
4.4.2. Índice de Saponificação.....	91
4.4.3. Índice de Refração.....	91
4.4.4. Viscosidade Cinemática.....	91
4.4.5. Densidade.....	91
4.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	92
4.6. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL.....	93
4.6.1. Processo de Evaporação do Etanol.....	94
4.6.2. Processo de Decantação da Glicerina.....	96
4.6.3. Processo de Centrifugação da Mistura Multicomponente.....	99
4.6.4. Processo de Lavagem da Fase Rica em Éster.....	101
4.6.5. Processo de Desidratação do Biodiesel.....	105
4.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO APÓS CADA PROCESSO DE SEPARAÇÃO.....	106
4.7.1. Massa Específica a 20°C.....	106
4.7.2. Viscosidade Cinemática a 40°C.....	106
4.7.3. Águas e Sedimentos.....	107
4.7.4. Ponto de Fulgor.....	107
4.7.5. Teor de Éster.....	107
4.7.6. Resíduo de Carbono.....	108
4.7.7. Corrosividade ao Cobre.....	108
4.7.8. Índice de Acidez.....	108
4.7.9. Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Monoacilglicerol, Diacilglicerol e Triacilglicerol.....	108
4.7.10. Estabilidade Oxidativa a 110°C.....	108
4.8. CÁLCULO DO RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	109
4.8.1. Cálculo do Rendimento do Processo de Pré-Tratamento.....	109
4.8.1.1. Cálculo do Rendimento das Etapas de Separação.....	110
4.8.2. Cálculo do Rendimento do Processo de Transesterificação.....	110
4.8.2.1. Cálculo do Rendimento das Etapas de Separação.....	111

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>112</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA BRUTO ( <i>Elaeis guineensis</i> ).....	112
5.2	PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO .....	113
5.3	PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO (BSAC) .....	114
<b>5.3.1</b>	<b>Processo de Decantação do BSAC.....</b>	<b>114</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Processo de Lavagem .....</b>	<b>117</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Processo de Filtração.....</b>	<b>129</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Processos de Desidratação .....</b>	<b>133</b>
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO INVESTIGADOS .....	134
<b>5.4.1</b>	<b>Análise dos Rendimentos .....</b>	<b>134</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Influência das Variáveis Operacionais no Controle de Qualidade dos Óleos Neutralizados Obtidos.....</b>	<b>136</b>
5.5	PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	138
5.6	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES GERADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	138
<b>5.6.1</b>	<b>Processos de Evaporação do Etanol.....</b>	<b>140</b>
<b>5.6.2</b>	<b>Processo de Decantação da Glicerina .....</b>	<b>145</b>
<b>5.6.3</b>	<b>Processos de Centrifugação da Mistura Multicomponente .....</b>	<b>150</b>
<b>5.6.4</b>	<b>Processo de Lavagem da Fase Éster .....</b>	<b>154</b>
<b>5.6.5</b>	<b>Processo de Desidratação do Biodiesel .....</b>	<b>160</b>
5.7	RESULTADOS DE RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	161
5.8	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO.....	162
<b>5.8.1</b>	<b>Caracterização Físico-Química do Biodiesel dos Experimentos 6 e 7 .....</b>	<b>162</b>
<b>5.8.2</b>	<b>Caracterização Físico-Química do Biodiesel dos Experimentos 8 e 9 .....</b>	<b>164</b>
<b>5.8.3</b>	<b>Caracterização Físico-Química dos Biodieseis do Experimentos 10 .....</b>	<b>165</b>
<b>5.8.4</b>	<b>Caracterização Físico-Química dos Biodieseis do Experimento 11 .....</b>	<b>166</b>
5.9	PROCESSO DE PRODUÇÃO SUGERIDO PARA ESCALA DE LABORATÓRIO ..	167
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>169</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>171</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>179</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A elevada demanda energética de combustíveis fósseis no planeta estimulou o interesse em fontes renováveis de energia, que reduzam os impactos ambientais atualmente presentes. O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis, como a biomassa, tem recebido atenção em todos os países, principalmente no Brasil, devido a sua alta diversidade biológica (CUNHA *et al.*, 2009). Nessa perspectiva surge a necessidade de estudos em processos de transformação de recursos naturais para produção de combustíveis alternativos que sejam competitivos, ambientalmente aceitáveis e prontamente disponíveis como o biodiesel (BARNWAL e SHARMA, 2005; GARCEZ e VIANNA, 2009).

O biodiesel, desde então, vem apresentando crescente importância, devido principalmente às suas características. A densidade é similar, logo, mistura-se de modo excelente com o diesel e não requer novos postos de abastecimento. Apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores de ar/combustível. Seu armazenamento e manipulação são, portanto, mais seguros que o do diesel. Ele também é superior ao diesel no que diz respeito à sua natureza não tóxica e ao fato de ser biodegradável. O biodiesel apresenta um conteúdo praticamente nulo do elemento químico enxofre, produz menor quantidade de gases do efeito estufa por unidade de energia utilizável, desta forma contribui significativamente para a redução de impactos ambientais. (MOTA, 2009).

A produção de biocombustíveis, a partir de óleos vegetais *in natura*, tem sido alvo de diversas pesquisas, pois além dos processos reacionais envolvidos, os processos de purificação e de separação, têm sido extrema utilidade para a obtenção de combustíveis renováveis eficientes e de qualidade (RAMOS *et al.*, 2003; MEHER *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007). As rotas tecnológicas de produção de biodiesel, principalmente a reação de transesterificação, envolvem uma série de etapas que necessitam de conhecimentos em operações de processo como: engenharia de reações químicas orgânicas, processos químicos e físicos de separação e termodinâmica de processos.

A síntese de biodiesel via transesterificação requer rigor com as características das matérias-primas para se obter condições favoráveis e assim alcançar uma maior taxa de conversão, portanto o óleo vegetal deve ter o mínimo de umidade e acidez possíveis, isso pode ser realizado através dos processos de neutralização e de desidratação.

## Introdução

O processo reacional de Neutralização é a principal etapa de conversão para o pré-tratamento de óleos vegetais, pois sua aplicação visa remover ácidos carboxílicos livres e outros componentes como as proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos, os fosfatídeos, pigmentos e outras impurezas que afetam a acidez desses óleos (ROHR, 1981). Entretanto essa etapa gera produtos indesejáveis, como sabões de ácidos carboxílicos e água, prejudiciais ao processo de transesterificação, com isso faz-se necessário a aplicação de processos físicos de separação das fases envolvidas. A separação óleo neutralizado/sabão/água emprega propriedades operacionais de extrema importância, no que diz respeito, à eficiência e rendimento do processo de pré-tratamento de óleos vegetais. Neste sentido estudos relacionados a operações de separação para o refino de óleos vegetais, tornam-se imprescindíveis para a obtenção de um biodiesel de qualidade.

No processo de transesterificação, o álcool reage com o óleo para liberar como produtos os três ésteres correspondentes ao álcool e a glicerina de cada triglicerídeo. Nessa reação os diglicerídeos e monoglicerídeos são os intermediários nesse processo e as reações intermediárias são reversíveis, por isso, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio na direção de formação dos ésteres. A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso deste álcool, ainda que anidro, implica em problemas na separação da glicerina do meio reacional (GARCIA, 2006).

Assim como no processo neutralização percebe-se que a separação das fases envolvidas é indispensável, pois dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. Desta forma quando se tem a catálise homogênea básica, as reações de transesterificação de óleos vegetais têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e /ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (VARGAS, 1998). Com isso a investigação dos parâmetros de processo nas operações de separação das fases oriundas da reação de transesterificação, nos traz uma simplificação do processo de purificação do biodiesel, além de possibilitar melhores rendimentos e eficiência do processo de produção.

Neste contexto, propõe-se o estudo das variáveis operacionais dos processos de separação envolvidos na etapa de pré-tratamento do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*) e

## Introdução

na purificação do biodiesel obtido a partir dessa matéria-prima, em escala de laboratório. Os processos de separação explorados neste trabalho durante pré-tratamento do óleo foram a Filtração e Decantação para a separação da borra de neutralização, a Lavagem para a remoção de borra remanescente no óleo neutralizado e a Desidratação para retirar teores de água do óleo neutralizado e lavado. E durante o processo de purificação do biodiesel foram investigados os processos de Evaporação do álcool excedente no produto da reação de transesterificação, Decantação e Centrifugação para separação do glicerol da fase éster, Lavagem da fase éster para a remoção do glicerol remanescente e a Desidratação para remover traços de umidade no biodiesel. Com isso, avaliou-se a influência das variáveis operacionais, envolvidas no decorrer de cada processo de separação, sobre a eficiência e os rendimentos obtidos nas etapas de produção, ou seja, parâmetros como: o tipo de processo; razões mássicas; tempo, temperatura e pressão de operação; foram analisados para se estabelecer uma configuração operacional de separação satisfatória para a obtenção de um biodiesel de qualidade via transesterificação homogênea básica, a partir do óleo de palma bruto.

Esse estudo foi motivado em virtude de se alcançar um melhor desempenho de produção na Unidade Piloto de Produção de Biodiesel (LEQ/FEQ/UFGA), dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho serão colocados em prática sugerindo-se a sua provável aplicação na execução do processo de produção de biodiesel em escala piloto.

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar os parâmetros operacionais dos processos de separação envolvidos na produção e purificação do biodiesel, a partir do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis, jacq*), em escala de laboratório.

#### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as operações de separação para o pré-tratamento do óleo de palma bruto, após o processo reacional de Neutralização, analisando as operações de Decantação e de Filtração na separação da borra de neutralização;
- Avaliar a influência das variáveis de processo, tempo e temperatura em cada operação de separação;
- Determinar número de Lavagens necessário para a separação da borra remanescente no óleo neutralizado, avaliando a influência das variáveis de processo, tempo e temperatura, através do índice de basicidade da água de lavagem;
- Analisar o processo de Desidratação dos óleos neutralizados dos processos de separação;
- Comprovar a eficiência dos processos de separação, através de rendimentos e caracterização físico-química do óleo pré-tratado;
- 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;
- Avaliar a influência das variáveis de processo, tempo e temperatura em cada operação de separação;
- Determinar número de Lavagens necessário para a separação do glicerol remanescente da fase éster. Avaliando a influência das variáveis de processo, tempo e temperatura, através do índice de basicidade da água de lavagem.
- Analisar o processo de Desidratação do biodiesel de cada processo de separação;
- Comprovar a eficiência dos processos de separação, através de rendimentos e comparação da qualidade do biodiesel obtido, com os padrões especificados pela ANP.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. ÓLEOS VEGETAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dentre as matérias-primas para a produção de biocombustíveis têm-se óleos vegetais, gordura animal, escuma de esgoto, óleos e gorduras residuais. Estas são compostas por moléculas de triglicerídeos, que são triésteres de glicerina, ou seja, são produtos de condensação da glicerina com três moléculas de ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm número de átomos de carbono variável (GONZALEZ *et al.*, 2008).

Os óleos e gorduras são diferenciados pelo estado físico, em relação à temperatura ambiente. As gorduras apresentam aspecto sólido, enquanto os óleos apresentam aspecto líquido. Os óleos têm como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas categorias: glicerídeos e os não glicerídeos. Os ácidos graxos livres, componentes naturais das gorduras ocorrem em quantidades pequenas. No entanto, eles têm uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e de certos não glicerídeos, que chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas propriedades mais características dos óleos e gorduras (HARTMAN & ESTEVES, 1982). Dentre as diversas fontes renováveis, destaca-se o óleo vegetal como uma biomassa disponível de grande potencial.

Os óleos vegetais são produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, triacilgliceróis, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm número de carbonos variando entre dezesseis e vinte, com valor médio de dezoito para os óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os triacilgliceróis possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (CASTRO *et al.*, 2004).

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais típicas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados. Neste grupo, a escolha da matéria-prima varia de uma localização à outra de acordo com a disponibilidade; o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irá determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima em particular para ser adotada na produção comercial de biodiesel. As razões para isto não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre oferta e custo. Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições,

quando comparados com os produtos derivados do petróleo, e a opção pelo óleo vegetal para produção de biodiesel depende da disponibilidade local e da viabilidade econômica correspondente (KNOTHE *et al.*, 2006).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à injeção 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 triglicerídeos, por meio de suas duplas ligações, que conduzem à formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade e a elevada viscosidade dos óleos vegetais geram problemas na atomização do combustível (COSTA NETO, 2002; RAMOS *et al.*, 2003). Conseqüentemente, vários estudos estão sendo realizados para desenvolver derivados de óleos vegetais, cujas propriedades e desempenho se aproximam do óleo diesel, pois perceber-se essa semelhança de algumas características físico-químicas de alguns óleos vegetais na Tabela 3.1. Assim sendo, um combustível alternativo deve ter uma técnica praticável, ser economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e prontamente disponível (MEHER, *et al.*, 2006).

**Tabela 3.1:** Especificações de alguns óleos vegetais in natura e do óleo diesel.

Características	Tipo de óleo					
	Mamona	Babaçu	Palma	Soja	Piqui	Diesel
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	Nd	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25°C	0,956	0,914	0,912	Nd	0,910	0,850
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	47,0	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	Nd	349	359	370	Nd	338
Teor de cinzas (%)	Nd	0,03	0,01	Nd	0,01	0,014
Cor (ASTM)	1,0	0,5	1,0	Nd	2,0	2,0
Resíduos de carbono sobre 10% do resíduo seco (%)	Nd	0,28	0,54	0,54	Nd	0,35

(COSTA NETO, 2002)

### 3.1.1. Propriedades Físico-Químicas dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são compostos de triacilglicerol e ácidos graxos, esses óleos podem ser encontrados normalmente em sementes de plantas e ocasionalmente na polpa dos frutos. Eles são constituídos principalmente de glicerídeos e outros lipídeos em pequenas quantidades. Os ácidos graxos que esterificam o glicerol apresentam, muitas vezes, cadeias alifáticas saturadas, mas frequentemente, cadeias insaturadas estão presentes. As diferenças funcionais entre os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais determinam as diferenças entre certas propriedades destes óleos tais como: ponto de fusão, calor e peso específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica (SOLOMONS, 2009).

Com relação à composição não glicerídica, são representados, em sua maioria pelos ácidos graxos livres, ou seja, na forma não associada. Estes constituem uma cadeia que os difere pelos números de carbono e pela presença de insaturações de onde deriva a propriedade lipossolúvel, e por um grupo carboxila terminal que provoca propriedades ácidas. Os mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de carbonos possam ser encontrados em vários óleos. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os principais citados na Tabela 3.2 (MORETTO E FETT, 1998).

**Tabela 3.2:** Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

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

Adaptado (MORETTO E FETT, 1998)

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são o ácido palmítico, oléico e linoléico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma (*Elaeis guineensis*). De acordo com a sua oleaginosa de origem ou até mesmo com o seu local de cultivo cada tipo de óleo possui propriedades físico-químicas específicas. A composição química em ácidos graxos de diferentes tipos de óleos vegetais está apresentada na Tabela 3.3 (GARCIA, 2006; ARDILA, 2009).

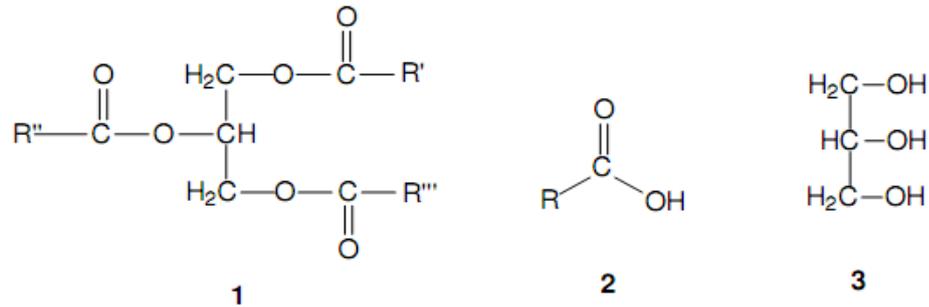
**Tabela 3.3:** Composição química em ácidos graxos de óleos e gorduras.

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Palmitoléico 16:1	Esteárico 18:0	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricin 12-OH-oléico	Outros Ácidos
Algodão	28.6	0.1	0.9	13.0	57.2	-	0.2
Amendoim	8.5	-	6.0	51.6	26.0	-	-
Buriti	17	1	1	79	1	-	1
Coco	5.0	-	3.0	6.0	-	-	65.0
Colza	3.5	0.1	0.9	54.1	22.3	-	9.1
Dendê	35	-	7	44	14	-	-
Milho	6.0	-	2.0	44.0	48.0	-	-
Soja	11.0	-	2.0	20.0	64.0	-	3.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-	-
Girassol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.8	-	0.1
Rícino	-	3.0	3.0	3.0	1.2	89.5	0.3

Adaptado (BALAT E BALAT, 2008)

Os ácidos graxos, quando associados, são classificados como glicerídeos formando outras classes de compostos químicos, dentre os quais se destacam os ésteres e fosfatídeos. Os principais ésteres encontrados são chamados de triglicerídeos ou triacilgliceróis resultante da condensação de até três moléculas de ácidos carboxílicos e do tri-álcool conhecido principalmente por glicerina ou glicerol e que podem receber um grupo alquila de diferentes

tipos de ácidos graxos (MORETTO e FETT, 1998). Como os triglicerídeos são formados por diferentes tipos de ácidos graxos que conseqüentemente apresentam propriedades químicas peculiares isso resulta nas diferentes propriedades dos óleos vegetais (KNOTHE *et al*, 2006). Portanto, o triglicerídeo (1) é um éster formado a partir de ácidos carboxílico de cadeia longa (ácidos graxos) (2) e glicerol (3), conforme indicado na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).

Os fosfatídeos são compostos obtidos pela condensação da glicerina, com dois ácidos graxos e com o ácido fosfórico. Elas possuem uma região de bastante afinidade pela água (hidrofílica) e outra hidrofóbica, representada pela cadeia hidrocarbonada. Em consequência dessas regiões, os fosfatídeos agem como surfactantes naturais, ou seja, como compatibilizantes entre ambientes orgânicos (apolares) e aquosos (polares) e são largamente utilizados pelas indústrias como emulsificantes (MORETTO e FETT, 1998).

A viabilidade de cada oleaginosa para a produção de biocombustíveis dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio- ambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (RAMOS *et. al*, 2003).

### 3.2. ÓLEO DE PALMA

Entre os óleos vegetais encontra-se o óleo de palma, o qual é extraído da palmeira, cuja espécie é denominada de *Elaeis guineensis*. O dendezeiro é, entre as espécies oleaginosas, a de maior produtividade. Do fruto dessa palmeira (dendê) é extraído o óleo de palma, o qual tem ocupado nos últimos anos, lugar de destaque na produção mundial de óleos e gorduras, pois comparado à situação de outros óleos, a do óleo de palma o coloca como o produto industrial-oleaginoso de maior potencial mercadológico devido a sua alta

produtividade. No País, especialmente no Pará, as melhores plantações tem atingido 6 toneladas de óleo/ha/ano. Além disso, o óleo do dendê tem amplo uso nas indústrias de alimentos, farmacêutica e química e representa grande oportunidade para a produção de biocombustível (EMBRAPA, 2011).

A planta é originária da África, e foi cultivada no Brasil durante o período colonial, pelos escravos africanos. As sementes foram plantadas no litoral e recôncavo baiano, onde encontrou as condições de solo e clima ideais para o seu desenvolvimento. O fruto do dendeeiro como mostrado na Figura 3.2, produz dois tipos de óleos: o óleo de dendê ou de palma (*palm oil*, como é conhecido no mercado internacional), extraído da parte externa do fruto, o mesocarpo; e o óleo de palmiste (*palm kernel oil*), extraído da semente, similar ao óleo de coco e de babaçu (Figura 3.3) (PEDROZA, 2008).

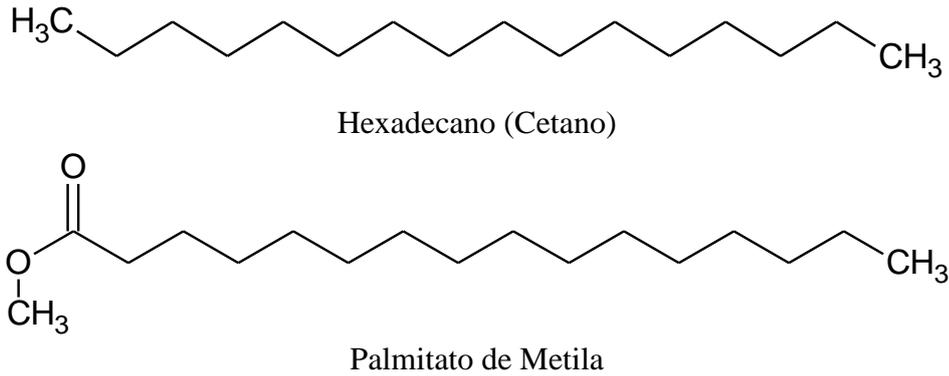


**Figura 3.2:** Fruto do Dendeeiro.  
(CASAIMALY, 2012)



**Figura 3.3:** Mesocarpo e semente.  
(RHETT A. BUTLER, 2012)

Além do maior potencial de produção por hectare e ampla possibilidade de cultivo, a composição química do óleo de dendê permite a produção de um biodiesel com propriedades físicas e combustíveis semelhantes às propriedades do óleo diesel. O ácido graxo mais abundante no óleo de dendê é o ácido palmítico, seguido do ácido oléico. O óleo de dendê praticamente não possui ácido linolênico. A Figura 3.4 mostra a similaridade entre as estruturas do n-hexadecano (cetano), componente referência para o óleo diesel mineral, e o palmitato de etila, componente referência para o biodiesel (GARCIA, 2006).



**Figura 3.4:** Representação estrutural do n-hexadecano e do palmitato de metila.

Essa semelhança estrutural implica em boas propriedades combustíveis dos ésteres monoalquílicos do óleo de dendê. Ausência de ácido linolênico garante ao biodiesel de óleo de dendê boa estabilidade oxidativa e, assim, boa estabilidade na estocagem (KNOTHE *et al.*, 2006).

O Brasil, pela sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições climáticas, e considerado um país, por excelência, apto para a exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. No campo das oleaginosas, as matérias primas potenciais para a produção de biodiesel são bastante diversificadas, dependentemente da região considerada. De uma forma geral, tem sido mencionado: a soja para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, a mamona para o Nordeste e o dendê para a região Amazônica (MACEDO e NOGUEIRA, 2004; CANDEIA, 2008).

Os óleos vegetais, especialmente os produzidos a partir de oleaginosas típicas do Norte e Nordeste do país, possuem elevada acidez. No caso específico do dendê, destaca-se como variável importante a acidez do óleo. Esta cultura exige que se disponha de uma indústria de processamento da produção (unidade de extração de óleo) o mais próximo possível da plantação. Tal exigência faz-se devido à necessidade de ordem técnica, uma vez que os frutos devem ser processados até 24 horas; no período de 48 horas, após a colheita, podem-se acentuar os riscos de perda da qualidade do óleo causado por processos enzimáticos de deterioração e aumento da acidez do óleo. Ocorre um processo de hidrólise dos triacilglicerídios (óleo vegetal) que leva ao aumento do teor de ácidos graxos livres, que são facilmente saponificáveis, devido à reação com uma solução quente de hidróxido de sódio produzindo o correspondente sal sódico do ácido carboxílico, isto é, o sabão (GONZALEZ, *et al.*, 2008).

Sob o ponto de vista geral de produção, o plantio racional da palma africana (dendezeiro) para a utilização do óleo de palma como matéria prima para a fonte de combustível substituto ou componente de óleo diesel na Amazônia, é a melhor opção, quando não se tem uma fonte confiável de oleaginosas nativas, pelas seguintes razões: propriedades físico-químicas do óleo, bastante similares ao óleo diesel, alta produtividade e potencial comprovado para produção em larga escala, produz o ano inteiro, o que permite menores volumes de estocagem e instalações industriais de menor porte, pode ser plantada em extensas áreas alteradas da Amazônia.

### **3.2.1. Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Palma**

Segundo Coley e Tinker (2003), o principal ácido graxo insaturado presente no óleo de palma é o oleico monoinsaturado respondendo por 40% do teor de ácidos graxos e os saturados consistem de 44% de ácido palmítico e aproximadamente 5% de ácido esteárico.

Os ácidos carboxílicos saturados possuem estrutura molecular que facilita a formação de cristais, e como as atrações de van der Waals são fortes, possuem ponto de fusão relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do número de carbonos, ou seja, com o peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de ácidos carboxílicos insaturados, a qual possui conformação energética inferior às ligações simples, interfere na estrutura cristalina, causando a redução das forças de atração de van der Waals, entre as moléculas. Consequentemente, ácidos carboxílicos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS, 2002).

A viscosidade do óleo de palma bruto, em termos práticos, diminui cerca de 30% a cada elevação de 10% em sua temperatura (RITTNER, 1996). Devido à presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e seu baixo teor de ácido linolênico (C 18:3) este óleo é altamente estável a oxidação. Seu estado semi-sólido a temperatura ambiente ou em alguns casos com separação de fases se deve a sua composição peculiar de ácidos graxos com cerca de 50 % de ácidos graxos saturados, 40 % de monoinsaturado e 10 % de poliinsaturados (AGROPALMA, 2007). O óleo de palma, assim como todos os óleos vegetais, apresenta uma composição baseada em diferentes tipos de ácidos graxos ligados ao glicerol, formando a molécula chamada triacilglicerol ou triglicérido, além dos componentes minoritários, tais como, esteróis, tocoferóis, vitaminas e fosfatídeos (ARANDA, 2004). A Tabela 3.4 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de palma.

**Tabela 3.4:** Composição em ácidos graxos do óleo de palma.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Valores de Referência (%)</b>
Ácido Láurico (C 12:0)	< 0,4
Ácido Mirístico (C 14:0)	0,5 – 2
Ácido Palmítico (C 16:0)	35 – 47
Ácido Palmitoleico (C 16:1)	< 0,6
Ácido Esteárico (C 18:0)	3,5 - 6,5
Ácido Oleico (C 18:1)	36 – 47
Ácido Linoleico (C 18:2)	6,5 – 15
Ácido Linolênico (C 18:3)	< 0,5
Ácido Araquídico (C 20:0)	< 1

(AGROPALMA, 2007)

Devido à sua composição peculiar, rica em ácido palmítico, os ácidos graxos são lineares e apresentam maior capacidade de acomodação de suas moléculas acarretando uma elevação do ponto de fusão, sendo encontradas no estado semi-sólido à temperatura ambiente permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (BOEHMAN, 2005). Algumas propriedades físicas do óleo de palma estão apresentadas na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5:** Propriedades Físicas do óleo de palma.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Peso Específico a 15°C	0.920 a 0.945
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 %

Adaptado (O'BRIEN, 2003)

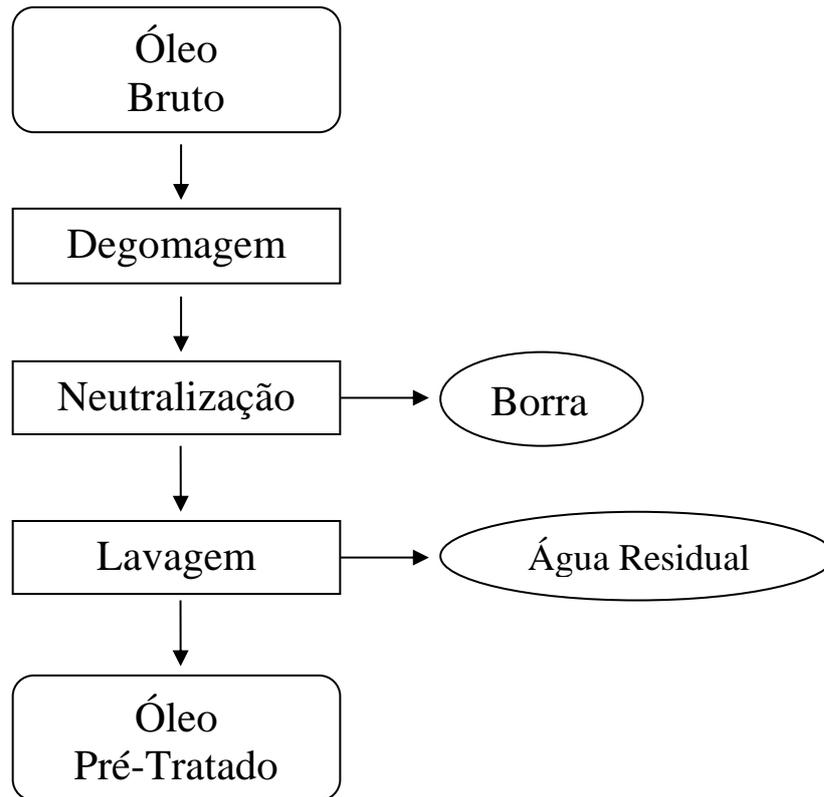
### 3.3. PRÉ-TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

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. A seguir descreve-se um processo que se aplica a algumas variedades de óleo, 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. As Etapas de refino segundo Hartman e Esteves (1982) são:

- Degomagem: É particularmente importante para o óleo de soja, sendo usado em algodão, milho e palmídeos, quando não é imprescindível, mas reduz perdas por emulsão e melhora o produto final;
- Neutralização: consiste em baixar a acidez do óleo, eliminando os ácidos graxos livres (FFA – Free Fat Acid) por meio da adição de substância alcalina (soda cáustica + água), resultando na saponificação destes ácidos;
- Lavagem: retirada dos restos de sabões resultantes da neutralização através da lavagem com água quente em duas etapas;
- Secagem: redução no percentual de água até o mínimo para um bom desempenho na continuação do processo;
- Branqueamento: retira-se parte dos pigmentos do óleo, principalmente os vermelhos e amarelos;
- Winterização: retirada das ceras estearinas cristalizáveis contidas do óleo através de um resfriamento até temperaturas que podem chegar à 15°C ou 5°C, durante um período de 12/24 horas. As ceras são cristalizadas com ou sem a ajuda de um acelerador de cristalização. Este procedimento é indicado para óleos de algodão, girassol, milho e arroz, devendo ser realizado antes da desodorização para evitar fracionamento das ceras em altas temperaturas;
- Desodorização: consiste em refinar fisicamente os óleos vegetais utilizando vapor direto ou alto vácuo para retirar os ácidos graxos livres e substâncias odoríferas. Os ácidos graxos separados são recuperados em um condensador de contato direto que funciona com a circulação em circuito fechado dos próprios ácidos graxos resfriados obtidos no sistema de recuperação.

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão, ou seja, nem todos os processos listados acima serão necessários para garantir um óleo de qualidade para fins combustíveis (COSTA e OLIVEIRA, 2006). Em princípio, se faz necessário que a matéria prima 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 (ARAUJO, 2006). As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima, ou seja, a análise da matéria-prima é fundamental para se definir o procedimento e o processo para produção de um biocombustível.

De acordo com a ANP para que se consiga produzir um biodiesel que atenda às especificações, deve-se utilizar como insumo um óleo vegetal com, no máximo 0,5 % de acidez. Portanto, a primeira etapa para a produção de biodiesel independente do tipo de óleo vegetal, é analisar a matéria-prima através da determinação da acidez. Através desta determinação será possível definir o tipo de pré-tratamento desta matéria prima que pode envolver as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, com medidas de acidez antes e depois do processo (Figura 3.5) e/ou o processo de produção do biocombustível que poderá ser a transesterificação por catálise básica e/ou ácida (homogênea ou heterogênea) e/ou a esterificação dos ácidos graxos livres (GONZALEZ, *et al.*, 2008).



**Figura 3.5:** Fluxograma de Pré-Tratamento de óleos vegetais para fins combustíveis. (Adaptado de GONZALEZ *et al.*, 2008)

### 3.3.1. Processo de Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física com a mínima contaminação ambiental (MORETTO e FETT, 1998).

Essas impurezas são solúveis no óleo somente na forma anidra e podem ser precipitadas e removidas por simples hidratação. Esta operação deve ser feita para evitar a precipitação destes materiais durante a estocagem ou durante o uso do óleo. Além do mais, estes produtos favorecem a degradação dos óleos, mediante a ação enzimática e a proliferação de fungos e bactérias. Outro motivo de sua retirada é o aproveitamento econômico, pois, no caso da lecitina, esta será destinada como aditivo emulsificante para fins industriais e alimentícios. O teor de gomas presentes em óleos é variável em função do espécime, sendo, todavia, muito maior em óleos de origem vegetal (GAUTO e ROSA, 2011).

Os motivos que levam à degomagem do óleo bruto são as seguintes: (i) facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru; (ii) produzir fosfatídeos como um subproduto para comercialização; (iii) facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina, ou seja, obter um

maior rendimento e qualidade com menor consumo;(iv) separar fosfatídeos e outros compostos não desejados de forma eficiente para a refinação física.

Nas grandes instalações industriais, a degomagem é feita continuamente. Para isso, a instalação possui dois tanques munidos de sistema de aquecimento e agitação, nos quais são colocados o óleo e uma quantidade de água, que depende do teor de gomas presentes. Normalmente, o teor de água adicionada é igual ao teor de gomas. Após a adição da água, a mistura é aquecida a 60-70°C, com agitação durante 20 a 30 minutos. A seguir, a mistura é conduzida a uma centrífuga onde é realizada a separação das gomas hidratadas do óleo. Enquanto a mistura de um tanque é centrifugada, no outro tanque a mistura é aquecida para hidratar as gomas, fechando, desta forma, um ciclo contínuo. A goma descarregada da centrífuga é secada a vácuo, para posterior processamento. No caso da soja, esta se constitui da lecitina bruta. O produto chamado lecitina comercial consiste de aproximadamente 60% de mistura de fosfatídeos, 38% de óleo e 2% de umidade. (GAUTO e ROSA, 2011).

É obvio destacar, portanto, que a redução desses componentes está ligada à solubilidade dos mesmos na água e ao efeito de hidratação que sofrem os fosfolípidos, também denominados de fosfatídeos, os quais absorvem outros compostos ao hidratarem-se como, por exemplo, açúcares, proteínas, sais de ferro, etc. Como se observa, a água não produz a total eliminação dos fosfolípidos. A quantidade de fosfolípidos não hidratáveis em um óleo cru depende de muitos fatores como a qualidade da semente; tipo de semente; condições climáticas durante o desenvolvimento da semente e sua colheita; armazenamento, acondicionamento, moagem e extração (MORETTO e FETT, 1998).

### **3.3.2. Processo de Neutralização**

A adição de solução aquosa de álcalis (NaOH ou KOH), ou às vezes carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) visa basicamente neutralizar os ácidos graxos livres e outros definidos como impurezas (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos), os quais, para determinados fins, são inconvenientes. A reação de neutralização (Figura 3.6) elimina também outros componentes definidos como impurezas tais como fosfolípidos e seus complexos metálicos (Fe, Ca e Mg) além de pigmentos e esteróis através do arraste pela água formada dessa reação. Estes ácidos são removidos por meio de saponificação, reação secundária esta, que ocorre durante o processo de neutralização (GAUTO e ROSA, 2011; MORETTO e FETT, 1998). Cabe lembrar que os sabões industriais são produzidos pela



mais um excesso de 0,2% a 0,5% sobre o peso total do óleo, a depender da percentagem de ácidos livres presentes no óleo; em óleos com percentual inferior a 4% (expressos como ácido oleico), 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).

A determinação do índice de acidez determina as quantidades de água e hidróxido de sódio ou de potássio necessários para neutralizar a quantidade desejada de óleo envolvida no processo. Este fator varia com a qualidade da matéria-prima, com o tempo de estocagem, com a presença de gomas, entre outros. Assim, quanto maior a acidez maior será a quantidade de borra gerada e por consequência menor será o rendimento do óleo neutralizado. Portanto, esse produto é considerado um problema para estas indústrias devido aos grandes volumes de resíduos gerados, entretanto pode ser um produto valioso quando eficientemente aproveitado.

### 3.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A qualidade do meio ambiente tem sofrido alterações significativas devido à poluição do ar, as mudanças climáticas e a formação de resíduos tóxicos como os resultantes do uso dos derivados de petróleo (ÇETINKAYA *et al.*, 2005). Neste panorama, é necessário encontrar alternativas, surgindo, dentro delas, o biodiesel como um combustível “ecologicamente correto”, uma vez que é obtido a partir de fontes renováveis de biomassa, reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns nos derivados de petróleo (STOEGLEHNER e NARODOSLAWSKY, 2009).

O governo brasileiro tem promovido intensos esforços para promover a expansão da produção de bioenergia, em especial o etanol e o biodiesel. O Programa Nacional do Álcool (Proálcool, Decreto nº 76.593/75), a Lei da Inovação (Lei 10.973/04), a Lei do Biodiesel (Lei 11.097/05), o Plano Nacional de Agroenergia (PNA 2006–2011), dentre outros marcos regulatórios recentes, têm estimulado o aumento da participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional (DURÃES, 2008). A expansão da produção dos biocombustíveis faz parte da agenda política do país. Políticas de isenção fiscal, subsídios a produtores, além da obrigatoriedade no uso tem alavancado o mercado brasileiro de biocombustíveis. O etanol e biodiesel são os principais “vetores” da indústria brasileira de bioenergia. No âmbito do

etanol, o país é referência mundial, sendo o segundo maior produtor mundial (perdendo apenas para os Estados Unidos), além de possuir o menor custo de produção (FAO, 2008). O mercado de biodiesel ainda é incipiente no país, quando comparado ao etanol. No entanto, os incentivos econômicos e a obrigatoriedade da mistura junto ao diesel fóssil têm alavancado a produção brasileira ao longo dos anos (PERIN *et al.*, 2009).

Em 04 de dezembro de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) surgiu com o objetivo de garantir a viabilidade econômica do biocombustível, visando à inclusão social e o desenvolvimento regional. A partir do PNPB foi criada a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que tornou facultativo o acréscimo de 2 % (B2) de biodiesel no diesel de petróleo até 2008 e após esta data tal acréscimo passou a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013 haveria um aumento da mistura para 5 % (B5), tornando se obrigatório após esta data. No entanto, com a resolução ANP N° 4, de 02 de fevereiro de 2010, tornou-se obrigatória a adição de 5 % (B5) em volume de biodiesel no diesel a partir de 01 de janeiro de 2010. A produção estimada pela ANP está em torno de 176 milhões de litros anuais no Brasil (IHA, 2010).

O Brasil é um dos países que apresenta maior potencial para liderar a produção de bioenergia no mundo. A vasta extensão territorial, aliada às condições geoclimáticas favoráveis, confere ao país significativas vantagens frente aos demais países. Além disso, o potencial da agricultura brasileira não é totalmente explorado, apresentando áreas agriculturáveis subaproveitadas. Ademais, o histórico brasileiro na produção de etanol coloca o país na vanguarda da produção de bioenergia (GOES *et. al*, 2008; MARTHA JR, 2008).

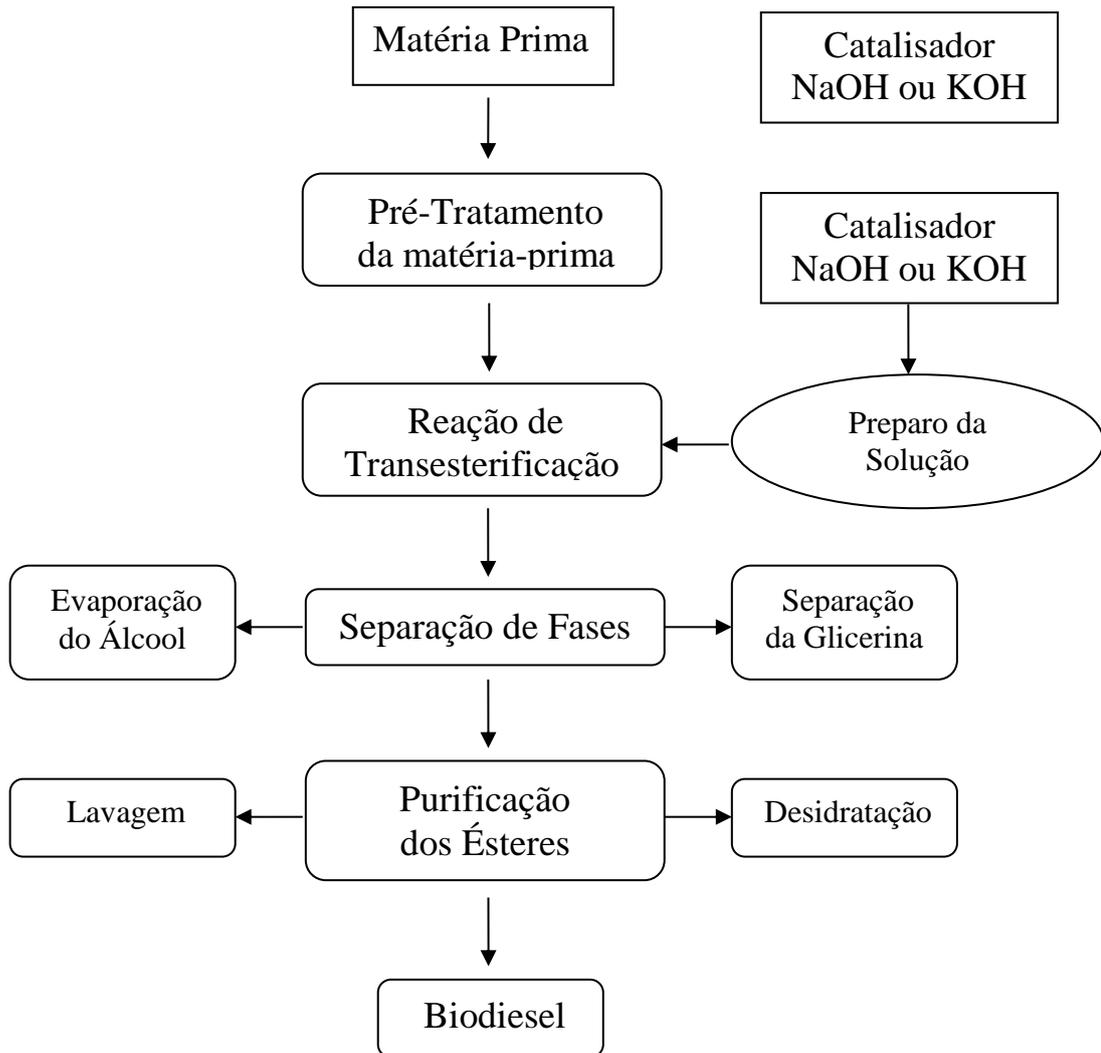
A biomassa é uma das fontes de energia mais versátil e preciosa da qual temos acesso, podendo ser utilizada diretamente pela sua queima ou indiretamente sendo, neste caso, transformada em combustíveis através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos, tais como pirólise, gaseificação, liquefação, extrações com fluido supercrítico, digestão anaeróbica, fermentação, hidrólise ácida ou enzimática e esterificação ou transesterificação.

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis encontram-se os óleos vegetais, um insumo interessante principalmente do ponto de vista energético (possuem elevado conteúdo energético) (NONHEBEL, 2005).

Existem diversas fontes de matérias primas oleaginosas vegetais, as quais possuem elevado potencial econômico e tecnológico para a produção do biodiesel. No Brasil, até o momento, o interesse maior tem sido convergido para a utilização do óleo de soja, cuja produção apresenta-se no contexto atual com altos níveis. Entretanto, existem outros óleos

vegetais de elevado potencial econômico, tais como a mamona, o dendê, e o babaçu, os quais possuem níveis de produção consideráveis, assim como áreas agrícolas disponíveis e apropriadas para o cultivo em larga escala destas culturas (LIMA NETO *et. al.*, 2006). Essa diversidade de matérias-primas que apresentam potencial para a produção de biodiesel, e a oportunidade de explorar o sinergismo que esta atividade apresenta com a agroindústria de cana-de-açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada para a definição de uma matriz energética predominantemente renovável. (DOMINGOS *et. al.*, 2006).

A produção de biocombustíveis, a partir de óleos vegetais in natura, tem sido alvo de diversos estudos em relação às fontes de energia renováveis, pois se percebeu que a aplicação direta de óleos vegetais em motores de combustão é limitada por algumas propriedades físico químicas dos mesmos, principalmente por sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nesses motores, bem como em uma combustão incompleta. Assim, visando o aprimoramento dessas propriedades dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (NASCIMENTO *et. al.*, 2001). Entre essas alternativas, o processo de transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI *et al*, 1998), visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de biodiesel cujas propriedades são similares às do óleo diesel (DORADO *et al*, 2006). Podemos observar o fluxograma de processo da produção de biodiesel por transesterificação na Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Fluxograma do Processo de Produção do Biodiesel.  
(Adaptado de GONZALEZ *et al.*, 2008)

J

O biodiesel é definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. (PARENTE, 2003).

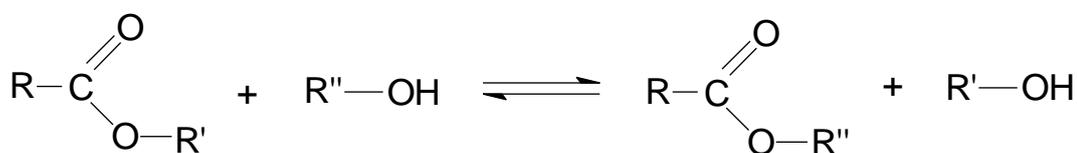
Com esses aspectos o biodiesel torna-se uma forma eficiente de diversificar a matriz energética, contribuindo para a conservação do meio ambiente, através da redução de emissão de gases de efeito estufa, uma vez que, o biodiesel está livre de teores de enxofre e compostos aromáticos, não é tóxico, é biodegradável e é oriundo de fontes renováveis. Além do aspecto ambiental, o aspecto econômico é de grande relevância, visto que o biodiesel abre

oportunidades de geração de empregos no campo, valorizando a mão de obra rural, bem como no setor industrial valorizando a mão de obra especializada na produção de biodiesel.

### 3.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação química que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta em biodiesel é conhecida como reação de transesterificação, mas essa reação é também conhecida como alcoólise, (Figura 3.9) consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool (SOLOMONS, 2006).

Devido a sua versatilidade, ela é utilizada em muitos processos industriais conhecidos e explorados há muitos anos. Podemos citar como exemplos os processos de obtenção do tereftalato de polietileno (PET) e de resinas alquídicas. O PET é o material a partir do qual são feitas, atualmente, grande parte das garrafas de refrigerantes e é um material que, além de possuir grande inércia química e de ser impermeável a gases, pode ser reciclado. Já as resinas alquídicas entram na composição das conhecidas tintas “a óleo”, imensamente consumidas em nosso país e por isso responsáveis por uma fatia significativa do mercado de resinas produzidas no Brasil. Seu desenvolvimento surgiu da necessidade de melhoria das propriedades de tintas que empregam materiais oriundos de óleos vegetais para sua elaboração e que tem sido utilizada ao longo da história da humanidade (MELLO e SUAREZ, 2012).

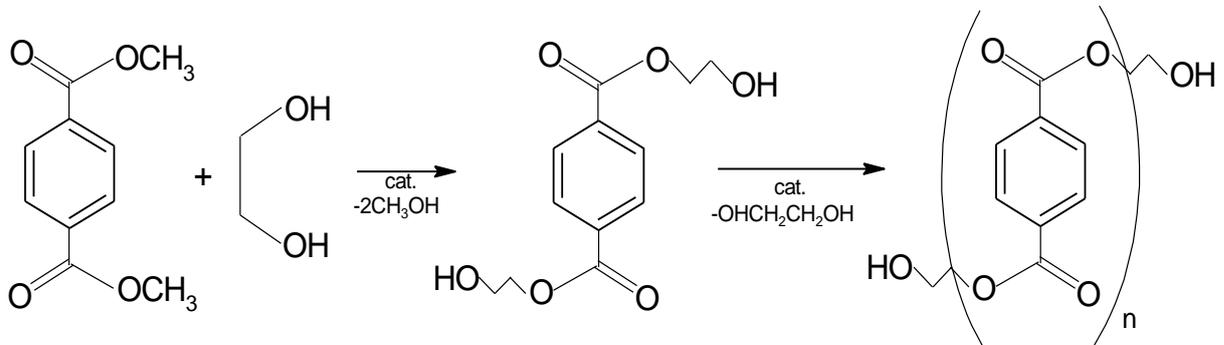


R, R'e R" podem ser uma infinidade de grupos químicos.

**Figura 3.9:** Reação geral de transesterificação.

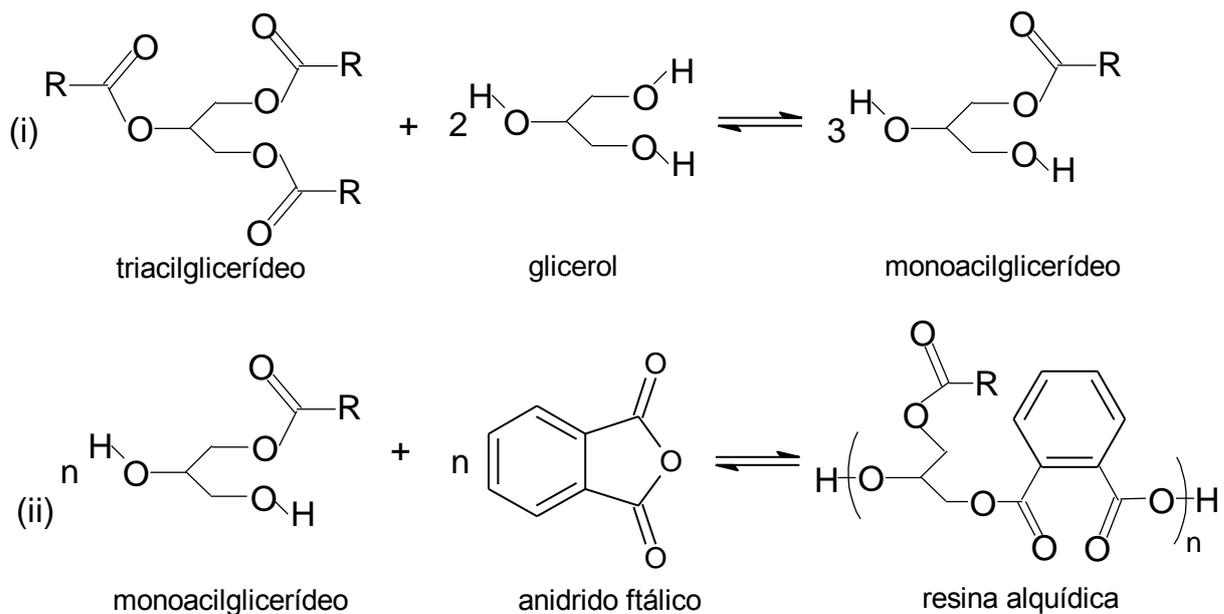
Na Figura 3.10 são apresentadas as reações envolvendo a síntese do PET, na qual a primeira etapa consiste numa reação de transesterificação. Inicialmente o tereftalato de dimetila reage com o etilenoglicol formando o tereftalato de bis (hidróxietila) (BHET) e metanol. Por fim, o BHET sofre uma reação de poliesterificação formando o PET e

etilenoglicol. Essas reações ocorrem em presença de catalisadores a base de compostos metálicos, tais como sais ou complexos de zinco, chumbo, cálcio, entre outros (PARSHALL e ITTEL, 1992).



**Figura 3.10:** Reações de obtenção do tereftalato de polietileno (PET).

Na Figura 3.11 é apresentado o processo químico, ilustrado, respectivamente, pelas reações i e ii, que ocorre durante a síntese de resinas alquídicas (alcoólise). Nela se observa a transesterificação de um triacilglicerídeo (um óleo vegetal nesse caso) que ocorre em presença de polialcoóis (glicerol, pentaeritritol, etc.) (ver reação i). Em seguida, o produto formado na primeira etapa, um monoacilglicerídeo, sofre reação de poliesterificação (ver ii) (MENEGHETTI *et. al.*, 2012).



**Figura 3.11:** Reações de obtenção de resinas alquídicas.

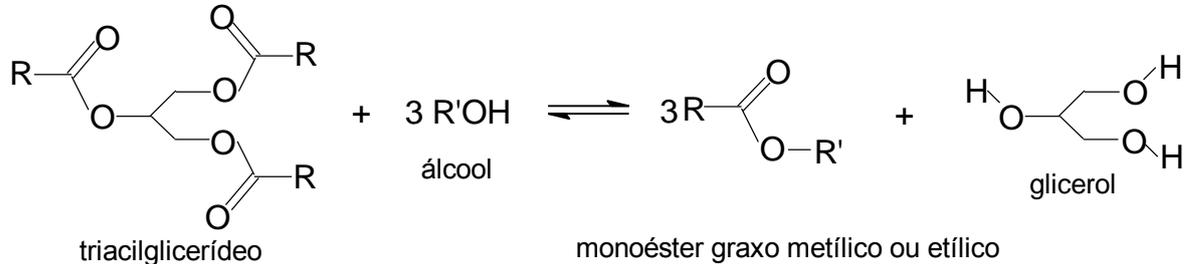
A etapa de transesterificação para a produção de resinas alquílicas é normalmente catalisada por bases de Brønsted, como hidróxido de lítio, óxido de cálcio, carboxilatos de lítio e óxido de chumbo (litargírio). Já a etapa de poliesterificação é catalisada por compostos de estanho (IV) (ECKEY, 1956). No caso da catálise em meio básico, a espécie ativa formada é um alcóxido (WOLF, 1978). Quando estas reações são assistidas por complexos contendo sítios ácidos de Lewis, considera-se um mecanismo no qual as espécies ativas são geradas pela coordenação a um sítio vacante de um metal ou complexo metálico (SUAREZ, 2007).

Os exemplos anteriores ilustram muito bem a importância da reação de transesterificação para obtenção de produtos que fazem parte de nosso dia a dia e tem uma importância vital no atendimento dos quesitos utilidade e conforto, que norteiam nossa sociedade.

O Biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação, recentemente, tem ocupado posição de destaque no debate de questões nacionais, tanto nos meios de comunicação quanto na literatura técnico-científica. Ele de fato é hoje considerado um biocombustível que a partir da aplicação de políticas corretas, pode constituir-se em uma fonte de energia alternativa de grande importância na matriz energética brasileira. Assim mais uma vez a reação de transesterificação aparece como rota tecnológica principal na geração de um insumo de grande importância para a sociedade. Isso porque a maioria dos processos industriais, de obtenção de biodiesel, emprega tal reação, a qual será discutida em mais detalhes a seguir.

Os primeiros relatos de produção de biodiesel por transesterificação datam de 1937 (CHAVANNE, 1937) desde então, há a disposição um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas. (SUAREZ, 2007; SCHUCHARDT, 1998; PINTO *et al.*, 2005). De fato, o processo de obtenção de biodiesel, por transesterificação, envolve a reação de triacilglicerídeos com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos (Figura 3.12). Normalmente a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui características singulares que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois além da reconhecida capacidade de produção desse insumo no país, o etanol

possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar (MENEGHETTI, 2009).



**Figura3.12:** Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Transesterificação 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.

Segundo Garcia (2006), 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. Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral.

O processo global de síntese de biodiesel é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários. A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos, devido à reversibilidade das reações envolvidas. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos ou básicos.

A catálise pode ser definida como um processo no qual a utilização de uma quantidade relativamente pequena de um agente externo à reação, aumenta a velocidade dessa mesma reação. A catálise pode ser homogênea, em que o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, heterogênea, na qual o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, ou

enzimáticas, com um caráter intermediário entre as anteriores (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, a catálise homogênea permite obter velocidades de reação superiores, em comparação à catálise heterogênea, uma vez que não ocorrem limitações difusionais. Contudo, a recuperação do catalisador é muito mais difícil ou impossível, o que torna o processo mais trabalhoso e economicamente dispendioso (HELWANI *et al.*, 2009; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

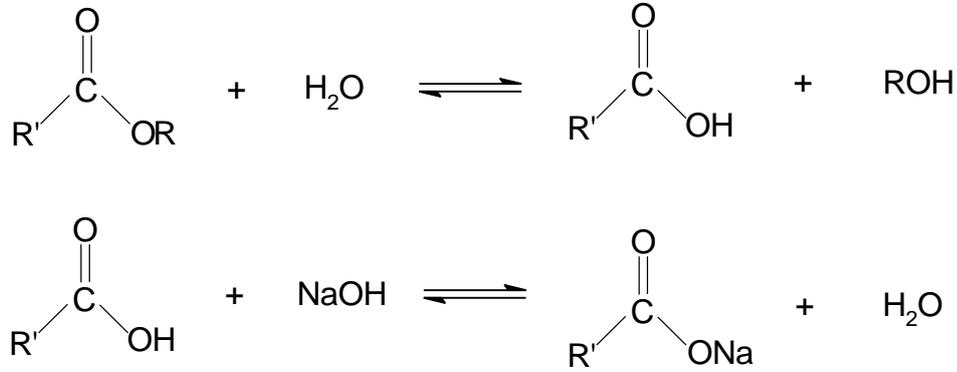
A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007). Alcóxidos de metais alcalinos (em especial os metóxidos de sódio ou de potássio) são catalisadores muito ativos e levam a rendimentos elevados (maiores que 98 % em aproximadamente 30 minutos de reação), mesmo em baixas concentrações, gerando quantidades diminutas de sabões (VICENTE *et al.*, 2004). Em contrapartida, são mais caros que os respectivos hidróxidos e são tóxicos, o que os torna industrialmente menos atrativos.

A utilização de catalisadores básicos de Brønsted, como os hidróxidos e metóxidos, requer o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem grande teor de ácidos graxos livres, esses reagem com o catalisador, levando à formação de sabões. Essa saponificação, além de causar consumo de catalisador, é inconveniente, pois dá origem à formação de emulsões, fato esse que dificulta a purificação do biodiesel (separação dos ésteres e glicerina) ao final da reação. A presença de água, formada durante a reação ou presente nas matérias-primas, conduz à hidrólise dos ésteres presentes (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e monoésteres) conduzindo à formação de ácidos graxos livres e a consequente saponificação desses, como mencionado anteriormente (MA *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 1996).

O emprego da catálise básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação catalisada por base é elevado mesmo em temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida, além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos (GARCIA, 2006).

A utilização de catalisadores homogêneos fortemente básicos (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio dissolvido em metanol ou etanol) para a produção de biodiesel na indústria podem ser nocivos para o ambiente, pois têm o inconveniente de hidrolisarem os

triglicerídeos levando à formação de sabões (Figura 3.13) e, conseqüentemente, a emulsões persistentes (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).



**Figura3.13:** Reação de saponificação.

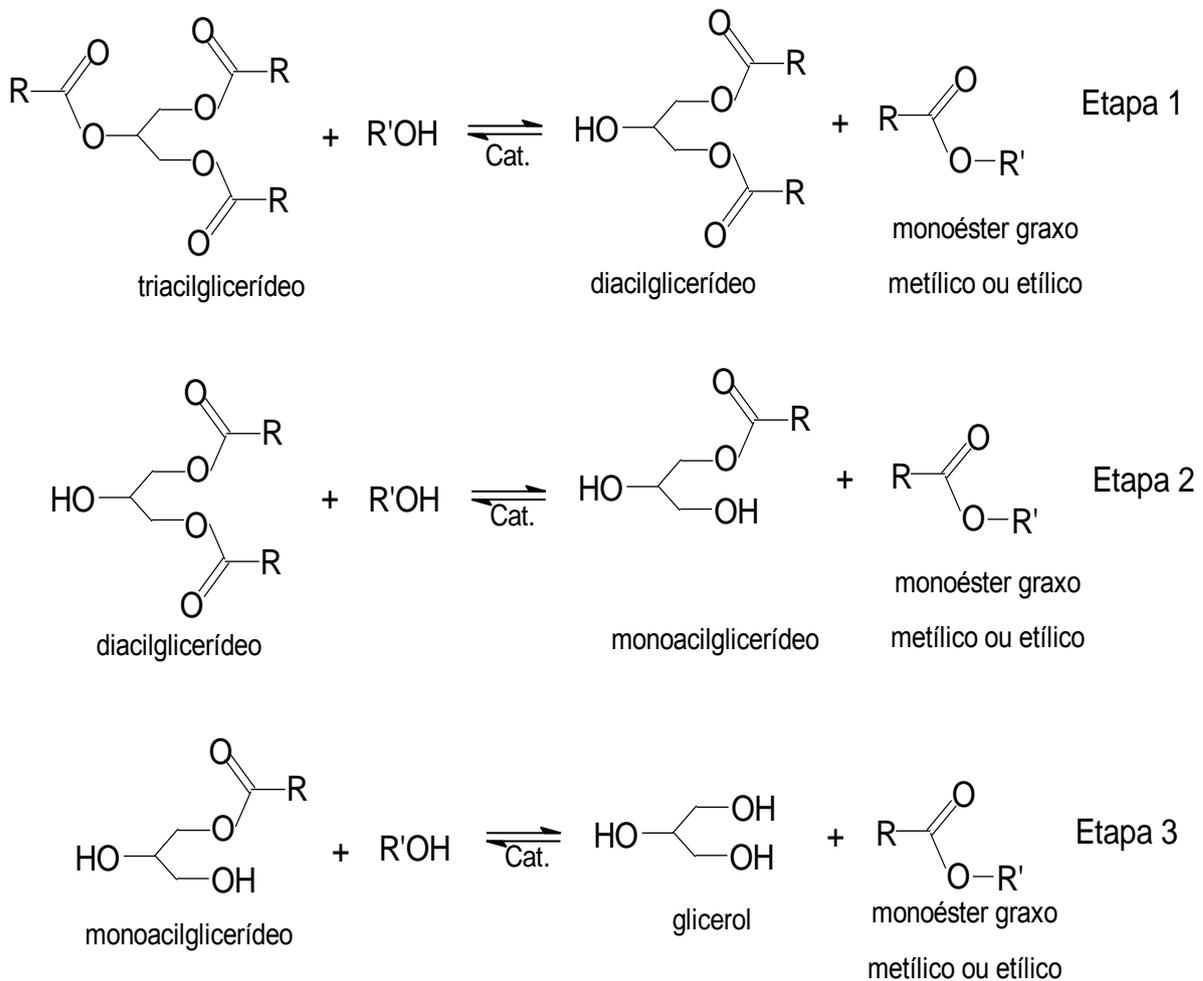
A água surge mesmo quando os reagentes são usados secos, devido à reação entre o hidróxido e o álcool. Com isso, a qualidade do biodiesel produzido é adversamente afetada pela presença do catalisador, com isso este tem de ser removido (ZHANG, et al. 2003). Contudo os procedimentos de purificação exigidos requerem etapas de separação que, para além de morosas e economicamente dispendiosas, podem levar a sérios problemas ambientais devido ao consumo de grande quantidade de água e à descarga de efluentes básicos. Este problema pode ser ultrapassado pela otimização dos parâmetros operacionais de separação.

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70 °C aproximadamente), vários parâmetros tais como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres monoalquílicos (GARCIA, 2006).

Portanto estudos para os processos de separação envolvidos na separação das fases presentes em decorrência da reação de transesterificação via catálise básica, tornam-se imprescindíveis para a purificação do biodiesel, pois com a otimização dos processos de separação temos uma produção com melhores aproveitamentos, além de uma redução nos custos de produção.

### 3.5.1. Mecanismos Reacionais de Transesterificação

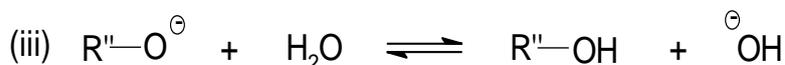
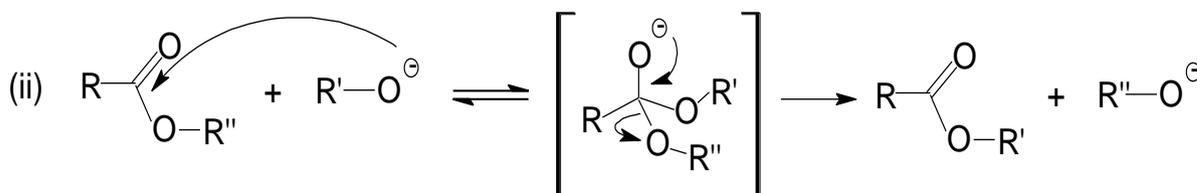
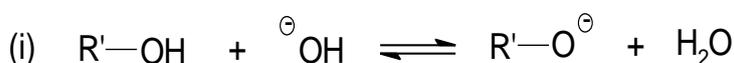
É amplamente aceito que o mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários (Figura 3.14) (FREEDMAN *et al.*,1986). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja necessário o emprego de um excesso de álcool no meio de reação para promover um aumento no rendimento em ésteres.



**Figura3.14:** Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.

O mecanismo amplamente aceito para a transesterificação de triacilglicerídeos com alcoóis em presença de bases de Brønsted é apresentado na Figura 3.15. Inicialmente é

formada a espécie ativa (alcóxido) pela reação do álcool com a base, como podemos observar na reação (i). Após, as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem gradualmente ataque nucleofílico do alcóxido produzido anteriormente, formando intermediários tetraédricos, veja reação (ii). A partir de um rearranjo destes intermediários, há a formação de um éster e outro alcóxido, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base, formado na reação (i), regenera a base de partida. Esse mecanismo ocorre sucessivamente, até que praticamente todos os tri-, di- e monoacilglicerídeos sejam transformados em ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

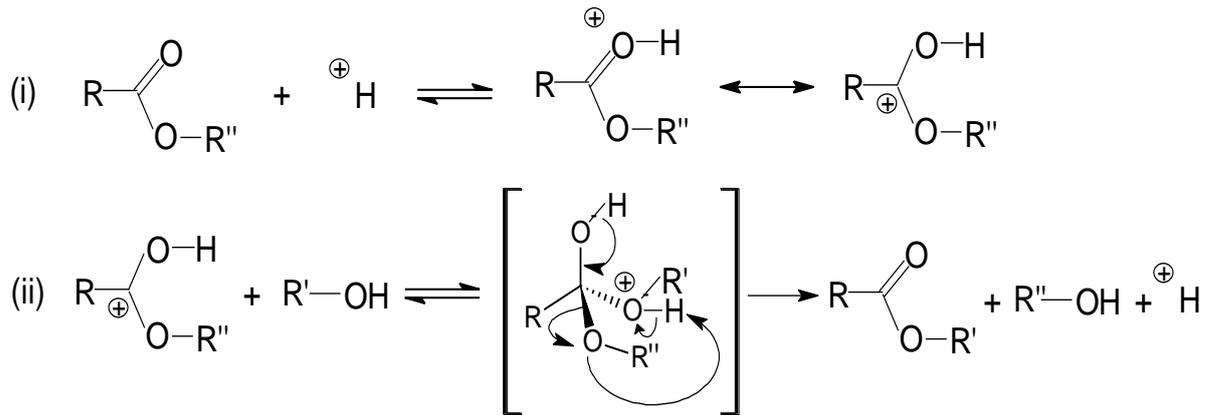


**Figura3.15:** Mecanismo aceito para a transesterificação de triglicerídeos em meio básico.

Como já dito anteriormente, transesterificações podem ser catalisadas tanto por bases quanto por ácidos, contudo, o emprego de catalisadores ácidos de Brønsted geram grandes inconvenientes durante o processo de produção de biodiesel, principalmente, à corrosão dos equipamentos industriais e às baixas taxas de conversão, quando comparadas a sistemas que empregam bases de Brønsted como catalisadores (MEHER, *et al.*, 2006).

Na Figura 3.16 é mostrado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilgliceróis com alcoóis em meio ácido (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998). Uma carbonila, por exemplo, de um triacilglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do  $H^+$ , conforme a reação (i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Então, ocorre a formação de, neste caso, um diacilglicerídeo e um éster graxo, juntamente com a regeneração da espécie  $H^+$ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e glicerol

Cabe ainda salientar que os ácidos de Brønsted são excelentes catalisadores de esterificação e uma opção no caso de matérias-primas que apresentam alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores convencionais. Inicialmente faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes em presença de ácidos de Brønsted, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em presença de catalisadores básicos de Brønsted (MENEGHETTI, *et al.*, 2013).



**Figura 3.16:** Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.

### 3.6. PROCESSO DE SEPARAÇÃO

Define-se processo como sendo um conjunto de etapas que envolvem modificações de composição química, ou que envolvem certas alterações físicas no material a ser produzido, ou processado, ou separado, ou purificado. Os processos químicos envolvem a escolha de etapas apropriadas, para formular um processo capaz de concretizar uma operação de manufatura química, ou uma separação ou purificação química (GEANKOPLIS, 2003). Em virtude de cada etapa que constitui um processo estar sujeita a variações, o engenheiro de processo deve também especificar as condições exatas de realização efetiva de cada etapa (FOUST *et al.*, 2011).

A maioria dos processos químicos exige a separação de uma fase sólida, líquida, ou gasosa, dos componentes envolvidos, ou seja, os processos químicos contém pelo menos um processo envolvendo a 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 sequência para se proceder esta etapa. Estas separações são realizadas,

frequentemente, mediante ao contato das fases envolvidas, de modo que parte dos componentes seja transferida de uma para outra. Geralmente, o problema em se estabelecer processos de separação envolve decisões interligadas, ou seja, tem-se uma hierarquia de decisões a serem tomadas, onde o desenvolvimento é fortemente dependente da identificação das técnicas e das etapas de separação (FRANÇA, 2008).

As matérias primas, as correntes intermediárias e os produtos finais são purificados, muitas vezes, por meio de um processo de separação. O conceito de processo de separação inclui as operações unitárias que envolvem a separação dos componentes graças à transferência de massa entre as fases, uma vez que, quando se colocam em contato duas fases de composições distintas, pode ocorrer a transferência de componentes de uma fase para outra, ou vice-versa. Esta é a base física das operações de transferência de massa. Se as duas fases ficam em contato durante um intervalo de tempo suficiente, acabam por atingir um estado de equilíbrio e daí por diante não existe mais a transferência líquida dos componentes entre elas. Nesta classe de processos, a escolha da operação de separação a ser aplicada depende das propriedades físicas da mistura a ser separada (McCABE *et al.*, 2005).

As operações de separação são pertinentes aos processos separativos que dependem apenas das diferenças entre as propriedades físicas e não do comportamento químico. Estes processos ou se fundamentam sobre uma diferença na composição das fases em equilíbrio ou sobre uma diferença na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura, ou seja, quando o engenheiro enfrenta dificuldades ao separar certos componentes contidos em uma mistura homogênea, utiliza as diferenças de propriedades dos constituintes da mistura, pois diante deste problema devem-se examinar as diversas propriedades químicas e físicas 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 eficiente e mais econômica. Como é natural devem-se considerar diversos outros fatores para chegar à escolha final do processo separativo. As exigências de energia, o custo e a disponibilidade dos materiais de processo e de construção, 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).

Diante destes aspectos, observa-se que as operações de separação são fundamentais para a produção do biodiesel, pois através de conhecimentos em engenharia e de conhecimentos do processo de produção se determina quais procedimentos de separação seguir durante a evolução do processo. Essa perspectiva é de grande relevância, uma vez que,

no processo de produção do biodiesel possui uma vasta aplicabilidade de rotas tecnológicas para sua produção.

### **3.6.1. Operações de Separação no Pré-Tratamento de Óleos Vegetais**

Na neutralização dos óleos com soda cáustica (NaOH), verificam-se perdas regulares de óleo causadas principalmente pela saponificação do óleo neutro pelo excesso de soda cáustica empregada no processo de forma a garantir a neutralização total do óleo, e pelo arraste de óleo neutro pelo sabão ou emulsões formados durante a neutralização. Infelizmente, as duas causas são interligadas e assim sendo entre os processos convencionais não existe nenhum processo ideal para neutralizar óleo bruto sem saponificar uma parte do seu conteúdo de óleo neutro ou arrastá-lo pelos sabões formados. Portanto, as perdas em peso de óleo na etapa de neutralização estão relacionados aos ácidos graxos livres e combinados, que saem na forma de sabão, mais o óleo neutro ocluído no sabão (GAUTO e ROSA, 2011; ROHR, 1981). Além dessa questão, temos a condição de qualidade desse óleo neutro, visto que, para fins produtivos energéticos o óleo deve estar livre de emulsões, de sabão e de água, pois estes subprodutos são prejudiciais para a realização de uma reação de transesterificação eficaz.

Com isso, processos de separação tem sido de extrema importância para o pré-tratamento de óleos vegetais, visto que, a total separação desses produtos indesejáveis gerados da reação de neutralização é fundamental para a qualidade desse óleo, principalmente, para processo de produção de biodiesel. O que nos traz a necessidade em estudos relacionados a essas operações, com intuito de melhores rendimentos nestes processos produtivos.

### **3.6.2. Operações de Separação na Purificação de Biodiesel**

As operações de separação empregadas no processo de purificação do biodiesel sofrem influência direta quanto ao tipo de catálise envolvida no processo, ou seja, o tipo de catalisador utilizado na reação de transesterificação. O catalisador determina quais operações de separação a serem aplicadas no processo de purificação do biodiesel.

Este componente é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, podendo acelerar ou retardar a formação de um produto particular por meio de uma diferente rota molecular, porém sai inalterado do processo (FOGLER, 2009). O desenvolvimento e o uso de catalisadores constituem a maior parte da busca constante por novas maneiras de aumentar o

rendimento do produto e a seletividade de reações químicas. Uma vez que um catalisador torna possível obter um produto final por uma rota diferente com uma menor barreira de energia, ele pode afetar tanto o rendimento como a seletividade.

O método mais simples utilizado na produção de biodiesel é com o uso de reatores tanques, com agitação, operando em batelada. Os catalisadores mais utilizados neste processo são os hidróxidos de sódio ou de potássio, as temperaturas de operação podem variar de 25 a 85 °C. Álcool e triglicerídeos são carregados nos reatores em razões molares que variam de 4:1 a 20:1, os reatores são comumente selados e equipados com condensadores de refluxo, que permitem que o álcool evaporado retorne ao sistema. O sistema permanece sob agitação durante o tempo requerido para a reação. Terminada a reação, a agitação é interrompida e a mistura é bombeada para um decantador ou para uma centrífuga. Os tempos de reação variam de 20 minutos a 1 hora. O álcool residual é comumente evaporado anteriormente às etapas de purificação que consistem basicamente na lavagem dos ésteres obtidos com água, neutralização do catalisador e estocagem (GERPEN *et al.*, 2004).

Quando a transesterificação de óleos ou gorduras é promovida por hidróxidos pode ocorrer à saponificação dos triglicerídeos e/ou a neutralização dos ácidos graxos livres, produzindo sabões e levando a uma diminuição no rendimento em ésteres monoalquílicos (VICENTE *et al.*, 2004).

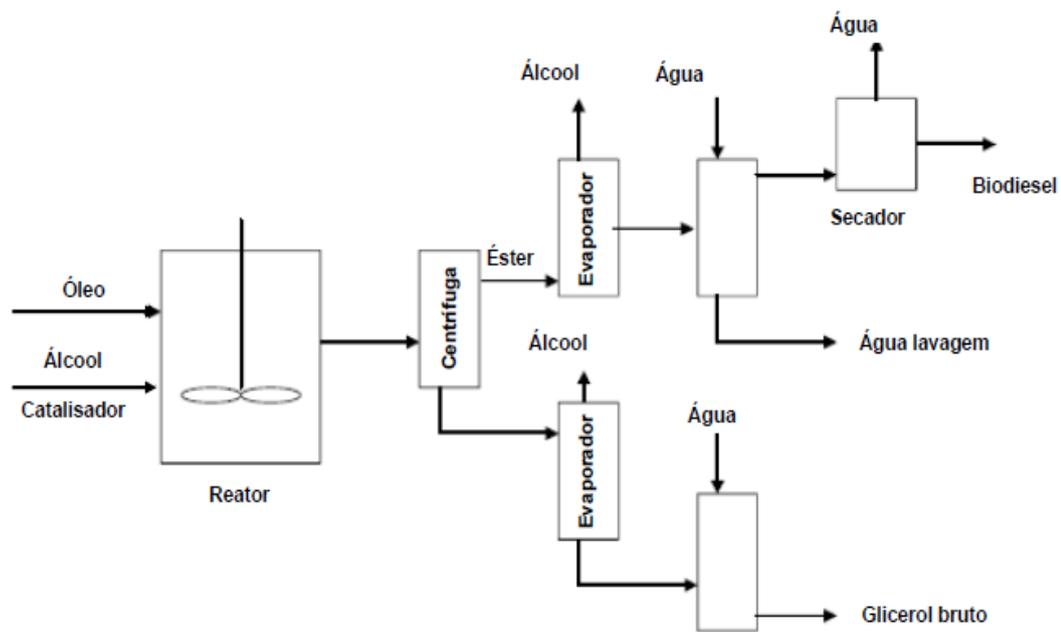
A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica em problemas na separação do glicerol do meio reacional. A razão molar álcool / óleo vegetal não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo, mas é um dos principais fatores que influenciam a extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol (GARCIA, 2006).

Devido a sua polaridade, os sabões solubilizam-se na glicerina durante a etapa de separação e ainda aumentam a solubilidade dos ésteres no glicerol. Isso também colabora para a diminuição do rendimento da produção do biodiesel. Vicente *et al.* (2004) mostraram que a produção de sabões é maior empregando hidróxido de sódio como catalisador em vez de hidróxido de potássio, e a dissolução dos ésteres no glicerol, por sua vez, também é maior. Embora haja resultados controversos quanto ao rendimento da reação de transesterificação, na qual o uso de hidróxidos de sódio gerou resultados melhores, não há justificativas que permitam privilegiar o uso de hidróxido de potássio ou de sódio como catalisador (KUCEK, 2004).

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. A Decantação e a Lavagem são as técnicas mais utilizadas na purificação de biodiesel proveniente de óleos vegetais. O conhecimento do equilíbrio de fases do sistema ajuda a identificar uma sequência na separação dos componentes, auxiliando no processo de separação. Além disso, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido são necessários à modelagem termodinâmica do sistema, que possibilita realizar a otimização e a simulação dos processos de separação (FRANÇA, 2008). Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. 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).

O principal propósito da lavagem dos ésteres monoalquílicos é a remoção de sabões que podem ser formados durante a reação de transesterificação. Além disso, a água proporciona um meio para adição de ácidos para neutralizar o catalisador remanescente e um meio para remoção dos sais precipitados com o processo. O uso de água morna evita a precipitação de ésteres de ácidos graxos saturados e também retarda a formação de emulsões com o uso agitações brandas. A Figura 3.17 apresenta um diagrama de processo para um típico sistema em batelada (PAIVA, 2010).

O uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina (SUPPES *et al.*, 2004).



**Figura 3.17:** Esquema da produção de biodiesel em batelada. (PAIVA, 2010)

### 3.7. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Diante dos aspectos relatados, a seguir serão abordados alguns processos de separação envolvidos no pré-tratamento de óleos vegetais e no processo de purificação do biodiesel. Os processos a serem apresentados são: a Filtração, Decantação, Lavagem, Evaporação, Centrifugação e Desidratação.

#### 3.7.1. Filtração

A filtração é a remoção de partículas sólidas de um fluido através do seu escoamento por um meio filtrante (McCABE *et al.*, 2005), essa operação de separação está incluída nas aplicações da mecânica do escoamento de fluidos através de sólidos particulados. A filtração é uma das aplicações mais comuns do escoamento de fluidos através de leitos compactos. A operação industrial é exatamente análoga às filtrações efetuadas em escala laboratorial, usando-se um papel de filtro e funil. Em todos os casos, a separação se realiza pela passagem forçada do fluido através de uma membrana porosa. As partículas sólidas ficam retidas nos poros da membrana e acumulam-se, formando uma camada sobre a esta membrana. O fluido

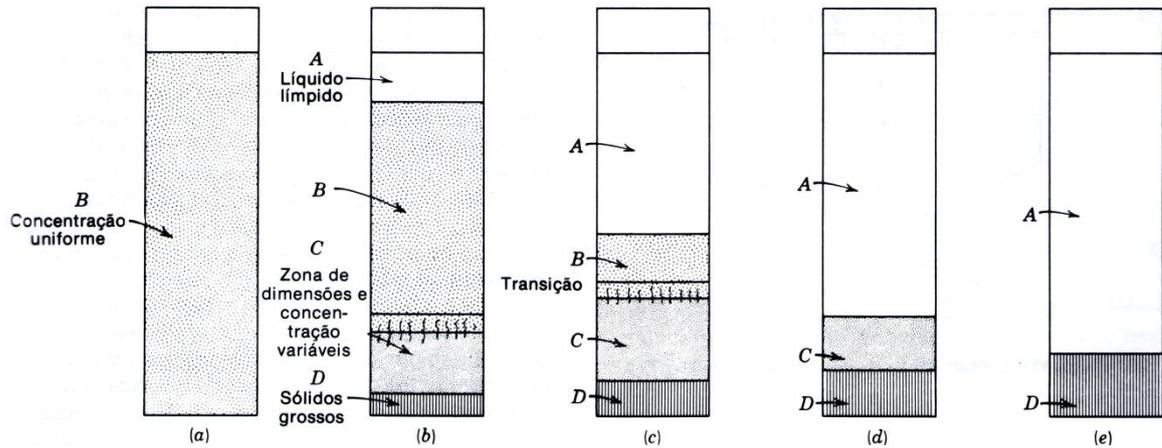
que pode ser ou um gás ou um líquido, passa pelo leito de sólidos e através da membrana retentora (FOUST *et al.*, 2011).

A filtração industrial difere da filtração de laboratório somente no volume de material operado e na necessidade e na necessidade de ser efetuada a baixo custo. Assim, para se ter uma produção razoável, com um filtro de dimensões moderadas, deve-se aumentar a queda de pressão, ou deve-se diminuir a resistência ao escoamento, para aumentar a vazão. A maioria do equipamento industrial opera mediante a diminuição da resistência ao escoamento, fazendo com que a área filtrante seja tão grande quanto possível, sem que as dimensões globais do filtro aumentem proporcionalmente. A escolha do equipamento filtrante depende em grande parte da economia do processo, mas as vantagens econômicas serão variáveis de acordo com: (i) viscosidade, densidade e reatividade química do fluido; (ii) dimensões da partícula sólida, distribuição granulométrica, forma da partícula, tendência a floculação e deformidade; (iii) concentração da suspensão de alimentação; (iv) quantidade de material que deve ser operado; (v) valores absolutos e relativos dos produtos líquido e sólido; (vi) grau de separação que deseja efetuar (FOUST *et al.*, 2011; McCABE *et al.*, 2005).

Com isso, essa operação permite a separação dos produtos indesejáveis gerados durante a reação de neutralização, pois estes componentes são particulados presentes na mistura proveniente dessa reação, obtendo assim um óleo de qualidade para posterior efetivação da reação de transesterificação.

### **3.7.2. Decantação**

A separação de uma suspensão diluída pela sedimentação gravitacional, até se ter um fluido límpido e uma lama com maior teor de sólidos ou a separação de fluidos de mesmo estado físico, mas com densidades relativamente diferentes, é denominada decantação ou sedimentação. O mecanismo de decantação pode ser descrito da melhor forma, através da observação dos efeitos que ocorrem num ensaio de sedimentação de acordo com a Figura 3.18 (FOUST *et al.*, 2011).



**Figura 3.18:** Mecanismo de Decantação.  
(FOUST *et al.*, 2011)

A figura acima mostra uma solução preparada de modo a ter a concentração uniforme; a fase mais densa começa a decantar e, por hipótese, aproximam-se rapidamente das respectivas velocidades terminais, em condições de decantação obstadas. Estabelecem-se zonas de concentração diferentes à medida que a decantação continua, as alturas de cada zona variam conforme a diferença de densidade apresentada nos constituintes da mistura. Observa-se que A e D aumentam a expensas de B e finalmente chega-se a um ponto em que B e C desaparecem, e em D tem-se o fluido de maior densidade; este é conhecido como ponto de decantação crítico. O processo de decantação, daí por diante, consiste na remoção dos constituintes sedimentados para a separação total das fases envolvidas (FOUST *et al.*, 2011; McCABE *et al.*, 2005).

Assim, o processo de decantação é indicado tanto para a separação da borra de neutralização no pré-tratamento de óleos vegetais quanto para a separação da glicerina da fase éster provenientes da reação de transesterificação, além de também ser aplicado na separação do solvente de extração nos processos de extração líquido-líquido e sólido-líquido, pois temos fluidos com densidades distintas.

### 3.7.3. Lavagem

Uma mistura líquida pode, às vezes, ser separada pelo contato com um segundo solvente líquido. Os componentes da mistura são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso, ideal o componente a ser extraído é solúvel no solvente, e os outros componentes são insolúveis. Então o soluto é o único componente transferido da mistura inicial para a fase

do solvente. A mistura inicial torna-se o refinado à medida que dela se extrai o soluto logo a fase solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe o soluto. Na prática, todos os componentes são, possivelmente, solúveis num certo grau uns nos outros e a separação só é viável quando as solubilidades são suficientemente diferentes. Em qualquer caso, o componente não extraído (inerte) deve ser suficientemente insolúvel para se formarem duas fases que possam ser extraídas. O processo de lavagem também pode ser denominado extração por solvente, ou seja, a separação de um componente de uma solução homogênea se faz pela adição de outro constituinte, insolúvel, o solvente, no qual o componente desejado da solução, o soluto, é preferencialmente solúvel; neste solvente o soluto difunde-se com uma velocidade característica até que sejam atingidas as concentrações de equilíbrio em cada uma das fases. (FOUST *et al.*, 2011).

Segundo Barnicki e Fair (1990) a lavagem torna-se favorável frente a outro processo de separação, 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.

Esse processo pode ser aplicado para separação da borra proveniente da reação de neutralização de óleos vegetais e para a separação da glicerina remanescente na fase éster, pois mesmo após o processo de decantação desses materiais, estes, ainda podem estar presentes em seus componentes respectivos de menor densidade. Devido às razões discutidas no item 3.6.1 e 3.6.2.

### **3.7.4. Evaporação**

Numa operação de evaporação concentra-se uma solução pela vaporização do solvente na ebulição. Usualmente o produto desejado é a solução concentrada, mas ocasionalmente o solvente evaporado é o produto primário. Em primeiro lugar há a transferência de calor do meio calefator para a solução. A transferência ocorre, usualmente, através de uma superfície sólida, mas pode ser uma transferência direta entre gases de combustão e a solução evaporante. Em segundo lugar, há uma transferência simultânea de calor e massa do líquido para a fase vapor. Neste processo de transferência, aplicam-se todas as equações de velocidade, de balanços e de equilíbrio utilizadas no processo de destilação clássica. O processo de evaporação é realmente equivalente a uma operação a um só estágio. Os componentes, porém, separam-se com tamanha nitidez que as composições de equilíbrio são

frequentemente esquecidas. Nas aplicações em que a fase vapor é o produto valioso, este equilíbrio pode ser importante (FOUST *et al.*, 2011).

A evaporação é a operação em que se concentra uma solução pela ebulição do solvente. Nos casos, normais, suspende-se o processo concentrante antes de o soluto principiar a precipitar-se da solução. Na sua forma básica, portanto, um evaporador é constituído de uma fonte de calor que pode ser uma chapa aquecedora, capaz de levar a solução à fervura, e de um trocador de calor que pode ser um condensador, para separar a fase vapor do líquido em ebulição (McCABE; *et al.*, 2005).

Como na reação de transesterificação em meio etanólico, necessita-se de uma razão molar em excesso de etanol, o processo de evaporação encontra-se como uma opção de grande relevância na separação do etanol não reagido, visto que, este componente dificulta a separação do sistema biodiesel/glicerina.

### **3.7.5. Centrifugação**

O processo de centrifugação obedece ao mesmo princípio físico de decantação, mas utiliza-se o campo centrífugo, no lugar do campo gravitacional, para provocar a separação dos componentes de um sistema sólido-líquido ou líquido-líquido. O campo centrífugo provoca a “queda” da fase mais pesada através da fase mais leve, na direção radial afastando-se do eixo de rotação. (FOUST *et al.*, 2011).

O uso da força centrífuga aumenta muitas vezes a força que atua sobre o centro de gravidade das partículas, facilitando a separação e diminuindo o tempo de residência no equipamento. 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. É notório que o princípio do funcionamento das centrífugas baseia-se na relação da força centrípeta com suas grandezas (massa, velocidade tangencial, velocidade angular e o raio da trajetória associado à partícula no movimento circular considerado). Os fluidos e os sólidos podem exercer uma força muito elevada contra a parede do recipiente, esse fato limita o diâmetro das centrífugas (McCABE *et al.*, 2005).

A partir desses princípios nota-se a possível aplicação do processo de centrifugação tanto no pré-tratamento de óleos vegetais, como no processo de separação da glicerina. Este

processo também é aplicável na separação do solvente de extração no processo de lavagem, executando uma operação eficaz na separação dos componentes envolvidos.

### **3.7.6. Desidratação**

A desidratação é um processo que consiste na eliminação de água de um produto por evaporação, com transferência de calor e massa. É necessário fornecimento de calor para evaporar a umidade do produto e um meio de transporte para remover o vapor de água formado na mistura a ser desidratada. O processo de desidratação pode envolver três meios de transferência de calor: convecção, condução e radiação (McCABE *et al.*, 2005).

Durante o processo de desidratação, a umidade migra do interior para a superfície do produto, de onde se evapora para o ambiente ou para a recuperação dessa água. Alguns produtos podem ser desidratados por processos baseados na vaporização, sublimação, remoção de água por solventes ou na adição de agentes osmóticos (GEANKOPLIS, 2003).

## **3.8. MÉTODOS DE ANÁLISE**

Os métodos de análises envolvidos nas etapas de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais in natura demonstram propriedades físicas e químicas tanto para óleo como para o biodiesel. Estes métodos são de extrema importância para determinação de parâmetros relevantes na síntese desse biocombustível como: a escolha e caracterização da matéria-prima; as proporções de reagentes nas etapas reacionais; e a caracterização do biodiesel obtido. Os métodos de análises para fins de caracterização de materiais são conhecidos como controle de qualidade, neste caso temos métodos especificados para o controle de qualidade de óleos vegetais e para o controle de qualidade do biodiesel.

### **3.8.1. Controle de Qualidade para Óleos Vegetais**

As análises clássicas, como ponto de fusão, viscosidade cinemática, densidade, teor de umidade, índice de peróxidos, índice de acidez, índice de saponificação e índice de refração, são comumente utilizadas no controle de qualidade de óleos vegetais. Porém, esses métodos não fornecem com clareza informações sobre alterações moleculares produzidas no processo. Além disso, qualquer variação no procedimento pode resultar em grande variação nos

resultados. Isso porque são métodos pouco sensíveis, de baixa confiabilidade e seletividade, com grande dependência da eficiência do analista. Entretanto o desenvolvimento de técnicas que permitam a elucidação qualitativa e quantitativa de espécies químicas, a exemplo da Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução, acoplado a espectrômetro de massa (CGAR-MS), possibilitou o crescimento do estudo de óleos vegetais, desvendando sua composição completa em ácidos graxos, em tempo relativamente curto (MELO, 2010).

### *3.8.1.1. Ponto de Fusão*

O ponto de fusão das moléculas lipídicas é uma propriedade físico-química que está diretamente ligada ao tamanho das cadeias, ao grau de saturação e orientação molecular das insaturações dos ácidos graxos presente nos óleos ou gorduras. Esta propriedade é importante para diferenciar os óleos das gorduras, que se encontra líquido à temperatura ambiente e o outro sólido, respectivamente. O ponto de fusão sofre considerável queda quando há um aumento de insaturações, mudança na conformação destas ou uma diminuição no tamanho da cadeia carbônica devido à diminuição das interações intermoleculares das forças de Van Der Waals (MORETTO e FETT, 1998).

Esta variação está também diretamente relacionada à interação intermolecular e intramolecular, essencialmente das forças de Van der Waals, existentes entre as cadeias carbônicas alifáticas. A variação da temperatura de fusão depende do tamanho da cadeia carbônica, do número de insaturações e das conformações, cis ou trans, nas duplas ligações. O aumento da cadeia permite uma maior agregação (empacotamento) das moléculas levando há um aumento na temperatura de fusão. Já as insaturações, diminuem o ponto de fusão, consideravelmente, à medida que aumenta o número de insaturações por não possuírem formas livres para movimentação como as saturadas, diminuindo, assim, as interações das forças de Van Der Waals. A conformação é outro ponto relacionado com a variação do ponto de fusão, quanto mais duplas ligações na conformação cis, menor será a intensidade da interação intermolecular, logo, mais baixo o ponto de fusão (IHA, 2010).

### 3.8.1.2. Viscosidade Cinemática

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (GABAS *et al.*, 2012). Esta propriedade é variável nos óleos vegetais e dependente, do grau de insaturação e tamanho das cadeias graxas que os compõem. Podendo também ser influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações (MELO, 2010).

Quando comparados, os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível em estado de menor energia, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica, para cada dupla ligação presentes. Essas insaturações na molécula tornam as interações moleculares menos eficientes (desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor (CURI *et al.*, 2002).

O aumento no tamanho das cadeias graxas favorece o aumento da área superficial, traduzindo-se em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas. Devido à presença de insaturações pode ocorrer isomeria na configuração cis ou trans da cadeia graxa. A ocorrência da configuração trans promove um incremento na linearidade da cadeia carbônica, o que pode favorecer interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos se assemelhem ao seu correspondente saturado, apresentando maior viscosidade (CHRISTIE, 1989).

A determinação da viscosidade nos óleos vegetais é importante e pode limitar a escolha da matéria-prima que dará origem ao biodiesel. A viscosidade nos óleos pode favorecer as propriedades de lubrificidade do biocombustível, entretanto, valor elevado para este parâmetro pode gerar um produto fora das especificações, mesmo quando estes são submetidos à reação de transesterificação. Tais características tendem a comprometer o fluxo e atomização do biodiesel. Para amenizar este problema são utilizadas etapas de tratamento prévio desses óleos, como o processo de refino (MELO, 2010).

### 3.8.1.3. Densidade

A densidade absoluta ou massa específica de uma substância a uma dada temperatura T é a massa de 1 cm<sup>3</sup> da substância expressada em gramas. Esta cifra é igual ao peso específico, ou em geral, é a relação entre a massa específica e o volume da amostra (BERL,

D'ANS, 1957). A densidade, assim como a viscosidade e o ponto de fusão, é uma grandeza que esta relacionada com as interações intermoleculares, decorrentes do tamanho da cadeia carbônica e o número e conformação de insaturações. A variação é pequena, mas assim como a viscosidade e o ponto de fusão, a densidade cresce com o aumento do número de carbono na cadeia e decresce com o aumento do número de insaturações do tipo *cis* e diminui com as de conformação *trans* (MORETTO e FETT, 1998).

### 3.8.1.4. Teor de umidade

A análise de teor de água em óleos vegetais é um indicador importante para a realização da reação de transesterificação, uma vez que, essa água se em grandes porções, podem acarretar em reações de saponificação devido à hidrólise alcalina de óleos, visto que, a transesterificação ocorre em um meio favorável para essas reações (KNOTHE *et al.*, 2006).

### 3.8.1.5. Índice de Peróxidos

O índice ou teor de peróxidos é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura. A sua presença é indício de deterioração, que poderá ser verificada com a mudança do sabor e do odor característicos dos óleos (REDA, 2004). No entanto, um nível baixo de peróxidos na amostra não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo, pelo contrário, ser sinônimo de alteração pronunciada (SILVA *et al.*, 1999).

A determinação do índice de peróxidos ocorre pela adição de solução de iodeto de potássio saturada à amostra. Os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo  $I_2$ . O excesso de  $I_2$  não reage e fica em solução. Ao adicionar o amido, como indicador, este em presença de  $I_2$  ficará azul. Ao titular-se a solução com tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrionato de sódio e o iodo é reduzido a  $I^-$ , causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra (BACCAN *et al.*, 2003).

Ao efetuar esta determinação deve ser levado em consideração que: a) o iodo liberado pode fixar-se às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, dando um valor menor para o índice de peróxido; b) o oxigênio presente no meio pode levar à liberação de iodo e dar origem a um valor errôneo de índice de peróxido por excesso, sendo, portanto, aconselhável efetuar a desaeração prévia do meio, bem como evitar a agitação no decurso da reação; c) a

determinação do ponto final da titulação é difícil quando o nível de peróxido é baixo (0,06 - 20,00 meq /Kg), mesmo tendo o amido como indicador (BERSET e CUVELIER, 1996). Devido à dificuldade na visualização do ponto final de titulação, a determinação deste índice limita-se aos estágios iniciais de oxidação por causa de sua natureza transitória (GRAY, 1978).

### *3.8.1.6. Índice de Acidez*

O índice de acidez revela o estado de conservação de óleos e gorduras e pode ser definido como o nº de miligramas de hidróxido de potássio ou de sódio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 1,0 g da amostra (IAL, 2008). A hidrólise parcial dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (MORETTO e FETT, 1998). Entretanto, tal característica não pode ser considerada uma constante dos óleos vegetais, podendo variar conforme o grau de maturação e condições de armazenamento das sementes ou frutos usados para extração da matéria graxa, a temperatura e tempo do processo de extração e das condições de armazenagem do óleo (MELO, 2010).

Esta é uma análise que orienta na escolha de matérias primas adequadas para serem empregadas na produção de biodiesel, pois se o índice acidez for elevado, indicando acentuada presença de ácidos graxos livres, tal matéria prima não pode ser utilizada em uma transesterificação via catálise básica, pois esta característica favorece a formação de sais de ácidos carboxílicos na reação.

### *3.8.1.7. Índice de Saponificação*

Índice de saponificação é o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar um grama de gordura, ou seja, é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. O índice de saponificação não deve ser usado para identificar o óleo, pois, muitos óleos possuem índices muito semelhantes (BERL e D'ANS, 1957).

### 3.8.1.8. Índice de Refração

O índice de refração é a relação constante entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração de um raio de luz monocromática que atravessa uma substância (CALVET, 1951). A determinação do índice de refração é um importante auxiliar na análise de pureza das substâncias, assim como a determinação de sua concentração, embora os dados de refração não sejam suficientes para corrigir a identidade ou pureza das mesmas (BERL, D'ANS, 1957).

O índice de refração dos óleos minerais oscila entre 1,475 e 1,53, de acordo sua origem, peso específico e viscosidade e, por conseguinte, é superior ao da maioria dos óleos graxos (com exceção dos óleos fortemente insaturados) e inferior aos dos óleos resinosos (1,53-1,55). O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está intimamente relacionado com o seu grau de saturação, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Sua determinação permite, portanto, reconhecer a presença de óleos estranhos, assim como diferenciá-los entre si (BERL, D'ANS, 1957).

### 3.8.1.9. Análise Cromatográfica

De modo a viabilizar a análise cromatográfica de óleos vegetais, estes comumente passam por um processo de esterificação, onde os ácidos graxos são convertidos em compostos mais voláteis, como ésteres metílicos ou etílicos destes ácidos graxos (MILINSK, 2007), favorecendo o processo de eluição da amostra. O processo de esterificação é necessário para evitar reações entre os ácidos graxos presentes nos óleos e a fase estacionária das colunas capilares utilizadas nas análises de CGAR. (MELO, 2010)

Vários métodos têm sido desenvolvidos para analisar amostras obtidas pela transesterificação de óleos vegetais. Entre estes se destacam a cromatografia em camada delgada (TLC), cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H NMR) e espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). Cada método tem vantagens e desvantagens, assim o mais apropriado deles pode ser diferente dependendo do meio e da necessidade do usuário. Obviamente, as análises qualitativas, custo

e duração, incluindo o possível tratamento da amostra, são aspectos muito importantes a levar em consideração para fazer a seleção final. (MOTA, 2009)

Arzamendi et al. (2006) trata do desenvolvimento e aplicação de um método analítico baseado em cromatografia de exclusão de tamanho (Size exclusion chromatography – SEC) a fim de determinar simultaneamente as quantidades totais de substâncias químicas envolvidas na reação entre óleos vegetais e metanol em amostras coletadas diretamente do reator. Este método é de grande interesse para monitorar as reações de transesterificação, além disso pode ser observado que para satisfazer as exigências dos padrões do biodiesel tal como o Padrão Europeu EN 14214, a quantificação de todos os compostos individuais não é necessário, mas sim a quantificação da classe dos compostos (Ex.: triacilgliceróis, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerol total, etc.).

### **3.8.2. Controle de Qualidade para o Biodiesel**

Para que o biodiesel seja aceito no mercado é imprescindível que esteja em conformidade com determinadas especificações. Essas propriedades são definidas pela Resolução ANP N° 7. Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO *et al.*, 2009).

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 atribuídos para a especificação do biodiesel – definidos pela composição química e pureza dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos. Na Tabela 3.6 estão indicados os parâmetros que compõem a especificação para o biodiesel (GARCIA, 2006).

**Tabela 3.6:** Especificações do biodiesel segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-----	LII	-----	-----	
Massa específica 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	ENISO3675/ ENISO12185
Viscosidade Cinemática 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO3104
Águas e Sedimentos, Máx	% vol.	0,050	-----	2709	-----
Ponto de fulgor, mín	°C	100	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342		EN 14103
Índice de Acidez, Máx	mgKOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, Máx	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105/EN 14106
Glicerol total, Máx	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, Di e Triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Estabilidade a oxidação a 110°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

(RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008).

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 (Tabela 3.7) (GARCIA, 2006).

**Tabela 3.7:** Parâmetros gerais que compõem a especificação para o biodiesel.

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES		PROPRIEDADES DEPENDENTES	
	Típicas do óleo diesel	Criadas para o biodiesel	Do Processo de Produção	Da Matéria Prima
Ponto de Fulgor, mín.	<b>X</b>			
Água e Sedimentos, máx	<b>X</b>		<b>X</b>	
Viscosidade a 40°C	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>
Corrosividade ao cobre	<b>X</b>			
Resíduo Carbono, máx	<b>X</b>		<b>X</b>	
Índice de Acidez, máx	<b>X</b>		<b>X</b>	
Glicerina Livre, máx		<b>X</b>	<b>X</b>	
Glicerina Total, máx		<b>X</b>	<b>X</b>	
Aspecto	<b>X</b>		<b>X</b>	
Massa Específica a 20°C	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>
Monoglicerídeo, máx		<b>X</b>	<b>X</b>	
Diglicerídeo, máx		<b>X</b>	<b>X</b>	
Triglicerídeo, máx		<b>X</b>	<b>X</b>	
Estabilidade Oxidativa 110°C		<b>X</b>		<b>X</b>
Teor de éster		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Adaptado (GARCIA, 2006)

### 3.8.2.1. Ponto de Fulgor

O Ponto de fulgor é a temperatura na qual o combustível entra em ignição quando exposto a uma chama ou faísca. É determinante para a classificação quanto à inflamabilidade de um material. O ponto de fulgor típico dos ésteres graxos é superior a 200°C, temperatura esta que permite classificá-los como não inflamáveis (MEHER *et al.*, 2006).

A presença de álcool diminui o ponto de fulgor do biodiesel. O excesso de álcool utilizado na síntese do biodiesel é removido durante a etapa de purificação do produto, porém é possível que esse não seja eliminado por completo. Este comportamento torna o ponto de fulgor um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável e apresenta elevada toxidez (GERPEN *et al.*, 2004).

### 3.8.2.2. Água e Sedimentos

A presença de água e de sedimentos em níveis superiores àqueles prefixados é altamente prejudicial ao biodiesel, pois acelera sua deterioração e prejudica sua combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível (GERPEN *et al.*, 2004).

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (LÔBO *et al.*, 2009).

### 3.8.2.3. Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática do biodiesel aumenta com o aumento da cadeia carbônica e é inversamente proporcional ao número de insaturações nela presentes. Para um mesmo composto insaturado a viscosidade apresenta uma maior dependência da configuração da dupla ligação (cis ou trans) do que da posição das mesmas (KNOTHE e STEIDLEY, 2005). Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40°C. Os valores de viscosidade dentro da faixa de controle conduzem a uma melhor penetração e dispersão do combustível, lubrificação adequada do sistema de injeção e redução de desgaste do bico injetor e do pistão. As outras vantagens alcançadas são a redução na emissão de fumaça e de materiais particulados e um melhor desempenho no consumo de combustível (LÔBO *et al.*, 2009).

Assim como os ácidos graxos livres e hidroxilas implicam em um aumento acentuado na viscosidade. Por exemplo, para o ácido oléico a viscosidade é igual a 19,91 mm<sup>2</sup>/s enquanto que para o ácido ricinoléico o valor atinge 142,21 mm<sup>2</sup>/s. Já para o oleato de metila e para o ricinoleato de metila as viscosidades são iguais a 4,51 e 15,44 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

#### 3.8.2.4. Corrosividade ao Cobre

O ensaio de corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos ou de compostos de enxofre. A necessidade deste parâmetro tem sido discutida, visto que já existe um método para determinação de acidez e no biodiesel o teor de enxofre é muito baixo (LÔBO *et al.*, 2009).

#### 3.8.2.5. Resíduo Carbono

A porcentagem de resíduo de carbono correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo combustível na câmara de combustão. Valores altos de resíduo de carbono podem levar à formação de uma quantidade excessiva de resíduo na câmara de combustão e causar contaminação de óleo lubrificante por fuligem (GERPEN; *et al.*, 2004). A causa mais comum de carbono residual excessivo no biodiesel é um nível elevado de glicerina total uma vez que esses contaminantes apresentam combustão incompleta e conseqüentemente geram depósito de carbono no motor. Os ácidos graxos livres, sabões e polímeros também resultarão em excesso de carbono residual. (MEHER *et al.*, 2006).

#### 3.8.2.6. Índice de Acidez

O índice de acidez, a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) ou de sódio (NaOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra. É a medida direta da quantidade de ácido graxo livre presente no B100 ou de ácido utilizado como catalisador. O valor de acidez pode aumentar como o tempo e estocagem pelo contato do biodiesel com água (GARCIA, 2006; LÔBO *et al.*, 2009).

Um aumento da acidez do biodiesel pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor, também mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos e está relacionado à qualidade do processo. Em sistemas de injeção que trabalham com temperaturas mais elevadas, pode ocorrer degradação mais rápida do biodiesel, aumentando o nível de acidez e acarretando problemas nos filtros (KRAUSE, 2008).

### 3.8.2.7. Glicerina Livre e Total

A glicerina é um co-produto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO *et al.*, 2009).

A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas. A presença de sabões residuais pode interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões (LÔBO *et al.*, 2009).

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria-prima (MITTELBAACH, 1996). Dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores (BOWMAN *et al.*, 2006). A soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada como glicerina total.

Atualmente a cromatografia a gás em altas temperaturas (*High temperature gas chromatography – HTGC*) é a técnica cromatográfica mais amplamente utilizada para análise de glicerina livre e total em biodiesel (LÔBO *et al.*, 2009).

Métodos analíticos não cromatográficos também foram propostos para análise de glicerina livre e total. Uma estratégia empregada é a oxidação da glicerina livre com ácido periódico, resultando em ácido fórmico e aldeído fórmico. A concentração de glicerina livre é calculada com base no resultado da titulação do ácido fórmico, obedecendo à estequiometria da reação de oxidação. Segundo Mittelbach (1996) este método não possui sensibilidade suficiente para quantificação da glicerina livre em biodiesel.

A glicerina total pode ser quantificada por iodometria segundo a ANP. Neste caso, uma amostra do biodiesel é previamente saponificada para liberação de toda a glicerina que se encontrava na forma de glicerídeos, em seguida, o meio é acidificado para neutralização completa dos sabões. A glicerina extraída na fase aquosa é, então, oxidada com excesso de ácido periódico. O ácido periódico remanescente é, então, titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. (LÔBO *et al.*, 2009).

A oxidação da glicerina com ácido periódico oferece também a possibilidade de quantificação por espectrofotometria, reagindo-se o aldeído formado com uma determinada substância, de forma a se obter um composto que absorva energia eletromagnética na região do visível. O ácido cromotrópico pode então ser empregado para este fim, fazendo-o reagir com o aldeído gerado, em meio de ácido sulfúrico concentrado e sob aquecimento, dando origem a um complexo que absorve em 580 nm (STURGEON; *et al.*, 1979). Em 1996, Lozano e colaboradores fizeram uso do ácido cromotrópico para quantificação da glicerina livre em biodiesel. O limite de detecção alcançado foi de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ , utilizando-se quantificação via HPLC, com detecção amperométrica pulsada.

Os métodos espectrofotométricos de quantificação da glicerina livre ou total em biodiesel, baseados na oxidação da glicerina e quantificação indireta através do formaldeído gerado, foram propostos como alternativa aos métodos cromatográficos, por serem muito mais rápidos na etapa de quantificação e apresentarem custos mais baixos que os métodos cromatográficos. No entanto, os métodos espectrofotométricos apresentados são muito mais laboriosos na etapa de preparação da amostra, que pode consistir de uma fase de transesterificação ou saponificação para liberar a glicerina combinada (no caso da determinação da glicerina total), uma fase de extração da glicerina e, por fim, a oxidação com ácido periódico (LÔBO *et al.*, 2009).

### 3.8.2.8. Massa Específica ou Densidade

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (BERL, D'ANS, 1957).

Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior densidade. Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a resolução brasileira, como para a norma europeia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma europeia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg. m<sup>-3</sup>.

A resolução brasileira estabelece ainda que o biodiesel produzido tem um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Passado este prazo, deve ser realizada uma nova análise da massa específica a 20 °C, onde, havendo diferença inferior a 3,0 kg/m<sup>3</sup> em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverão ser reavaliados todos os parâmetros de qualidade da resolução (LÔBO *et al.*, 2009).

Os motores são projetados para funcionarem com combustíveis em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar combustível adequada, aumentando, assim, a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (URIESTE, 2004).

### 3.8.2.9. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, (MEHER *et al.*, 2006) como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica (BOUAID *et al.*, 2007). A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação (ex.: tocoferóis), no entanto, estes podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica (FERRARI *et al.*, 2005).

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo (LEUNG *et al.*, 2006; MA e HANNA, 1999). A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão. A viscosidade, o índice de peróxido e, principalmente, o período da indução de Rancimat são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (LÔBO *et al.*, 2009).

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14214 e na RANP 07/08, para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 h. Neste método, uma amostra do alquiléster (biodiesel) é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110°C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (LÔBO *et al.*, 2009).

### 3.8.2.10. Teor de Éster

É a principal propriedade, pois indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção usado. Depende da quantidade de insaponificáveis na matéria-prima e de variáveis do processo (tempo, temperatura, água, ácidos graxos livres, álcool). O baixo teor de ésteres indica um baixo rendimento na reação de transesterificação, ou seja, grande parte dos triacilgliceróis não reagiu, o que pode acarretar dificuldades na combustão e carbonização dos cilindros. O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. A norma européia estabelece ainda o controle da concentração de ésteres poli-insaturados no biodiesel, devido a sua propensão à oxidação, fixando um valor máximo de 12% massa para o

linolenato de metila e 1% de massa para ésteres metílicos com mais de três insaturações. Neste caso, o mesmo método EN 14103 é empregado e o teor do éster é calculado através da razão entre a área do pico do éster em questão pela área do pico da substância de referência. A norma brasileira recomenda ainda o uso do método ABNT NBR 15342, a ser empregado na análise de biodieseis oriundos de gordura animal ou de misturas de matérias primas distintas, das quais faça parte o óleo de mamona (LÔBO *et al.*, 2009).

A quantificação de ésteres em biodiesel por HPLC também tem sido estudada, objetivando inclusive o seu emprego no monitoramento do processo produtivo (TRATHNIGG *et al.*, 1990; FOGLIA *et al.*, 2004). O teor de ésteres também pode ser monitorado durante a reação de transesterificação por ressonância nuclear magnética protônica (*proton nuclear magnetic resonance* -  $^1\text{H-NMR}$ ). O primeiro trabalho proposto neste sentido foi publicado por Gelbard e colaboradores (1995), onde o cálculo da taxa de conversão em metil ésteres se baseia na razão entre a área do singlete dos prótons da metila, diretamente ligada à carboxila do metil éster ( $\text{CH}_3\text{OCO-}$ ), e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos ( $\text{-OCOCH}_2\text{-}$ ). O resultado é, por fim, multiplicado pelo fator  $2/3$ , que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênios presentes na molécula dos ésteres metílicos envolvidos no cálculo, ou seja, há dois hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. Desta forma pretende-se igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos.

A quantificação de ésteres etílicos utilizando  $^1\text{H}$  RMN também foi estudada em 2004 por Neto e colaboradores. Os autores utilizaram um espectrômetro de baixa frequência (200 MHz) e reportaram a sobreposição parcial dos sinais dos prótons do carbono etílico do éster, que se encontra diretamente ligado à carboxila, com os sinais dos prótons metilênicos da porção alcoxi dos triglicerídeos, todos compreendidos na região de 4,05 a 4,40 ppm.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais e métodos aplicados nos procedimentos experimentais estão dispostos quanto aos processos reacionais, aos processos separativos e aos métodos de análises. A cada etapa os materiais e os métodos utilizados serão apresentados conforme a ordem cronológica dos procedimentos aplicados. Assim, serão descritos onze experimentos realizados, subdivididos em cinco experimentos para a análise de pré-tratamento do óleo de palma bruto e em seis experimentos para a investigação do processo de purificação do biodiesel.

##### **4.1. ÓLEO DE PALMA BRUTO**

O óleo de palma bruto utilizado neste estudo foi fornecido pela Cia Refinadora da Amazônia (AGROPALMA), localizada na Rodovia Arthur Bernades – Nº 5555 Belém-PA, onde se adquiriu duas cargas de 5 kg, a primeira (OB I) de lote 49/12 e a segunda (OB II) de lote 01/13. Ambas acompanhadas dos seus respectivos Laudos de Qualidade.

##### **4.1.1. Caracterização Físico-Química do Óleo de Palma Bruto**

Para a caracterização do óleo de palma bruto, realizaram-se análises físico-químicas de acordo com os métodos oficiais de índice de acidez, índice de saponificação e índice de refração, segundo as normas AOCS, essas análises foram executadas no Laboratório de Craqueamento Termocatalítico (THERMTEK/FEQ/UFPa); a viscosidade cinemática foi determinada, segundo a norma ASTM, no Laboratório de Reologia (LABREO/FEQ/UFPa). As análises de densidade foram realizadas no Laboratório Nacional Agropecuário de Físico-Química em Alimentos de Origem Animal (FQPOA/LANAGRO/PA), segundo a norma ASTM. Nos Laudos de Qualidade fornecidos pela AGROPALMA estavam listados os parâmetros de índice de peróxidos, teor de água e ponto de fusão, conforme os métodos AOCS.

#### 4.1.1.1. Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2001), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles.

Cerca de 3,0 g de cada amostra de óleo foram pesadas em um erlenmeyer de 300 ml, com o auxílio de uma balança analítica de precisão (QUIMIS, Q-500 L210C), onde o mesmo foi solubilizado em 125 ml de uma solução 1:1 de Álcool Isopropílico P.A. (CRQ; Lote: 1435.11/12; Pureza 99,5%; Validade: 10/2015) e Tolueno P.A. (VETEC; Lote: 1201696; Pureza 99,5%; Validade: 03/2020). Em seguida foi realizada a titulação com uma solução padronizada de Hidróxido de Sódio (NaOH) (SYNTH; Lote: 141677; Pureza: 97 %; Validade: 03/2014) 0,1 N, usando Fenolftaleína P.A. (SYNTH; Lote: 142079; Validade: 04/2016) a 1% como indicador do ponto de viragem. Foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de Acidez, em mg de NaOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 1:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot 40 \cdot f_c}{m_A} \quad (1)$$

Onde:

$V_a$  – volume de NaOH usado na titulação da amostra, mL;

$V_b$  – volume de NaOH usado na titulação do branco, mL;

N – normalidade da solução de NaOH;

$m_A$  – massa da amostra (g);

$f_c$  – fator de correção da solução de NaOH.

#### 4.1.1.2. Índice de Saponificação

O objetivo do índice de saponificação é a determinação da quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. Esse parâmetro será expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra do óleo. O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

Cerca de 2,0 g de cada amostra de óleo foram pesadas em um erlenmeyer de 500 ml, com o auxílio de uma balança analítica de precisão (QUIMIS, Q-500 L210C) e em cada uma foram adicionados 25 ml de solução alcoólica (34 g de soluto dissolvido em 20 ml de água destilada para 1 litro de álcool etílico a 99,5 %) de hidróxido de potássio (KOH) (IMPEX; Lote: 190210EKA; Pureza: 85 %; Validade: 09/2014) 0,5 N. Em seguida, os erlenmeyers foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta aquecedora (QUIMIS, Q-308. 26) durante uma hora. Com isso, titulou-se a mistura com a solução padronizada de Ácido Clorídrico 37% P.A. (HCl) (CRQ; Lote: 1526.10/11; Pureza: 37 %; Validade: 09/2014) 0,5 N usando-se Fenolftaleína P.A. (SYNTH; Lote: 142079; Validade: 04/2016) como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco. O índice de saponificação, em miligramas de KOH / grama de amostra, foi calculado pela Equação 2.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(V_B - V_A) \cdot N \cdot 56,1 \cdot f_c}{m_A} \quad (2)$$

Onde:

$V_A$  – volume de HCl 0,5N usado na titulação da amostra, mL;

$V_B$  – volume de HCl 0,5N usado na titulação do branco, mL;

$N$  – normalidade da solução de HCl;

$m_A$  – massa da amostra, g;

$f_c$  – fator de correção da solução de HCl.

### 4.1.1.3. Índice de Refração

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, ou seja, está intimamente relacionado com o seu grau de saturação, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. O índice de refração foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cc 7- 25 (AOCS, 1990). Com auxílio de um refratômetro Abbé acoplado a um Banho Termostático Haake de recirculação, com controle analógico de temperatura.

O equipamento foi previamente ajustado o com água destilada a 20°C com o objetivo de calibrá-lo. Após a calibração ajustou-se a temperatura do banho em 40°C para proceder a análise no óleo vegetal. Após estabilização da temperatura inseriu-se algumas gotas da

amostra no prisma inferior de leitura previamente limpo e completamente seco, com isso os primas foram fechados e travados. Assim, a amostra permaneceu por um período de 1 a 2 minutos, a fim de se atingir a temperatura de análise e ajustou-se o instrumento e a luz para obter a leitura mais distinta possível para determinação do índice de refração. A leitura na escala do equipamento forneceu diretamente o índice de refração absoluto a 40°C das amostras.

### 4.1.1.4. Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por uma tensão cisalhante. A viscosidade do óleo de palma bruto foi determinada usando-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 520 23), que corresponde às técnicas de medição das Normas ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar nº 300 ( $\varnothing = 1,26$  mm). Inicialmente ligou-se o banho e ajustou-se a temperatura em 40°C e em seguida foi acoplado o tubo capilar contendo a amostra do óleo pré-aquecida, no aparelho. Programou-se o aparelho em três minutos para operações iniciais de ajuste de temperatura, e 5 minutos para o registro do tempo que o fluido escoar entre as duas marcas do capilar. A viscosidade foi calculada pela Equação 3.

$$v = K(t - e) \quad (3)$$

Onde:

- $v$  – viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ );
- $K$  – constante característica do viscosímetro;
- $t$  – tempo de escoamento da amostra (s);
- $e$  – correção da energia cinética (s).

### 4.1.1.5. Densidade

A densidade do óleo de palma foi medida em um densímetro automático digital (Figura 4.1) (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 4.1:** Densímetro Automático Digital.

### *4.1.1.6. Índice de Peróxidos*

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura, sendo esse método suscetível, pois qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise. Essa análise foi determinada segundo o método oficial AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1990).

### *4.1.1.7. 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).

### *4.1.1.8. Ponto de Fusão*

Os óleos de origem vegetal são misturas de glicerídeos e de outras substâncias sendo constituídos de inúmeros componentes. Estas substâncias não exibem um ponto de fusão definido e nem preciso. Este parâmetro foi determinado segundo o método oficial AOCS Cc 1-25 (AOCS, 1990).

### 4.2. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO

O óleo de palma bruto, fornecido pela AGROPALMA, foi submetido a processos reacionais de neutralização em escala de laboratório, pois através da análise do índice de acidez, percebeu-se o elevado teor de ácidos graxos livres o que é prejudicial para a reação de transesterificação via catálise homogênea. Esse parâmetro também foi essencial para a determinação das massas de água e de hidróxido necessários para o preparo da solução aquosa de neutralização a 15%, pois com seu resultado temos a quantidade de hidróxido necessário para neutralizar certa quantidade de óleo bruto.

No procedimento de neutralização foram realizadas cinco bateladas, onde em uma balança semi-analítica (Marca: LOGEN SCIENTIFIC; com capacidade de 1600 g) pesou-se as cargas de óleo de palma bruto, água destilada e hidróxido de sódio (NaOH) (SYNTH; Lote: 141677; Pureza: 97 %; Validade: 03/2014) que foi utilizado com um excesso de 10% em relação a sua massa pré determinada. A variação mássica de óleo de palma bruto, de água destilada, e de NaOH, entre uma batelada e outra, foi relativamente pequena, ou seja, cargas semelhantes foram utilizadas nos experimentos, com exceção de uma batelada.

A reação de neutralização procedeu-se, em um reator batelada de aço inox cilíndrico com capacidade de 1500 ml. Nesse reator acoplaram-se um sistema de aquecimento térmico (Banho Ultra-termostático Microprocessado com Circulador – QUIMIS/Q214M2) com controle digital de temperatura utilizando a água destilada como fluido de aquecimento, e um sistema de agitação mecânica com controle digital de velocidade angular.

Após as pesagens das cargas de óleo de palma bruto e do preparo da solução neutralizante, o óleo foi transferido para o reator onde a temperatura do sistema de aquecimento foi ajustada em 65°C, assim agitou-se a carga transferida com o objetivo de estabilizar a temperatura. Com isso sob agitação de 600 rpm, iniciou-se a transferência da solução de NaOH (15%), por gotejamento, com o auxílio de uma bureta de 50 ml, essa etapa ocorreu lentamente durante o intervalo de 15 minutos, afim de não favorecer reações indesejáveis como a reação de saponificação, o que acarretaria em um menor rendimento do processo de neutralização. Após esse procedimento, a agitação foi reduzida a 100 rpm por um período de 30 minutos, com o intuito de se obter um maior grau de conversão para reação de neutralização. O aparato experimental, onde ocorreu a reação, está apresentado na Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Aparato Experimental utilizado no Processo de Neutralização.

Com o término do processo, o produto reacional foi transferido para um béquer de 1000 ml, onde se observaram duas fases, o óleo de palma neutralizado e a borra de sais de ácidos carboxílicos (BSAC). Diante desse sistema multicomponente foram realizados experimentos envolvendo processos de separação para o pré-tratamento desse produto reacional, visto que, essa borra é um produto prejudicial para a execução da reação de transesterificação via catálise homogênea.

### 4.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO ENVOLVIDOS NO PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO.

Para aplicabilidade dos processos de separação nos componentes resultantes da reação de neutralização observou-se que a separação desses produtos está diretamente ligada às suas propriedades físicas como, principalmente, a diferença de densidade, pois esse parâmetro foi essencial para a escolha dos processos de separação de Decantação, de Lavagem e de Filtração. Com a escolha das operações de separação investigou-se as variáveis operacionais de cada etapa envolvida no pré-tratamento do óleo de palma bruto.

Para o estudo dessas operações de separação, cargas de matéria-prima, reagentes utilizados, cargas geradas do processo de neutralização e dos processos de separação, foram rigorosamente pesados para cada batelada do procedimento experimental, com o intuito de se analisar o rendimento e a eficiência dos processos de separação, além de se avaliar os parâmetros operacionais, Tempo e Temperatura, de cada etapa investigada.

### 4.3.1. Processos de Decantação

Na primeira batelada (Experimento 1) pesou-se as massas estimadas de óleo bruto (OB II), de NaOH e de água destilada conforme a Tabela 4.1, para a execução do processo de neutralização como mencionado no item 4.2.

**Tabela 4.1:** Massas dos componentes utilizados no Experimento 1.

Processo de Neutralização (EXP. 1)	Dados de Entrada (g)
Óleo Bruto Utilizado	OB II
Massa de Óleo Bruto	850,12
Massa de H <sub>2</sub> O	32,65
Massa de NaOH	4,90

Com o término da reação, foram pesados 879,2 g de produtos, dessa massa 870,72 g foram transferidos para um funil de decantação de 2000 ml, onde em uma estufa térmica, com controle analógico de temperatura, iniciou-se o processo de separação do BSAC por decantação à 40°C (Figura 4.3), com o tempo de operação em 120 minutos. Com a finalização do tempo de processo estabelecido, o BSAC sedimentado foi removido e pesado em um béquer de 250 ml.



**Figura 4.3:** Processo de Decantação do BSAC a 40°C.

Na segunda batelada (Experimento 2) pesou-se o óleo de palma bruto (OB II), o NaOH e a água destilada para a execução do processo de neutralização como o mencionado no item 4.2, sendo as massas de cada componente apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Massas dos componentes utilizados no Experimento 2.

<b>Processo de Neutralização (EXP. 2)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Óleo Bruto Utilizado	OB II
Massa de Óleo Bruto	844,25
Massa de H <sub>2</sub> O	43,49
Massa de NaOH	6,52

Com o término da reação, foram pesados 883,80g de produtos, dessa massa 871,29g foram transferidos para um funil de decantação de 2000 ml, onde em uma estufa térmica, com controle analógico de temperatura, iniciou-se o processo de separação do BSAC por decantação à 60 °C (Figura 4.4). O tempo de processo foi de 120 minutos. Após o tempo estimado, o BSAC sedimentado foi removido e pesado em um béquer de 250 ml.

**Figura 4.4:** Processo de Decantação do BSAC a 60 °C.

#### 4.3.2. Processo de Lavagem

Para a realização do processo de Lavagem utilizou-se água destilada como solvente de extração, com a adição de água no sistema para a remoção da borra remanescente (BSACR), a separação dos componentes envolvidos (óleo/BSACR/água) estabeleceu-se por decantação. Com isso, neste processo investigou-se o tempo de decantação da água de lavagem, temperatura de processo e o número de lavagens necessários para a remoção do componente remanescente. Essas variáveis operacionais foram avaliadas através do índice de basicidade da água residual desse processo de separação. Esse índice foi realizado segundo o método titulométrico, onde em uma balança semi-analítica pesou-se a água residual de cada etapa do processo de lavagem e titulou-se com uma solução padronizada de Ácido Clorídrico (HCl)

(Ácido Clorídrico 37% P.A.; CRQ; Lote: 1526.10/11; Pureza: 37%; Validade: 09/2014) 0,1 N, utilizando-se Fenolftaleína P.A. (SYNTH; Lote: 142079; Validade: 04/2016) a 1% como indicador do ponto de viragem, e assim determinou-se a quantidade de ácido necessário para neutralizar certa quantidade de água com caráter básico. O índice de basicidade, em miligramas de HCl/ grama de amostra, foi calculado pela Equação 4.

$$\text{Índice de Basicidade} = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot 36,5 \cdot f_c}{m_A} \quad (4)$$

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 – peso molecular do HCl.

A carga de óleo neutralizado obtida do Experimento 1 foi subdividida em cargas similares que foram transferidas para três funis de decantação com capacidade de 1000 ml, com isso avaliou-se diferentes tempos de decantação da água de lavagem, sendo os tempos de 60 minutos para o primeiro funil, 90 minutos para o segundo funil e 120 minutos para o terceiro funil. As massas de óleo contidas em cada funil estão dispostas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Cargas de óleo neutralizado utilizadas no Processo de Lavagem a 40°C.

Processo de Lavagem (EXP. 1)	Dados de Entrada (g)
Massa de Óleo + BSACR	764,06
Massa de óleo no Funil (60 min)	255,44
Massa de óleo no Funil (90 min)	255,81
Massa de óleo no Funil (120 min)	252,81

A massa de água utilizada no processo foi de 20% em relação à massa de óleo de cada carga dividida. Esse procedimento foi realizado a temperatura de 40°C em uma estufa térmica, ou seja, óleo e água à mesma temperatura. Assim, pesou-se, em balões de fundo chato de 250 ml, as massas de água correspondentes a suas respectivas cargas de óleo neutralizado e as

aqueceu em uma manta aquecedora até atingir temperatura estimada. Em seguida, adicionou-se 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. A temperatura do processo foi monitorada com auxílio de um termômetro analógico calibrado.

O mesmo procedimento experimental de Lavagem foi realizado para a batelada de óleo neutralizado obtida após o processo de decantação a 60°C (Experimento 2), sendo essa carga novamente subdividida em três funis de decantação e as massas transferidas para os funis de decantação, sendo analisados os tempos de operação em 60, 90 e 120 minutos. As massas de óleo estão apresentadas na Tabela 4.4. Assim iniciou-se o processo de Lavagem a 60°C, ou seja, óleo e água à mesma temperatura.

**Tabela 4.4:** Cargas de óleo neutralizado utilizadas no Processo de Lavagem a 60°C.

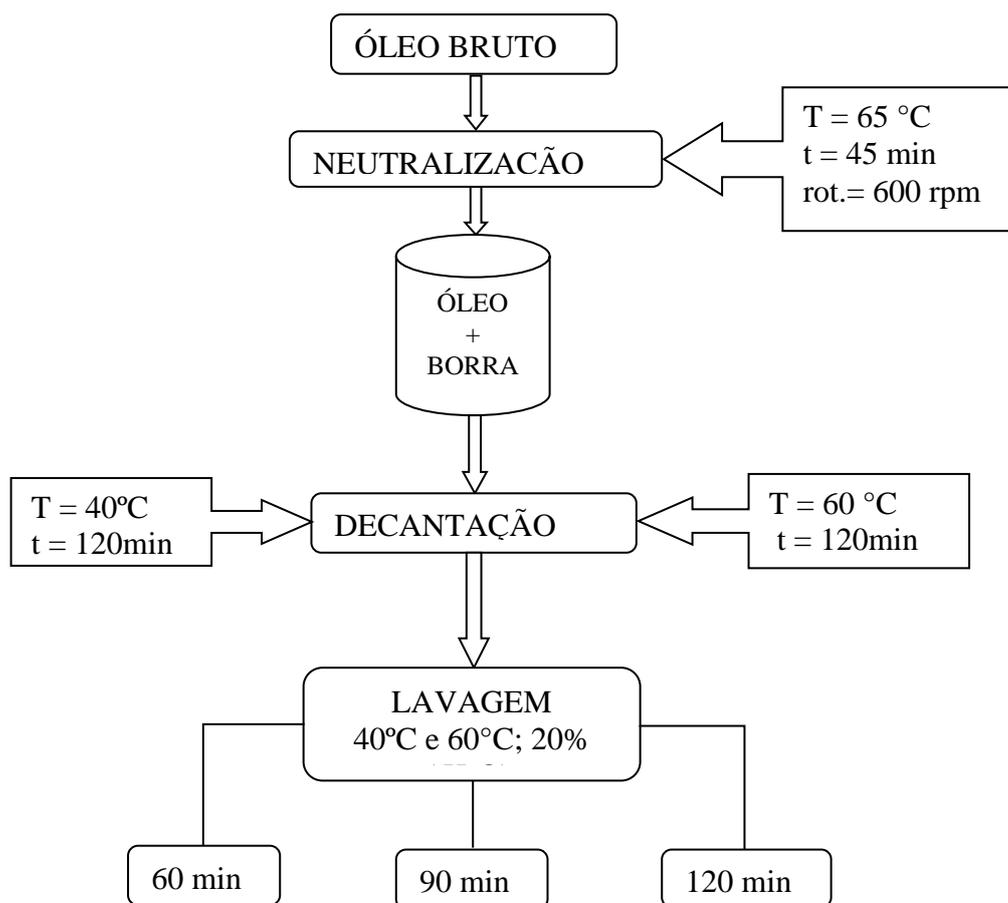
<b>Processo de Lavagem (EXP. 2)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Massa de Óleo + BSACR	740,49
Massa de óleo no Funil (60 min)	249,92
Massa de óleo no Funil (90 min)	245,01
Massa de óleo no Funil (120 min)	245,56

Ao final de cada procedimento de Lavagem, as cargas de óleo neutralizado foram submetidas ao processo de Desidratação, devido a necessidade de se avaliar a possível presença de teores de água remanescente no óleo pré-tratado. Esse procedimento procedeu-se, sob ação de vácuo, em um evaporador rotativo (Marca: Heidolph; Modelo: LABORATA 4000-OB) que possui um banho-maria como fonte de aquecimento e um sistema de agitação rotacional, ambos com controle analógico de temperatura e rotação, respectivamente. O processo iniciou a uma pressão de vácuo 480 mbar e a cada 15 minutos diminuiu-se a pressão em 133,4 mbar até 80 mbar, essas pressões foram controladas através de um manômetro analógico, sendo o tempo de operação 60 minutos e a temperatura de operação 80°C, essa temperatura foi monitorada com auxílio de um termopar digital. O aparato experimental para o processo de evaporação está representado na Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Aparato Experimental de Desidratação.

Como os processos de Decantação e Lavagem foram realizados em sequência para os Experimentos 1 e 2 um Fluxograma está representado na Figura 4.6 para o melhor entendimento do procedimento experimental executado.



**Figura 4.6:** Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 1 e 2.

### 4.3.3. Processo de Filtração

A separação do BSAC por filtração simples foi realizada com auxílio de um funil de vidro de filtração e de um meio filtrante poroso (Papel de Filtro Qualitativo 24,0 Ø; Marca: J. PROLAB) com as seguintes especificações técnicas: Gramatura: 80 g/m<sup>2</sup>; Espessura: 205 µm; Cinza: 0,5%; Poros: 14 µm. O processo de Filtração ocorreu em temperaturas acima da temperatura ambiente, ou seja, a operação foi realizada à quente em uma estufa térmica, sendo investigadas as temperaturas de operação em 40°C, 50°C e 60°C. Desta forma cada experimento foi realizado a sua respectiva temperatura, onde se manteve a temperatura de operação de todo o sistema envolvido no processo e analisou-se o tempo de operação obtido em cada experimento.

Assim foi realizado o processo de Neutralização para a terceira batelada (Experimento 3), onde pesaram-se as massas de óleo de palma bruto (OB I), de NaOH e de água destilada (Tabela 4.5), sendo esse procedimento experimental executado conforme descrição apresentada no item 4.2.

**Tabela 4.5:** Massas dos componentes utilizados no Experimento 3.

<b>Processo de Neutralização (EXP. 3)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Óleo Bruto Utilizado	OB I
Massa de Óleo Bruto	1500,15
Massa de H <sub>2</sub> O	55,60
Massa de NaOH	8,34

Ao final da reação de neutralização, pesou-se a carga de 1554,09 g de produto em um béquer de 2000 ml. O processo de Filtração simples à quente para essa batelada ocorreu a uma temperatura de operação a 40 °C, com isso o produto da reação de neutralização foi adicionado no aparato de filtração para a execução da operação de separação. Com a conclusão do processo obteve-se o tempo de operação e assim pesou-se a massa de óleo filtrado e a massa de BSAC retida pelo meio filtrante.

Para a investigação do processo de Filtração a 50 °C, uma quarta batelada (Experimento 4) de óleo de palma bruto (OB I) foi submetida ao processo de Neutralização, conforme mencionado no item 4.2; cujas as massa de óleo bruto, de NaOH e de água estão listadas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6:** Massas dos componentes utilizados no Experimento 4.

<b>Processo de Neutralização (EXP. 4)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Óleo Bruto Utilizado	OB I
Massa de Óleo Bruto	856,26
Massa de H <sub>2</sub> O	37,04
Massa de NaOH	5,06

Com o término da reação de neutralização a carga 888,13 g do produto foi submetida ao processo de separação. Assim realizou-se o mesmo procedimento experimental de filtração descrito anteriormente. Com o término do processo obteve-se o tempo de processo e assim quantificaram-se as cargas de óleo filtrado e de BSAC separados.

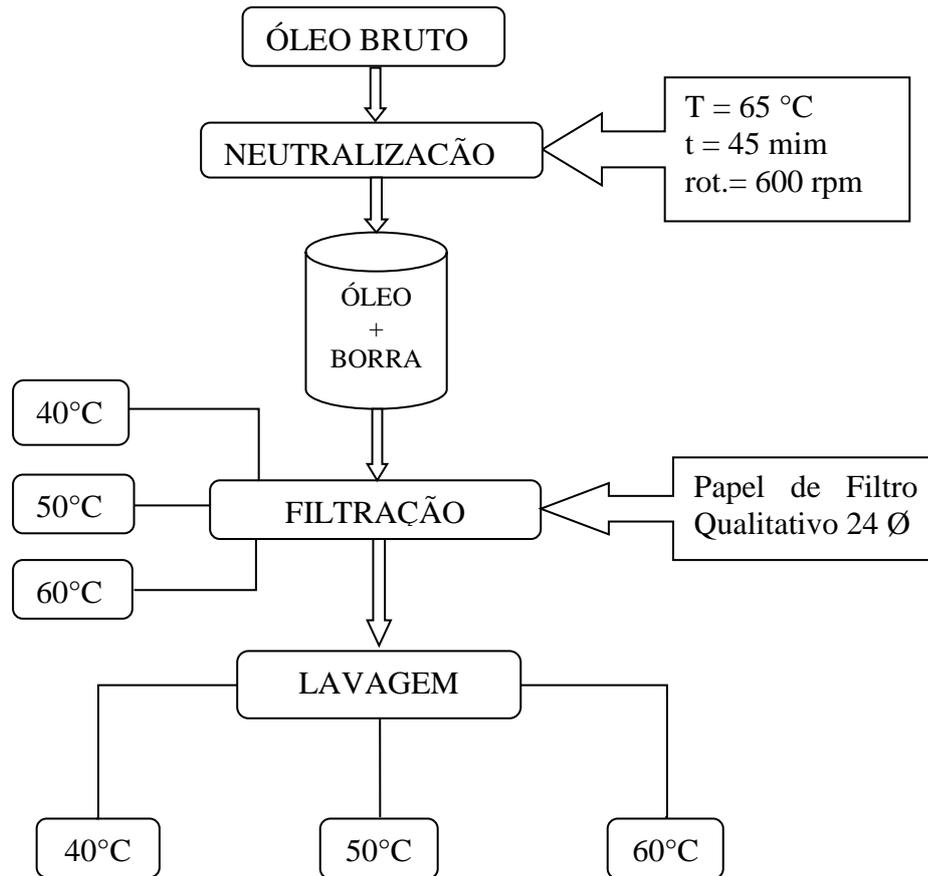
Para avaliar o processo de Filtração a 60°C, uma quinta batelada (Experimento 5) de óleo de palma bruto (OB I) foi submetida ao processo de Neutralização, conforme mencionado no item 4.2; onde a massas de óleo bruto, NaOH e água estão apresentadas na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Massas dos componentes utilizados no Experimento 5.

<b>Processo de Neutralização (EXP. 5)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Óleo Bruto Utilizado	OB I
Massa de Óleo Bruto	851,16
Massa de H <sub>2</sub> O	40,00
Massa de NaOH	5,16

Após a reação de Neutralização, a carga 886,32 g de produtos foram filtrados de acordo com o mesmo procedimento experimental realizado nos experimentos anteriores. Assim o tempo de operação para o processo a 60 °C foi obtido ao final do processo, sendo pesadas as cargas, de óleo filtrado e de BSAC.

A fim de se avaliar o quanto eficientes foram os processos de separação de Filtração, as cargas de óleo filtrado produzidas foram submetidas ao processo de Lavagem; todas às suas respectivas temperaturas, sendo que cada carga de óleo filtrado obtida foi subdivida em três cargas para serem analisados os mesmos tempos de decantação da água de lavagem dos Experimentos 1 e 2, conforme o procedimento descrito no item 4.3.2. Na Figura 4.7, está representado o Fluxograma do procedimento experimental para os Experimentos 3, 4 e 5.



**Figura 4.7:** Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 3, 4 e 5.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO PALMA APÓS O PRÉ-TRATAMENTO

Para a caracterização físico-química de cada carga submetida aos processos de pré-tratamento realizaram-se as análises físico-químicas de índice acidez, índice de saponificação, e índice de refração no Laboratório de Craqueamento Térmico-Catalítico (THERMITEK/FEQ/UFGA), segundo os métodos oficiais AOCS; a viscosidade cinemática foi determinada, segundo a norma ASTM, no Laboratório de Reologia (LABREO/FEQ/UFGA); e as análises de densidade foram realizadas no Laboratório Nacional Agropecuário de Físico-Química em Alimentos de Origem Animal (FQPOA/LANAGRO/PA), segundo a norma ASTM. Essas análises foram realizadas para verificar o quanto eficiente foi cada processo de separação.

#### **4.4.1. Índice de Acidez**

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3 d-63, conforme o procedimento de análise descrito no item 4.1.1.1. A única diferença foi em relação à massa de amostra pesada, pois como as cargas passaram por alguns processos de pré-tratamento supostamente este parâmetro tenha sido reduzido, por isso para proceder esta análise é necessário pesar cerca de 20 g da amostra para melhor visualização do ponto de viragem.

#### **4.4.2. Índice de Saponificação**

O índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25, o procedimento de análise foi realizado de acordo com a descrição apresentada no item 4.1.1.2..

#### **4.4.3. Índice de Refração**

O índice de refração foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cc 7- 25 (AOCS, 1990). O procedimento de análise foi realizado conforme o item 4.1.1.3.

#### **4.4.4. Viscosidade Cinemática**

A viscosidade do óleo de palma pré-tratado foi determinada usando-se o viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° 520 23), segundo a técnicas de análise das Normas ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar n° 300 ( $\varnothing = 1,26$  mm). Esse procedimento foi executado de forma semelhante ao descrito no item 4.1.1.4..

#### **4.4.5. Densidade**

A densidade do óleo de palma refinado também foi determinada no densímetro automático digital (RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL-DQM 2911) à temperatura de 40°C de acordo com a norma ASTM D4052.

### 4.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Após o estudo de pré-tratamento do óleo de palma bruto, utilizou-se a Filtração a 50°C como configuração operacional de separação nas cargas de óleo bruto que foram submetidas ao processo neutralização, para a realização em escala de laboratório, do processo reacional de transesterificação etanólica via catálise básica homogênea, o qual utilizou como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH). A reação de transesterificação foi executada no mesmo aparato experimental utilizado para a reação de neutralização.

Para a investigação de cada etapa de separação envolvida na purificação do biodiesel, seis bateladas de transesterificação foram executadas de forma semelhante, onde as massas de óleo de palma neutralizado, de álcool e de NaOH, foram similares entre uma batelada e outra, com exceção da última batelada realizada.

A reação de transesterificação do óleo de palma foi executada a uma razão molar álcool:óleo neutralizado de 6:1, isto é, com 100% em excesso de Álcool Etílico P.A. (EtOH) (VETEC; Pureza: 99,8%; Lote: 1206356; Validade: 08/2020) como reagente do procedimento reacional. A quantidade de Hidróxido de Sódio P.A. (NaOH, em Lentilhas) (SYNTH; Pureza: 97%; Lote: 141677; Validade: 03/2014) foi determinada à 10% em massa da relação entre: a razão massa do óleo de palma pesada/molaridade (880 g/mol), e o peso molecular do NaOH. Desta forma, em uma balança semi-analítica (Marca: LOGEN SCIENTIFIC; com capacidade de 1600 g) pesou-se a quantidade desejada de óleo de palma neutralizado em um béquer de 1000 ml, essa carga foi transferida para o reator batelada, onde a temperatura do sistema de aquecimento foi ajustada em 70°C e a velocidade de agitação em 600 rpm. Enquanto aguardou-se a estabilização da temperatura de reação, pesou-se em um erlenmeyer de 500 ml as massas de etanol e de hidróxido de sódio para o preparo da solução etanólica sob aquecimento de 50°C, para facilitar a solubilização do hidróxido no álcool, esse procedimento foi realizado com auxílio de um agitador magnético com aquecimento (Figura 4.8). Com isso, transferiu-se a solução etanólica para o reator batelada, onde se iniciou a reação de transesterificação por um período de 60 minutos.



**Figura 4.8:** Preparo da Solução Etanólica.

Com o término do processo reacional, transferiu-se o produto da reação para um béquer de 1000 mL e percebeu-se uma mistura homogênea do produto obtido, constituída por biodiesel, glicerina e álcool não reagido. Diante desta mistura multicomponente, foram realizados experimentos envolvendo processos de separação para a purificação do biodiesel.

#### 4.6. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

O processo de purificação do biodiesel, envolveu etapas de separação, no que diz respeito, à separação de componentes via transferência de massa, ou seja, para a separação do etanol em excesso aplicou-se o processo de Evaporação, para a separação da glicerina foram realizados os processos de Decantação, Centrifugação, Lavagem e para a remoção de alguma quantidade de água no biodiesel executou-se o processo de Desidratação.

Com isso, para a investigação dessas operações de separação, cargas do óleo de palma neutralizado, reagentes e catalisadores utilizados, cargas geradas do processo de transesterificação e dos processos de separação, foram rigorosamente pesados para cada batelada do procedimento experimental, com o intuito de se analisar o rendimento dos processos de separação e avaliar a variação dos parâmetros operacionais, tempo, temperatura e pressão das etapas de purificação. As eficiências dos processos de separação foram avaliadas segundo os parâmetros de qualidade estabelecidos para o biodiesel pela ANP.

#### 4.6.1. Processo de Evaporação do Etanol

Para a investigação do processo de evaporação do etanol em excesso resultante do processo de transesterificação, quatro bateladas de óleo de palma neutralizado foram submetidas ao procedimento reacional de transesterificação como mencionado no item 4.5. Na Tabela 4.8 estão listadas as massas dos componentes utilizados em cada procedimento reacional de transesterificação para a posterior análise das variáveis operacionais envolvidas nesse processo de separação.

**Tabela 4.8:** Massas utilizadas dos componentes para a reação de transesterificação.

<b>Processo de Transesterificação</b>	<b>Experimento6 (1º Batelada)</b>	<b>Experimento7 (2º Batelada)</b>	<b>Experimento8 (3º Batelada)</b>	<b>Experimento 9 (4º Batelada)</b>
Massa de Óleo Neutro	460,10 g	460,30 g	460,20 g	460,00 g
Massa de EtOH	146,21 g	146,25 g	146,35 g	145,35 g
Massa de NaOH	2,19 g	2,20 g	2,22 g	2,18 g
Massa de Produtos	603,99 g	604,27 g	604,28 g	595,28 g

O processo de evaporação do etanol em excesso, foi realizado no mesmo evaporador rotativo utilizado na etapa de Desidratação do óleo de palma neutralizado. O processo ocorreu sob ação de vácuo que era controlado através de um manômetro, por um período de tempo determinado, a temperatura do fluido refrigerante para a condensação dos vapores de etanol foi de 10°C. Os experimentos foram conduzidos de formas distintas, visando avaliar o comportamento de alguns parâmetros operacionais de processo, em cada batelada citada acima.

As primeiras duas cargas geradas do processo de transesterificação foram comparadas quanto a diferença de temperatura do processo de Evaporação durante a variação de pressão aplicada, que foi em torno de 66,7 mbar a cada 20 minutos no decorrer do experimento, ou seja, por um período de 20 minutos a pressão se mantinha constante à uma certa temperatura de operação e ao final desse período pesava-se a massa de álcool que havia sido separada do produto reacional, com isso cada processo iniciou-se a pressão 613,3 mbar que variou até 80 mbar. Para a primeira batelada o experimento foi realizado a uma temperatura de 70°C e para a segunda a temperatura de 80°C foi analisada, ambas controladas por um termômetro digital

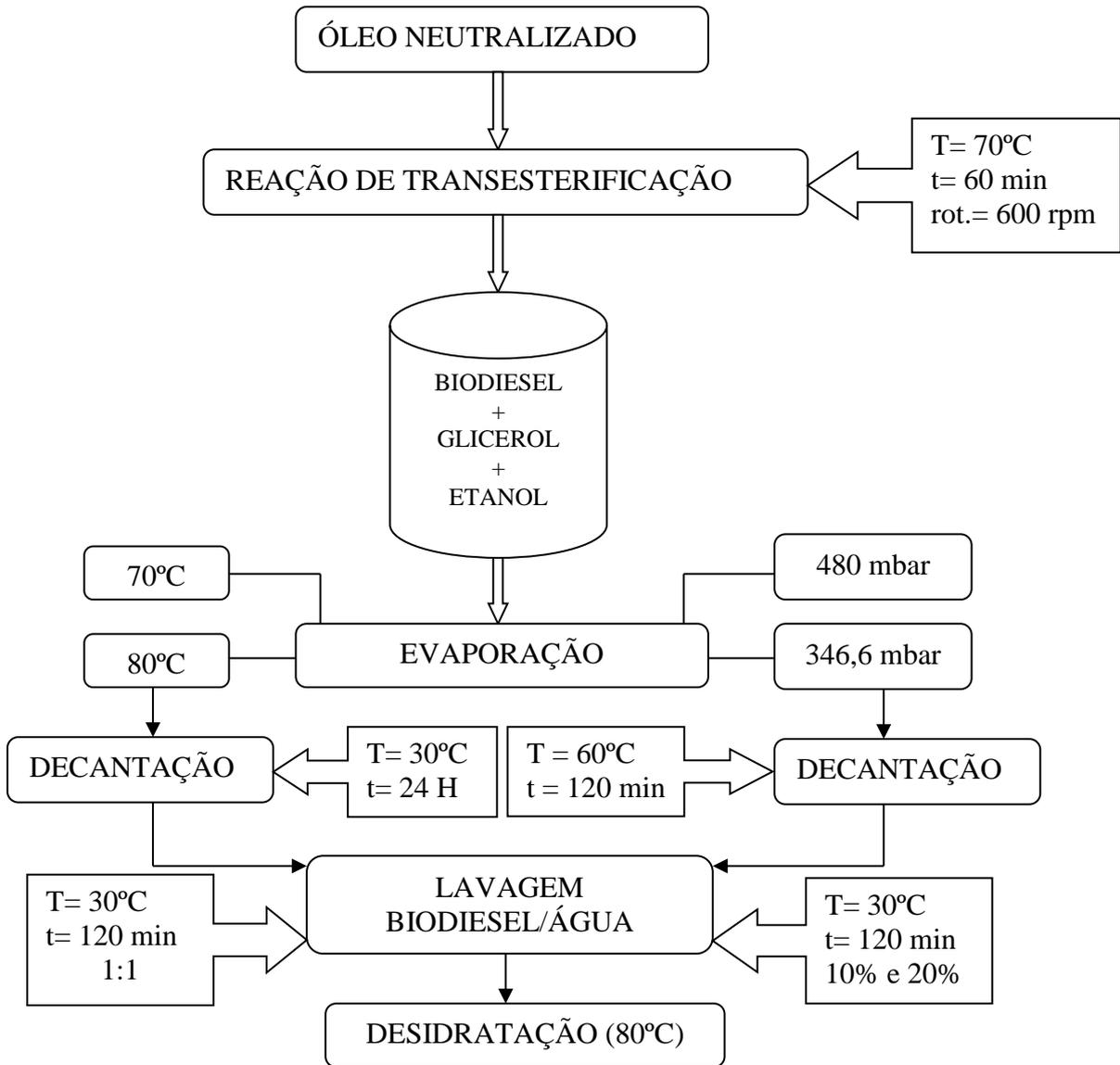
calibrado. O tempo total de operação foi de 180 minutos para ambos os experimentos, com rotação de 90 rpm.

Nos dois posteriores experimentos avaliaram-se as pressões de 480 mbar e de 346,6 mbar à uma temperatura de processo de 80°C por um período de 90 minutos, onde a cada 10 minutos pesava-se a quantidade etanol condensado. A fim de se separar todo o álcool em excesso e avaliar o quanto de álcool ainda estava presente no produto reacional, elevou-se a pressão a 80 mbar e após um período de 30 minutos pesou-se a massa de etanol que não foi separada durante os processos de evaporação investigados.

Ao final destes procedimentos pesou-se a quantidade total de álcool recuperado, para serem realizadas as análises de pureza e densidade. Esses dois parâmetros foram determinados através de um densímetro automático digital (RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL-DQM 2911), segundo a norma ASTM D4052. Os valores dessas duas propriedades foram obtidos diretamente da leitura do equipamento.

Após a investigação da etapa de evaporação, a obtenção do biodiesel purificado de cada experimento se deu a partir da decantação da glicerina por um período de 24 horas à temperatura ambiente para as duas primeiras (Experimentos 6 e 7) e para as duas últimas cargas (Experimentos 8 e 9) decantou-se a glicerina à temperatura de 60°C em 120 minutos, sendo os processos de Lavagem executados, conforme será descrito no item 4.6.4. O processo de Desidratação foi realizado para se evaporar qualquer massa de água contida nas cargas biodiesel produzidas, sendo este procedimento descrito no item 4.6.5.

Para melhor entendimento do procedimental experimental investigado, o Fluxograma representado na Figura 4.9 nos mostra a disposição das etapas de separação.



**Figura 4.9:** Fluxograma de como foram realizados os Experimentos 6, 7, 8 e 9.

#### 4.6.2. Processo de Decantação da Glicerina

Para a realização do estudo de investigação do processo de separação da fase rica em glicerol (FRGL) presente na fase rica em ésteres (FRES) via Decantação, uma quinta batelada (Experimento 10) de óleo de palma neutralizado foi submetido ao processo reacional de transesterificação, como descrito no item 4.5, sendo as massas de óleo, de etanol e de catalisador utilizadas no processo listadas na Tabela 4.9. No produto da reação (578,71 g) foi aplicado o processo de Evaporação do etanol em excesso, sendo a temperatura de operação em  $80^{\circ}\text{C}$ , a pressão de  $346,6 \text{ mbar}$  e o tempo em 120 minutos, esse procedimento de operação foi realizado conforme descrição mencionada no item 4.6.1.

**Tabela 4.9:** Massas dos componentes utilizados na reação de Transesterificação.

<b>Processo de Transesterificação (EXP. 10)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Massa Óleo Neutralizado	461,73
Massa de EtOH	145,82
Massa de NaOH	2,24

Com o objetivo de se investigar o comportamento da glicerina durante o processo de decantação, homogeneizou-se manualmente a carga, produto da etapa de evaporação (biodiesel + glicerina), e a distribuiu em três funis de decantação de 1000 ml. Com isso, iniciou-se em uma estufa térmica, o processo de Decantação da FRGL a 70 °C, onde se avaliou o tempo de decantação desse componente em 60 minutos para o funil 1, 120 minutos para o funil 2 e 180 minutos para o funil 3. As massas utilizadas no processo de separação estão apresentadas na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10:** Massas utilizadas no processo de Decantação da Glicerina.

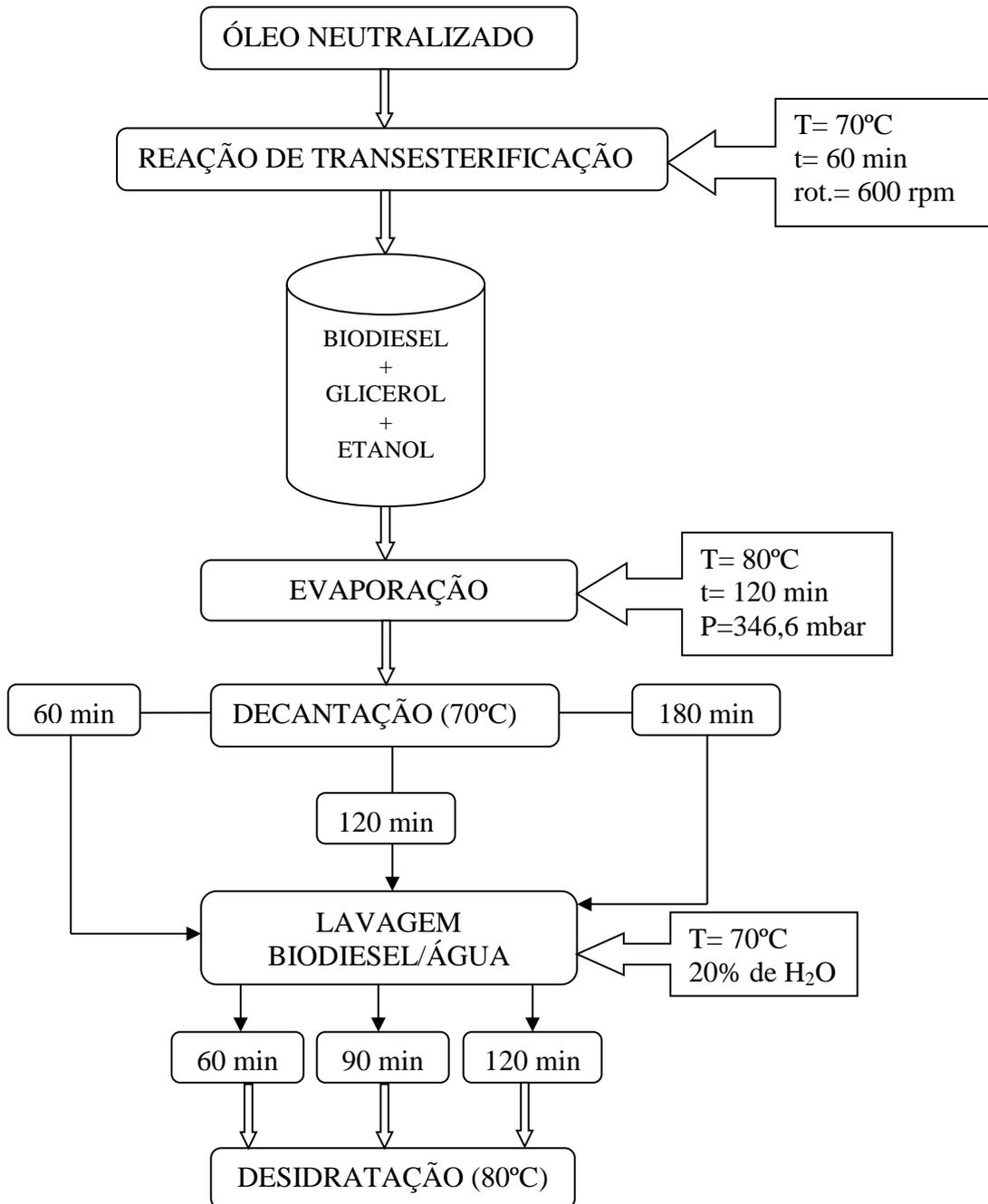
<b>Processo de Decantação (EXP. 10)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Massa de Biodiesel + Glicerina	515,62
Massa de Biodiesel no Funil 1	170,14
Massa de Biodiesel no Funil 2	170,08
Massa de Biodiesel no Funil 3	172,47

Ao final de cada um dos processos de Decantação, pesou-se a fase glicerínica sedimentada em béquers de 100 ml para sua quantificação, com isso armazenou-se as cargas da FRES e da FRGL na estufa térmica à uma temperatura menor do que a de processo. E após 24 horas avaliou-se o quanto de biodiesel se perdeu durante a decantação da glicerina (béquer de 100 ml) e o quanto de glicerol remanescente (GLR) ainda existia no biodiesel (funis de decantação), a cada tempo de operação estabelecido.

Para a quantificação do biodiesel perdido nas etapas de decantação da glicerina, com auxílio de uma pipeta Pasteur, separou-se a FRES (fase superior) da FRGL (fase inferior) e pesou-se a massa de biodiesel remanescente (BIOR) e a massa de glicerina. Assim cada uma dessas massas foram submetidas a um processo de centrifugação a temperatura ambiente sob rotação de 2000rpm por 15 minutos, para se avaliar se ainda existia alguma quantidade de BIOR na glicerina e vice-versa.

Com isso, um novo processo de separação para o GLR na fase rica em éster foi realizado, ou seja, investigou-se o processo de Lavagem em cada funil de decantação conforme será descrito no item 4.6.4. E realizou-se o processo de Desidratação do biodiesel obtido conforme será descrito no 4.6.5.

Para melhor entendimento do procedimental experimental investigado, o Fluxograma representado na Figura 4.10 nos mostra a a disposição das etapas de separação.



**Figura 4.10:** Fluxograma de como foi realizado o Experimento 10.

#### 4.6.3. Processo de Centrifugação da Mistura Multicomponente

Para a investigação do processo Centrifugação uma sexta batelada de biodiesel foi preparada (Experimento 11), sendo as massas de óleo, de etanol e de catalisador utilizadas no processo de transesterificação estão listadas na Tabela 4.11. Com isso, o produto da reação (784,56 g) foi submetido ao processo de Evaporação do etanol em excesso, sendo a temperatura de operação em 80 °C, a pressão em 346,6 mbar e um tempo de 120 minutos, esse procedimento de operação foi realizado conforme descrição mencionada no item 4.6.1.

**Tabela 4.11:** Massas dos componentes utilizados na reação de Transesterificação.

<b>Processo de Transesterificação (EXP. 10)</b>	<b>Dados de Entrada (g)</b>
Massa Óleo Neutralizado	600,0
Massa de EtOH	190,95
Massa de NaOH	2,71

Após o término da etapa de Evaporação, subdividiu-se a carga de 728,1 g (biodiesel + glicerina) em três cargas similares, mas somente duas cargas foram submetidas ao processo de centrifugação, onde se avaliaram as temperaturas de 60°C e de 70°C durante o decorrer processo de separação. A Centrifugação da mistura multicomponente ocorreu em um centrífuga eletrônica (SIGMA 6-15H) com controle digital de temperatura, tempo e rotação (Figura 4.11). Para os procedimentos experimentais o processo foi realizado durante 15 minutos, a uma velocidade de rotação de 2000 rpm em cada uma das respectivas temperaturas de operação mencionadas acima.



**Figura 4.11:** Centrífuga Eletrônica.

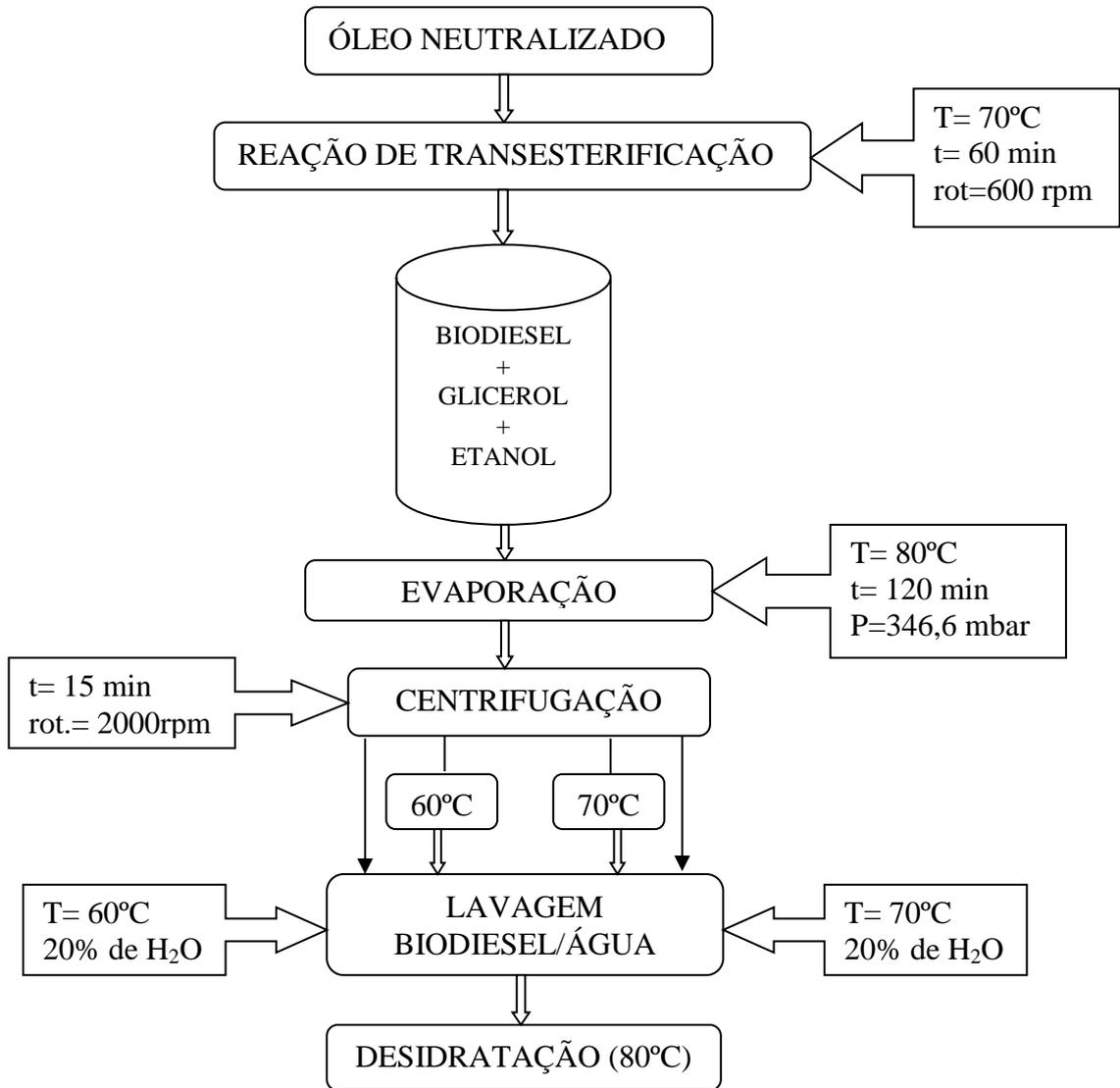
Para o início do processo de centrifugação a 60 °C tanto a massa a ser centrifugada quanto o sistema de centrifugação estavam ajustados à temperatura de operação, sendo a massa de produto (biodiesel+glicerina) 242,71 g. Com isso, transferiu-se essa massa para quatro tubos de centrifugação que foram introduzidos no equipamento para a realização do processo de separação. Assim, com auxílio de uma pipeta Pasteur, removeu-se a FRES para um erlenmeyer de 250 ml e a FRGL para um béquer de 100 ml. Então, pesaram-se em uma balança semi-analítica as duas fases para sua quantificação.

Para o início do processo de centrifugação a 70°C a massa a ser centrifugada necessitou de um breve aquecimento em um banho-maria para se ajustar a temperatura de processo, com isso o sistema de centrifugação foi ajustado em 70°C. A massa de produto (biodiesel+glicerina) submetida a esse processo foi de 223,63 g, assim transferiu-se essa massa para os quatro tubos de centrifugação que foram introduzidos no equipamento para a realização do processo de separação. Assim, com auxílio de uma pipeta Pasteur, removeu-se a FRES para um erlenmeyer de 250 ml e a FRGL para um béquer de 100 ml. Então, pesou-se em uma balança semi analítica as duas fases para sua quantificação.

Em algumas horas do término de cada procedimento de centrifugação avaliou-se o quanto de BIOR existia na fase glicérica separada (béquer de 100 ml) e o quanto de GLR ainda existia no biodiesel (erlenmeyer de 250 ml). Assim, submeteu-se as cargas de FRGL a um novo processo de centrifugação à temperatura ambiente, a uma rotação de 2000 rpm durante 15 minutos. Ao final do procedimento, pesou-se as massas de biodiesel remanescente e de glicerina em béquers distintos.

Após a separação da glicerina via Centrifugação, executou-se o processo de Lavagem que será descrito no item 4.6.4. Em seguida, realizou-se o processo de Desidratação no biodiesel produzido descrito no item 4.6.5.

Para melhor entendimento do procedimental experimental investigado, o Fluxograma representado na Figura 4.12 nos mostra a a disposição das etapas de separação.



**Figura 4.12:** Fluxograma de como foi realizado o Experimento 11.

#### 4.6.4. Processo de Lavagem da Fase Rica em Éster

O processo de Lavagem aquosa da fase rica em éster foi realizado em todos os procedimentos experimentais investigados, sendo cada um executado de uma maneira distinta, ou seja, esses procedimentos de extração serão descritos para cada um dos processos de separação da glicerina analisados, conforme apresentado abaixo:

- (i) O processo de Lavagem realizado nas cargas de biodiesel dos Experimentos 6 e 7, onde se investigou a variação da temperatura de evaporação do etanol, foi executado em uma única extração utilizando-se água destilada como solvente de lavagem, em funis de decantação, a uma razão mássica de 1:1 biodiesel/água, à temperatura ambiente. A água destilada foi pesada e introduzida no componente a ser lavado e assim homogeneizou-se

manualmente o sistema para se estabelecer o contato entre as fases. O processo de decantação da água de lavagem ocorreu por um período de 120 minutos (Figura 4.13).



**Figura 4.13:** Processo de Lavagem com água 1:1.

(ii) Para a realização do processo de Lavagem nos biodieseis dos Experimentos 8 e 9, onde se investigou a variação da pressão na evaporação do etanol, a água apresentou-se novamente como solvente de extração. O procedimento experimental, para a carga em que utilizou-se a pressão em 480,0 mbar, foi realizado em uma estufa térmica à temperatura de 60°C e a uma razão mássica de 10% de massa de água em relação a massa de biodiesel contida no funil de separação. A água destilada foi pesada e introduzida no funil, onde homogeneizou-se manualmente o sistema para se estabelecer o contato entre as fases, sendo o período de decantação da água de lavagem em 120 minutos (Figura 4.14). Assim avaliou-se através do índice de basicidade dessa água residuária, o número de lavagens necessários para remanejar qualquer quantidade de impurezas contidas no biodiesel produzido. O procedimento experimental de Lavagem, para a carga em que utilizou-se a pressão de 346,6 mbar, foi executado em uma estufa térmica à temperatura de 60°C e a uma razão mássica de 20% de massa de água em relação a massa de biodiesel contida no funil de separação. A água destilada foi pesada e introduzida na fase a ser lavada, onde homogeneizou-se manualmente o sistema, sendo o período de decantação da água residual de extração em 120 minutos (Figura 4.15). Com isso, também avaliou-se através do índice de basicidade dessa água residuária, o número de lavagens necessários para purificar o biodiesel.

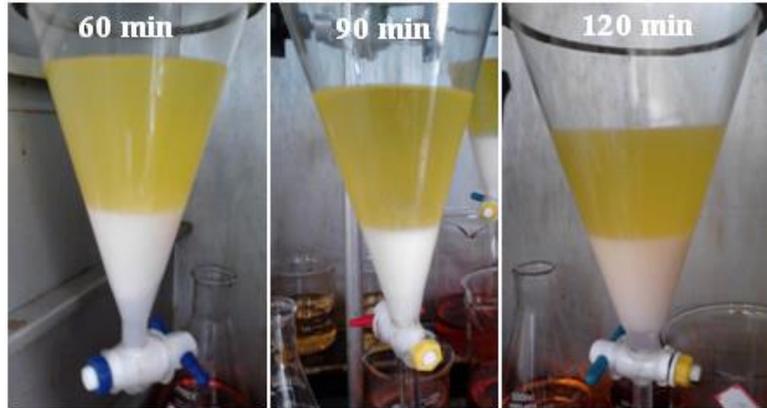


**Figura 4.14:** Processo de Lavagem do Biodiesel a 10% de água.



**Figura 4.15:** Processo de Lavagem do Biodiesel a 20% de água.

(iii) O processo de Lavagem realizado nas cargas de biodiesel do Experimento 10, onde se investigou a variação do tempo de decantação da glicerina a 70°C, foi executado em uma estufa térmica utilizando-se água destilada como solvente de extração, em funis de decantação, a uma razão mássica de 20% de água em relação a massa de biodiesel, à temperatura de 70°C (Figura 4.16). Nesse processo extração estudou-se a variação do tempo de decantação da água de lavagem, onde para o Funil 1 (Decantação da Glicerina em 60 minutos) avaliou-se o tempo de 60 minutos, para o Funil 2 (Decantação da Glicerina em 120 minutos) avaliou-se o tempo de 90 minutos e para o Funil 3 (Decantação da Glicerina em 180 minutos) avaliou-se o tempo de 120 minutos. Assim, pesou-se cada carga de água, a aqueceu e a introduziu no funil de separação destinado que encontrava-se em uma estufa térmica, e assim homogeneizou-se manualmente o sistema. Após o término dos tempos decantação estimados, analisou-se através do índice de basicidade dessa água residuária, o número de lavagens necessários para se remover quaisquer impurezas contidas na fase éster.



**Figura 4.16:** Processo de Lavagem a 70°C.

(iv) Para a realização do processo de Lavagem nos biodieseis do Experimento 11, onde se investigaram os processos de centrifugação a 60°C e a 70°C, a água apresentou-se novamente como solvente de extração. Esse processo de separação ocorreu na centrífuga eletrônica (SIGMA 6-15H), e assim estudou-se a influência das temperaturas de 60°C e 70°C, durante a centrifugação para a separação da água de lavagem da fase éster. A água e o biodiesel foram aquecidos, em uma manta aquecedora, de acordo com temperatura desejada de cada processo. Assim pesou-se a quantidade de água, correspondente a uma razão mássica de 20% de água em relação a massa de biodiesel, e a transferiu para o erlenmeyer em que estava contido cada carga de biodiesel. Em seguida, homogeneizou-se o sistema para se estabelecer o contato entre as fases e iniciou o processo de centrifugação para cada procedimento à sua correspondente temperatura de operação (60°C e 70°C) (Figura 4.17). Após cada processo de centrifugação, analisou-se, através do índice de basicidade da água residual, o número de lavagens necessários para a remoção de qualquer impureza gerada do processo de produção do biodiesel.



**Figura 4.17:** Processo de Centrifugação da Água de Lavagem.

O índice de basicidade da água residual de cada experimento mencionado acima foi realizado segundo o método titulométrico, onde em uma balança semi-analítica pesou-se a água de saída a cada etapa do processo de extração e por titulometria com ácido clorídrico 0,1 N (HCl) (Ácido Clorídrico 37% P.A.; CRQ; Lote: 1526.10/11; Pureza: 37%; Validade: 09/2014) utilizando-se Fenolftaleína P.A. (SYNTH; Lote: 142079; Validade: 04/2016) a 1% como indicador do ponto de viragem, determinou-se a quantidade de ácido necessário para neutralizar certa quantidade de água com caráter básico. O índice de basicidade, em miligramas de HCl/ grama de amostra, foi calculado pela Equação 4 citada no item 4.3.2.

Ao final de cada processo de Lavagem, foi realizado o processo desidratação do biodiesel lavado para a remoção de qualquer traço de umidade existente, uma vez que, utilizou-se água nos processos de lavagem. Este procedimento experimental será descrito no item a seguir.

### **4.6.5. Processo de Desidratação do Biodiesel**

Esse processo foi realizado, em um evaporador rotativo (Marca: Heidolph; Modelo: LABORATA 4000-OB) acoplado a um banho termostático de resfriamento (QUIMIS/Q214M2), sob ação de vácuo. A cada 15 minutos do período de processo diminuiu-se a pressão em 133,4 mbar até 80 mbar, sendo o tempo de operação 60 minutos. A temperatura de desidratação foi de 80°C monitorada com auxílio de um termômetro digital calibrado e a temperatura do fluido refrigerante para a condensação dos vapores de água foi de 10°C.

Para verificar se alguma massa de água remanescente havia sido evaporada do biodiesel produzido pesou-se a carga de biodiesel antes do início e ao final do processo e também verificou se havia a ocorrência de água no balão de coleta do fluido condensado. Após esse processo a mesma carga foi submetida a um novo procedimento de desidratação, que utilizou um aparato experimental de destilação para uma nova tentativa de separação de alguma massa de água ainda presente no biodiesel. Esse processo foi realizado a uma faixa de temperatura de 100-110°C ajustada em uma manta aquecedora com regulagem de temperatura, conforme mostrado na Figura 4.18.



**Figura 4.18:** Aparato experimental para a tentativa de separação da água.

Com isso, cada carga de biodiesel produzida foi devidamente pesada e armazenada em frasco âmbar para serem realizadas as análises físico-químicas, conforme as especificações da ANP.

### 4.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO APÓS CADA PROCESSO DE SEPARAÇÃO.

A caracterização físico-química do biodiesel produzido em cada etapa de purificação foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/FQ/UFPA) com exceção do parâmetro ponto fulgor que foi determinado no Laboratório Anexo de Operações de Separação (BIODIESEL/LAOS/FEQ/UFPA). Essas propriedades foram determinadas segundo os métodos oficiais pré-estabelecidos pela RANP N° 7 e estão listadas abaixo.

#### 4.7.1. Massa Específica a 20°C

A densidade dos ésteres etílicos (biodiesel) foi medida segundo o método ASTM D4052, em kg/m<sup>3</sup>.

#### 4.7.2. Viscosidade Cinemática a 40°C

A Viscosidade Cinemática a 40 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 445, em mm<sup>2</sup>/s utilizando-se um analisador automático de viscosidade (Figura 4.19), modelo VH1 da marca ISL.



**Figura 4.19:** Viscosímetro automático.

#### **4.7.3. Águas e Sedimentos**

A quantidade máxima do teor de água e sedimentos no biodiesel produzido foi determinada a partir do método ASTM D 2709, em % volume.

#### **4.7.4. Ponto de Fulgor**

O ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas do ensaio. O equipamento utilizado é um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7). O método aplicado para essa determinação foi o ASTM D 93, sendo o parâmetro determinado pela leitura direta no aparelho.

#### **4.7.5. Teor de Éster**

Para quantificação do teor de ésteres metílicos ou 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, em % massa, utilizando-se um cromatógrafo (CP 3800, VARIAN) com auto-injetor e equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 ml/min.

#### **4.7.6. Resíduo de Carbono**

A determinação do 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.

#### **4.7.7. Corrosividade ao Cobre**

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

#### **4.7.8. Índice de Acidez**

O índice de acidez máximo do biodiesel foi estabelecido em mg de KOH/ g, segundo o método ASTM D 664.

#### **4.7.9. Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Monoacilglicerol, Diacilglicerol e Triacilglicerol**

Os conteúdos de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos foram determinados, em % massa, por cromatografia gasosa de acordo com a norma ASTM D 6584, utilizando-se um cromatógrafo (CP 3800, VARIAN) com auto-injetor e equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar (CP 9079, VARIAN) com 15 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 10 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL/min.

#### **4.7.10. Estabilidade Oxidativa a 110°C**

A Estabilidade Oxidativa a 110°C foi determinada utilizando-se um Rancimat, modelo 743 da marca Metrohm (Figura 4.20), de acordo com a norma EN 14112, em número de horas.



**Figura 4.20:** Aparelho para determinação de estabilidade oxidativa.

#### 4.8. CÁLCULO DO RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.

Objetivando-se determinar o rendimento global ( $\eta$ ) (Equação 5) e o rendimento de cada etapa de separação envolvidas nos processos de pré-tratamento óleo de palma bruto e de purificação do biodiesel, foram realizados cálculos através dos dados operacionais de entrada e saída de cada experimento avaliado nos procedimentos experimentais descritos.

$$\eta = \frac{m_B}{m_{OB}} \times 100 \quad (5)$$

Onde,  $m_B$  é a massa de biodiesel produzido e  $m_{OB}$  é a massa inicial de óleo de palma bruto do processo de produção.

##### 4.8.1. Cálculo do Rendimento do Processo de Pré-Tratamento

O cálculo do rendimento do processo de pré-tratamento das cargas de óleo de palma bruto ( $\eta_{PP}$ ), submetidas aos procedimentos experimentais, foi realizado através da Equação 6.

$$\eta_{PP} = \frac{m_{ON}}{m_{OB}} \times 100 \quad (6)$$

Onde,  $m_{ON}$  é a massa de óleo de palma neutralizado na saída do sistema de pré-tratamento,  $m_{OB}$  é a massa de óleo de palma bruto na entrada no sistema reacional de neutralização.

#### 4.8.1.1. Cálculo do Rendimento das Etapas de Separação

O cálculo de rendimento para cada etapa de separação do BSAC ( $\eta_{PS}$ ) foi realizado em dois momentos, durante cada processo de Decantação e Filtração do BSAC e durante os processos de Lavagem realizados para a separação do BSAC remanescente. Esses cálculos foram estabelecidos conforme a Equação 7 para os processos iniciais de separação e a Equação 8 para o processo de Lavagem, de cada experimento.

$$\eta_{PS} = \frac{m_{ONPI}}{m_{OBSAC}} \times 100 \quad (7)$$

Onde,  $m_{ONPI}$  é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos iniciais de separação,  $m_{OBSAC}$  é a massa de óleo de palma neutralizado + a massa de BSAC na entrada do processo de separação inicial.

$$\eta_{PL} = \frac{m_{ONPL}}{m_{OBSACR}} \times 100 \quad (8)$$

Onde,  $m_{ONPL}$  é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos de lavagem,  $m_{OBSACR}$  é a massa de óleo de palma neutralizado+ a massa de BSACR de entrada nos sistemas de lavagem.

#### 4.8.2. Cálculo do Rendimento do Processo de Transesterificação

O cálculo do rendimento do processo de transesterificação de cada carga de óleo de palma neutralizado ( $\eta_{PT}$ ) submetido a esse processo foi realizado através da Equação 9.

$$\eta_{PT} = \frac{m_B}{m_{ONE}} \times 100 \quad (9)$$

Onde,  $m_B$  é a massa de biodiesel produzido no processo,  $m_{ONE}$  é a massa de óleo de palma neutralizado de entrada no sistema reacional de transesterificação.

4.8.2.1. Cálculo do Rendimento das Etapas de Separação

O cálculo de rendimento para cada etapa de separação da glicerina foi realizado em três momentos, durante cada processo de Evaporação ( $\eta_{PSTE}$ ) do etanol em excesso; durante cada processo separação inicial da glicerina (Decantação e Centrifugação) ( $\eta_{PSTi}$ ); e durante os processos de Lavagem ( $\eta_{PSTL}$ ) realizados para a separação de impurezas remanescentes. Esses cálculos foram estabelecidos conforme a Equação 10 para os processos de evaporação do etanol; a Equação 11 para os processos iniciais de separação da glicerina; e a Equação 12 para os processos de lavagem do biodiesel.

$$\eta_{PSTE} = \frac{m_{EE}}{m_{EEX}} \times 100 \quad (10)$$

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.

$$\eta_{PSTi} = \frac{m_B}{m_{BSM}} \times 100 \quad (11)$$

Onde,  $m_B$  é a massa de biodiesel separado no processo,  $m_{BSM}$  é a massa de biodiesel contida no sistema multicomponente (biodiesel+glicerina).

$$\eta_{PSTL} = \frac{m_B}{m_{B+GR}} \times 100 \quad (12)$$

Onde,  $m_B$  é a massa de biodiesel lavado no processo,  $m_{B+GR}$  é a massa do produto obtido dos processos iniciais de separação da glicerina (biodiesel+glicerina remanescente) de entrada no sistema para lavagem do biodiesel.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA BRUTO (*Elaeis guineensis*).

Após a aquisição das duas cargas de óleo de palma bruto realizaram-se as caracterizações físico-químicas especificadas no capítulo anterior e analisaram-se os parâmetros quantificados nos laudos recebidos de cada carga. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas para cada óleo de palma bruto (OB I e OB II).

**Tabela 5.1:** Caracterização físico-química dos óleos de palma bruto.

Características	OB I	OB II
Índice de Acidez (mg de NaOH/g de óleo)	4,99	6,69
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	207,39	209,84
Índice de Refração	1,464	1,467
Viscosidade Cinemática a 40°C	42,65	42,65
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,8890	0,8894
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	0,889	1,158
Umidade (%)	0,086	0,34
Ponto de Fusão (°C)	32,5	36,3

Diante dos resultados obtidos, o pré-tratamento desses óleos torna-se necessário para enquadrá-los em uma matéria-prima adequada para produção de biodiesel, ou seja, em uma matéria-prima de qualidade para fins combustíveis.

O principal parâmetro que reforça essa afirmação acima é o índice de acidez, pois como podemos observar os dois óleos estão com um nível elevado de acidez, em 4,99 mg de NaOH/g de óleo para o OB I e em 6,69 mg de NaOH/g de óleo para o OB II, o que é totalmente prejudicial ao processo de transesterificação etanólica via catálise básica homogênea, uma vez que para favorecer essa reação o valor deve ser inferior a 0,5 mg de NaOH/g de óleo conforme estabelecido pela ANP. Com isso, o processo de neutralização junto aos processos de separação dos coprodutos são indispensáveis para melhorar cada propriedade que influencie negativamente no processo de obtenção do biodiesel. Em relação

às demais propriedades, percebe-se a consonância dos resultados que se apresentam próximos aos limites estabelecidos por O'Brien (2003) (Tabela 3.5) para a caracterização específica do óleo de palma bruto.

### 5.2. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA BRUTO

O processo de neutralização do óleo de palma bruto é uma etapa de extrema importância para a produção de biodiesel, pois ao mesmo tempo em que esse processo se torna indispensável, ele se mostra relativamente prejudicial em virtude da geração de coprodutos que favorecem a saponificação do óleo durante a reação de transesterificação. Diante desse aspecto a reação de neutralização foi realizada de forma cuidadosa de acordo com os parâmetros operacionais de referência, pois se alguma etapa da operação for executada de forma equivocada, o rendimento desse processo cai consideravelmente, em virtude da geração de uma quantidade maior de sabões de sais de ácidos carboxílicos (borra de neutralização). Isso não foi detectado nas cinco bateladas produzidas, pois foi gerado em relação a massa de entrada do óleo, cerca de 10% em massa de borra, conforme pode-se observar na Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Produtos da Reação de Neutralização.

Nesse contexto a separação dessa borra de neutralização apresenta-se como uma etapa necessária para a obtenção de um óleo de qualidade apto a ser submetido ao processo de obtenção do biodiesel. Com isso, a escolha dos processos de separação e principalmente a análise das variáveis operacionais de processo foram fundamentais para uma eficiência de separação satisfatória.

### 5.3. PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO (BSAC)

Os processos de Decantação e Filtração utilizados para a separação do BSAC foram escolhidos, devido as fases envolvidas apresentarem uma diferença significativa em massa específica. O processo de lavagem foi escolhido por ser apresentar como uma técnica de separação baseada na solubilização de um soluto por um agente extrator, ou seja, a solubilidade da borra em meio aquoso facilita a transferência de massa entre as fases. Com as operações de separações definidas, estabeleceu-se as variáveis operacionais de tempo, relações mássicas e principalmente de temperatura como essenciais para a definição de uma provável otimização do processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto.

Os Experimentos foram investigados no intervalo de temperatura de 40 e 60 °C, em virtude de se determinar uma faixa de temperatura de operação aceitável para serem executados os processos de separação envolvidos no refino do óleo de palma neutralizado. A temperatura de 40°C foi escolhida, devido o óleo de palma à temperatura ambiente apresentar uma certa dificuldade em se estabelecer a separação do BSAC no óleo neutralizado. E a temperatura de 60°C foi escolhida, devido ser uma temperatura próxima da que se é executada a reação de neutralização, pois se fosse escolhida uma temperatura superior teríamos uma inviabilidade de processo para uma possível aplicação deste estudo em processos de escala semi- piloto, piloto e até mesmo industrial. Além disso, a decantação desse coproduto inicia-se instantaneamente após o término da reação de neutralização, o que reforça a idéia de se avaliar essa faixa de temperatura. Os tempos de processo estabelecidos, também foram atribuídos aos fatores de uma possível determinação do tempo ótimo de operação para a sua aplicação em processos de escalas maiores.

Os resultados e discussões dos processos de separação investigados serão apresentados para cada procedimento experimental realizado, ou seja, serão discutidos os resultados conforme cada etapa de separação foi investigada durante os processos de pré-tratamento.

#### 5.3.1. Processo de Decantação do BSAC

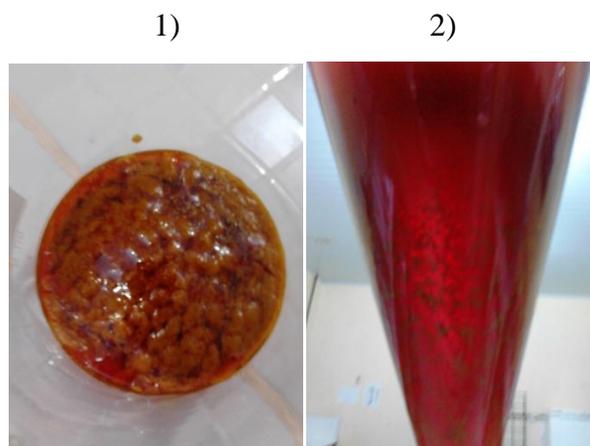
Com a realização dos processos de separação do BSAC por Decantação, observou-se duas fases, a de maior densidade (BSAC) na fase inferior e o componente de menor densidade (Óleo de Palma Neutralizado) na fase superior, com isso obteve-se as massas de óleo neutralizado e de BSAC, essas quantificações foram fundamentais para se determinar o



**Tabela 5.3:** Dados de operação do processo de Decantação a 60°C.

Processo de Decantação	Dados de Saída	Percentual
Massa de Óleo Neutralizado(g)	751,13	86,21%
Massa de BSAC + Óleo	120,16	13,79%
Massa de BSAC (g)	88,39	10,47%
Perdas em massa (g)	31,74	4,05%

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.3 podemos afirmar que o processo de neutralização para esta batelada foi eficiente do ponto de vista mássico, visto que a massa de BSAC obtida no processo, foi cerca de 10,47% da massa de entrada de óleo bruto, o que nos revela a ocorrência de uma conversão favorável à reação de neutralização. Além disso, percebeu-se que uma quantidade de óleo foi perdida durante a remoção da borra, essa perda foi significativa, pois cerca de 4,05% em massa de óleo foram perdidos com relação a massa de óleo na entrada do processo. Entretanto a massa quantificada de borra não representa sua carga total gerada, pois ao final do processo de separação observou-se novamente a presença de borra remanescente no óleo neutralizado. Os resultados discutidos acima podem ser comprovados conforme observado na Figura 5.3.

**Figura 5.3:** 1)Borra de Neutralização. 2) Óleo Neutralizado + Borra de Remanescente.

Nos dois experimentos foram perdidas certas quantidades de óleo, devido a BSAC estar parcialmente solúvel no óleo neutralizado, formando uma fase intermediária de transferência de massa, acarretando assim em um arraste de óleo durante a separação desses componentes. A temperatura influencia diretamente nesse fenômeno, pois quanto maior a temperatura de operação maior será a solubilidade dessa borra no óleo neutralizado, por isso

no Experimento 2 perdeu-se uma quantidade maior de óleo em relação a massa perdida de óleo no Experimento 1, ou seja, no processo de Decantação a 60°C a borra apresentou uma solubilidade mais elevada do que no processo de Decantação a 40°C, e isso dificultou a sedimentação dessa borra para a separação desses produtos. Vale ressaltar que no Experimento 2 obteve-se uma carga pouco maior que a carga de borra no Experimento 1, pelo fato do índice de acidez do OB I ser mais elevado que o índice de acidez do OB II, sendo esses valores apresentados anteriormente na Tabela 5.1.

Em ambos os experimentos, mesmo que à temperaturas diferentes, notou-se a necessidade da realização de outra operação de separação que executasse a separação desejada, em virtude de se observar traços da fase de maior densidade remanescente (BSACR) na fase de menor densidade (óleo), com isso estabeleceu-se que fase oleosa deveria ser submetida a um novo processo de separação. Isso nos mostra que o processo de decantação não se apresentou de forma eficaz para a remoção total da borra de neutralização.

### **5.3.2. Processo de Lavagem**

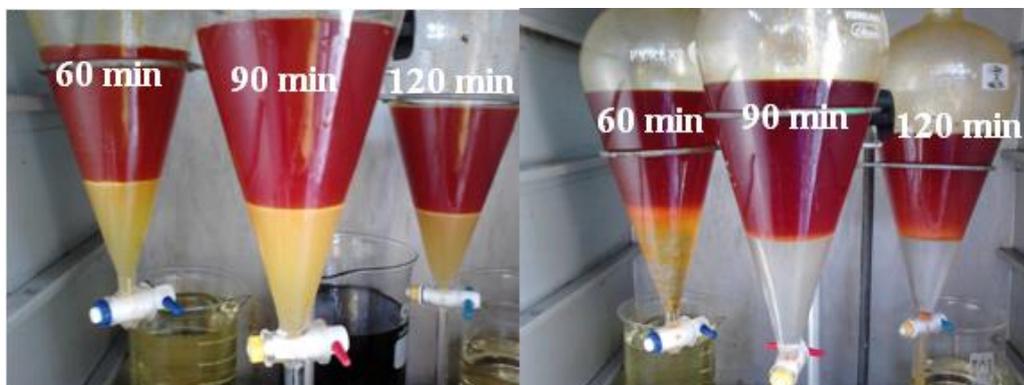
O processo de separação que melhor se enquadra para a execução da remoção do BSACR é a operação de Lavagem com água como solvente de extração, pois esse solvente tem o poder de solubilizar a borra residual do processo de decantação, e por transferência de massa separá-la do óleo, sendo esse solvente ideal para o processo devido a imiscibilidade presente entre a água e o óleo para separação desse sistema por Decantação. Na Tabela 5.4 temos os dados operacionais de entrada e saída em cada extração para os processos de lavagens a 40°C, além dos resultados para os índices de basicidade.

**Tabela 5.4:** Dados Operacionais analisados durante processo de Lavagem a 40°C.

Tempo de Decantação		1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem	4º Lavagem
<b>60 minutos</b> (255,44 g de óleo)	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	51,03	51,00	51,08	51,37
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	56,46	51,47	51,13	51,39
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,2082	0,0357	0,00718	0,00715
<b>90 minutos</b> (255,81 g de óleo)	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	51,32	51,36	51,13	51,69
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	59,12	51,93	51,34	51,7
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,2485	0,0495	0,0143	0
<b>120 minutos</b> (252,81 g de óleo)	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	50,49	50,56	50,52	50,34
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	59,30	51,14	50,65	50,40
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,2663	0,0503	0,0145	0

A Tabela 5.4 mostra a análise do tempo de decantação da água de lavagem e o número de lavagens necessários para a separação total dos traços de borra ainda contidos no óleo neutralizado, avaliando-se a variação mássica entre a massa de água na entrada e na saída do processo, assim como o índice de basicidade obtido em relação aos processos de lavagem realizados, pode-se determinar o número de lavagens necessários e o tempo ideal de decantação dessa água residual. Com isso nos experimentos onde os tempos de 90 e 120 minutos foram analisados, quatro lavagens foram necessárias para finalizar a separação desejada, sendo 90 minutos o tempo ótimo de operação para a Lavagem a 40°C, uma vez que, o índice de basicidade apresentou-se nulo e a variação mássica de extração mostrou-se insignificante em relação ao tempo de 120 minutos. No procedimento onde o tempo de decantação foi de 60 minutos seria necessário a realização de uma quinta lavagem ou até mesmo de uma sexta lavagem, devido a água residual desse processo ainda apresentar um caráter alcalino, isso porque quanto menor for esse tempo de decantação menor será o poder de extração desse processo de separação. Percebeu-se também uma diminuição, a cada lavagem, da turbidez da água (Figura 5.4) o que comprova a eficiência do processo de

Lavagem do BSACR no óleo neutralizado. Na Tabela 5.5 comprova-se os resultados discutidos, a partir dos dados listados.



**Figura 5.4:** Processo de Lavagem a 40°C na 1º e na 4º Lavagem.

**Tabela 5.5:** Massas de BSACR extraída em cada tempo de operação analisado.

Tempo de Decantação	Massa BSACR Extraída (g)	Percentual	Varição Mássica	Resultado (g)
60 minutos	5,97	24,72%	$(m_{120\text{min}} - m_{60\text{min}})$	3,61
90 minutos	8,60	35,61%	$(m_{90\text{min}} - m_{60\text{min}})$	2,63
120 minutos	9,58	39,66%	$(m_{120\text{min}} - m_{90\text{min}})$	0,98

A determinação da massa de BSAC extraída em cada processo foi atribuída em relação à diferença entre as massas de água de entrada e saída na lavagem, sendo o percentual em massa calculado, tendo base total a soma das massas extraídas, ou seja, considera-se a massa de 24,15 g como a massa de BSACR no óleo neutralizado. Assim percebe-se a proximidade em percentual, principalmente, para os processos a 90 e 120 minutos, o que confirma o resultados discutidos anteriormente. Com isso, a operação de Lavagem a 40°C foi essencial para separação total dessa borra, devido o grande poder de extração que a água possui para solubilizar todo o soluto indesejável presente na mistura.

Da mesma forma analisou-se os dados operacionais para o processo de Lavagem a 60°C. Na Tabela 5.6 temos os dados operacionais de entrada e saída em cada extração para os processos a 60, 90 e 120 minutos.

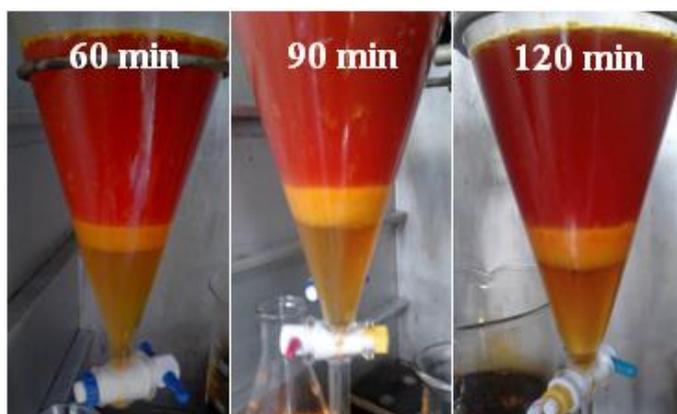
Resultados e Discussão

**Tabela 5.6:** Dados Operacionais analisados durante o Processo de Lavagem a 60°C.

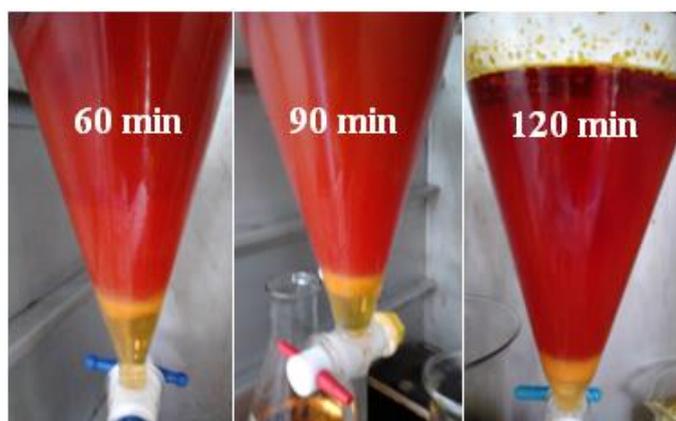
Tempo de Decantação		1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem	4º Lavagem	5º Lavagem	6º Lavagem
<b>60 minutos</b> <b>249,92 g de óleo</b>	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	50,00	49,92	50,03	49,99	50,04	50,00
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	46,56	47,42	49,82	53,26	50,54	49,25
	I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0,4855	0,2399	0,1230	0,0575	0,0151	0,0078
<b>90 minutos</b> <b>245,01 g de óleo</b>	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	49,05	49,01	49,06	49,06	49,00	49,00
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	46,78	45,01	48,5	52,53	51,00	48,72
	I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0,5324	0,2979	0,1422	0,0729	0,0225	0
<b>120 minutos</b> <b>245,56 g de óleo</b>	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	49,13	49,16	49,11	49,16	49,12	49,12
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	50,82	42,74	49,42	50,67	51,58	50,74
	I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0,5127	0,3317	0,1706	0,1361	0,0297	0

## Resultados e Discussão

Como podemos perceber na Tabela 5.6, os dados operacionais do processo mostraram-se de forma incoerente quanto a massa de saída da água de lavagem principalmente nas três primeiras lavagens, isso se deve ao fato de que a essa temperatura a borra de neutralização apresenta-se tão solúvel no óleo neutralizado que dificulta o processo total de cada extração, sendo esse processo executado parcialmente, pois notou-se através do índice de basicidade obtido em cada lavagem que uma grande parte dessa borra foi solubilizada na água de lavagem. Outro fator que pode ter contribuído para essa incoerência são os tempos de decantação, pois para a temperatura de 60°C cada tempo estabelecido foi insuficiente para a decantação total da água residuária de lavagem, uma vez que, observou-se a formação de emulsão na fase intermediária de transferência de massa, o que acarretou em uma menor massa de saída com relação a massa de entrada dessa água. Como podemos observar nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.



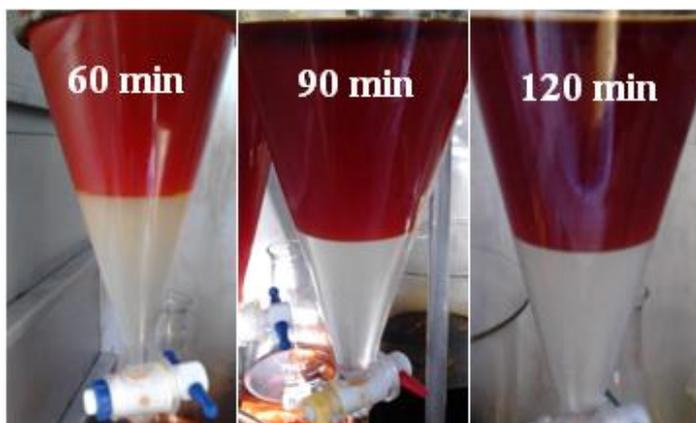
**Figura 5.5:** Formação de Emulsão durante o Processo de Lavagem a 60°C.



**Figura 5.6:** Água de Lavagem Decantada após o término dos Tempos Pré-Estabelecidos.

## Resultados e Discussão

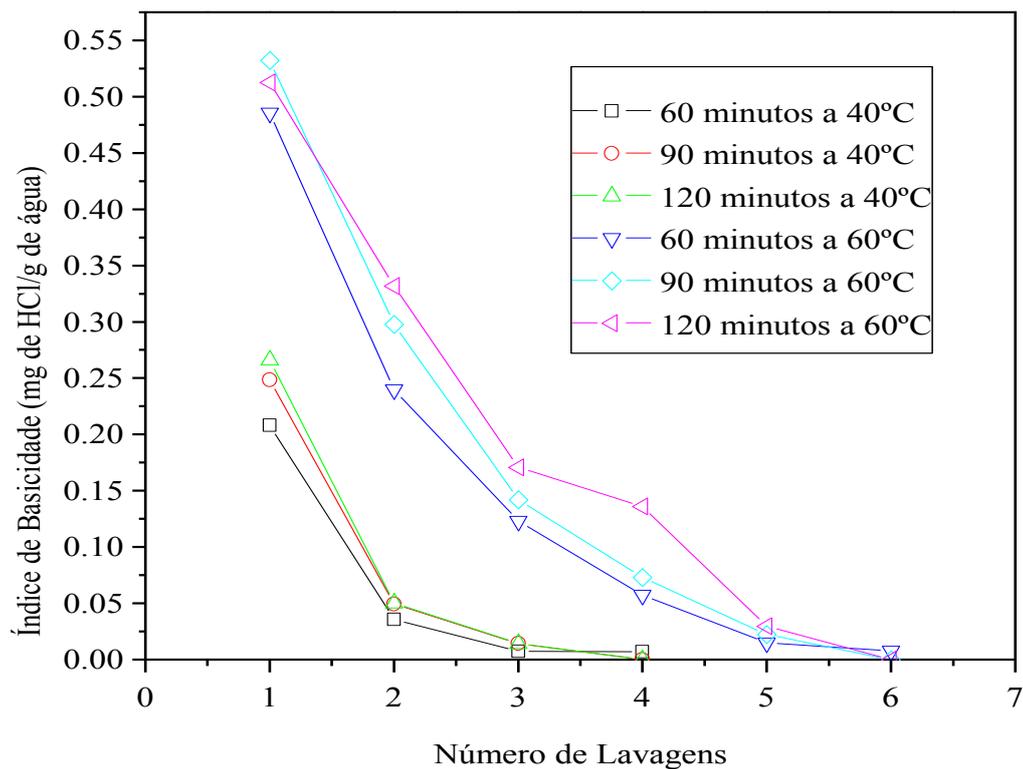
Nos experimentos onde os tempos de 90 e 120 minutos foram analisados, seis lavagens foram necessárias para finalizar a separação do BSAC, já no tempo de 60 minutos seria necessário a realização de uma sétima ou até mesmo de uma oitava lavagem para separar totalmente a borra remanescente, com isso determinou-se que 90 minutos é o tempo ótimo de operação para a lavagem a 60°C, uma vez que, o índice de basicidade obtido na última lavagem realizada foi nulo, e o resultado para o valor desse índice na quinta lavagem apresentar uma variação pequena em relação ao índice obtido para o tempo de 120 minutos. Observou-se novamente que ocorreu uma diminuição, a cada lavagem, da turbidez da água (Figura 5.7) o que comprova a eficiência do processo de Lavagem a 60°C do BSACR no óleo neutralizado.



**Figura 5.7:** Processo de Lavagem a 60°C na 6ª Lavagem.

Comparando-se os dois experimentos realizados (Processos de Lavagem a 40°C e 60°C), percebe-se pelo número de extrações que o processo a 40°C se portou de maneira mais eficaz em relação ao consumo de extratante, visto que, utilizou-se uma menor quantidade de solvente de extração para executar a separação do BSAC remanescente. Entretanto em termos de controle de qualidade para o óleo refinado obtido, o processo a 60°C apresenta-se em vantagem sobre o processo 40°C com relação a algumas propriedades físico-químicas analisadas. Podemos comprovar o fator consumo a partir do gráfico representado na Figura 5.8. E o fator qualidade a partir dos parâmetros analisados conforme apresentados na Tabela 5.7. Lembrando que estes parâmetros foram obtidos após o processo de Desidratação do óleo neutralizado e lavado, sendo os resultados dessa operação de separação discutidos no item 5.3.5.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.8:** Influência do número de lavagens sobre Índice de basicidade.

O Gráfico acima mostra o comportamento do índice basicidade entre uma lavagem e outra para cada tempo e temperatura em que foram realizados esses processos. Percebe-se que, na medida em que vão se realizando as lavagens, o índice de basicidade da água residual nas duas temperaturas investigadas, diminui. Em relação, a cada tempo de decantação investigado para a temperatura de 40°C, nota-se uma variação (distanciamento) entre os índices obtidos na primeira lavagem, já nas lavagens seguintes observa-se a aproximação desses pontos, com isso os valores dos índices de basicidade para os tempos de 90 e 120 minutos chegam a ser tão próximos que não se percebe a variação entre pontos obtidos, devido a esse fato comprovou-se que 90 minutos é o tempo ótimo de decantação da água de lavagem. Em relação, aos tempos de decantação investigados para a temperatura de 60°C, nota-se um distanciamento semelhante ao observado no processo a 40°C, entre os índices obtidos na primeira lavagem, mas durante o decorrer das lavagens esses pontos apresentam-se com uma variação significativa, mostrando-se próximos somente na quinta lavagem, o que determinou novamente 90 minutos como o tempo necessário para se proceder ao processo de Lavagem a 60°C.

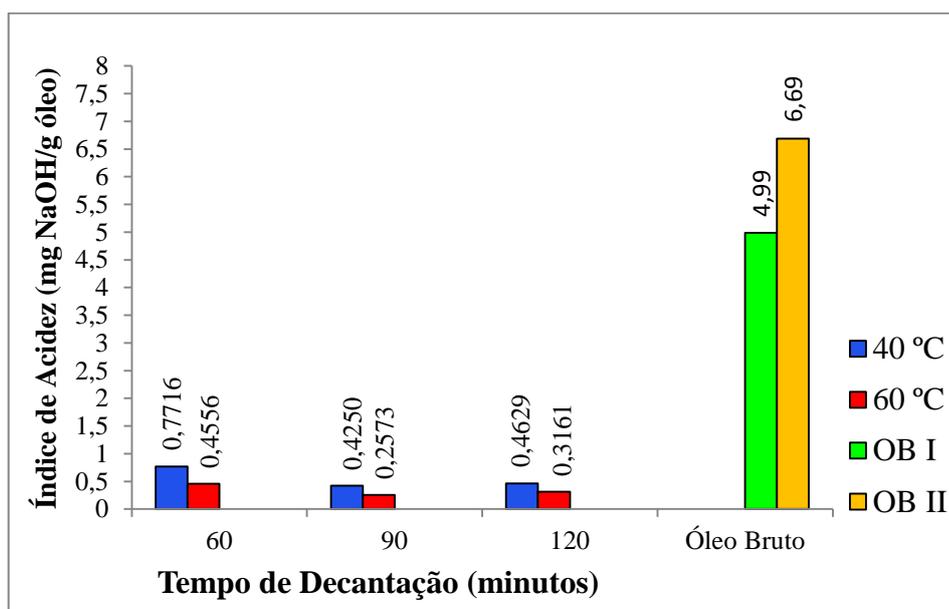
Resultados e Discussão

**Tabela 5.7:** Caracterização físico-química dos óleos obtidos após os processos de Lavagem a 40°C e a 60°C (Experimentos 1 e 2).

CARACTERÍSTICAS	Lavagem a 40°C			Lavagem a 60°C		
	60 minutos	90 minutos	120 minutos	60 minutos	90 minutos	120 minutos
Índice de Acidez (mg de NaOH/g de óleo)	0,7716	0,4250	0,4629	0,4556	0,2573	0,3161
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	197,63	200,95	197,16	197,49	196,53	196,79
Índice de Refração	1,462	1,459	1,461	1,460	1,457	1,458
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	41,16	36,37	36,87	36,10	34,28	35,03
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,8882	0,8880	0,8879	0,8841	0,8838	0,8837

## Resultados e Discussão

Na Tabela 5.7 encontram-se algumas das principais propriedades físico-químicas que determinam, se o óleo é uma matéria-prima de qualidade apta a ser submetida ao processo de transesterificação para a produção de biodiesel. Nota-se que esses parâmetros sofreram influência direta das variáveis operacionais de separação estabelecidas, as quais cada carga de óleo foi submetida, ou seja, essas propriedades variaram de acordo com os tempos de processo analisados e principalmente com a temperatura de cada etapa de pré-tratamento executada. Além disso, verificou-se que os processos de pré-tratamento executados foram satisfatórios, pois ocorreu uma melhora significativa dos principais parâmetros de qualidade que determinam uma conversão favorável para a reação de transesterificação via catálise homogênea básica. Podemos comprovar a influência dessas variáveis e essa melhora em cada propriedade físico-química obtida a partir da análise dos gráficos abaixo representados nas Figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13.

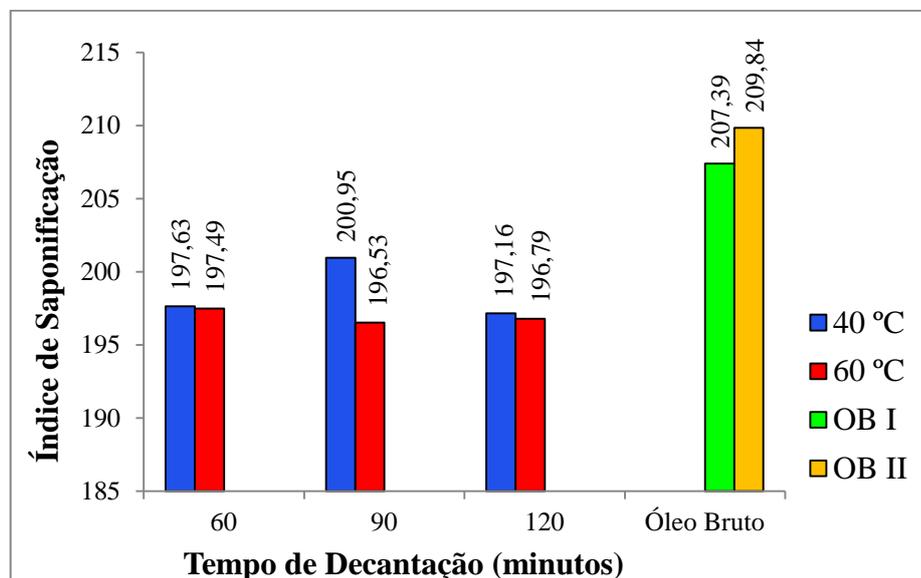


**Figura 5.9:** Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de acidez.

Como podemos perceber no Gráfico acima, o índice de acidez sofreu influência significativa dos processos de pré-tratamento às quais cada batelada de óleo bruto foi submetida, pois além do processo de neutralização ter contribuído satisfatoriamente para a redução desse parâmetro, temos ainda a influência direta de como foram conduzidos os processos de separação de cada experimento, isso porque os valores da concentração de ácidos graxos livres se diferem em função da temperatura de processo e do tempo decantação do solvente de extração. A maioria desses índices obtidos, com exceção do experimento à

## Resultados e Discussão

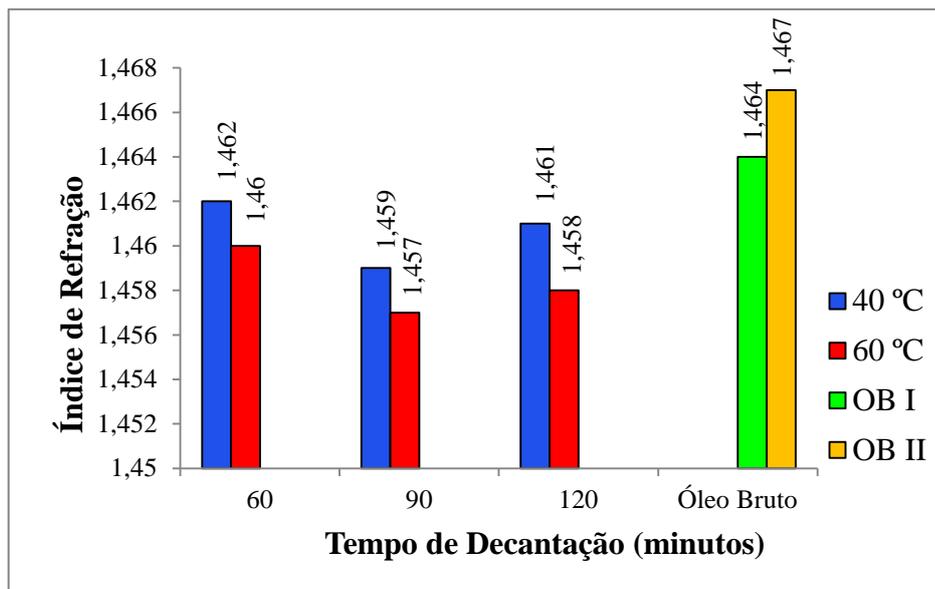
40°C que investigou o tempo de decantação da água de lavagem em 60 minutos, está em conformidade com limite máximo (0,5 mg de NaOH/g de óleo) estabelecido pela ANP, para uma conversão favorável de reação para o processo de transesterificação.



**Figura 5.10:** Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de saponificação.

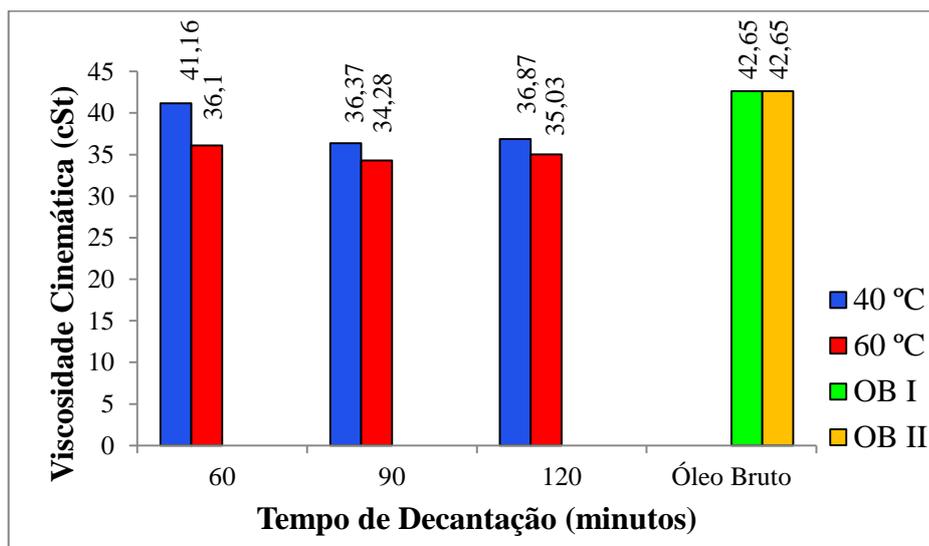
No gráfico acima, percebe-se uma pequena redução do índice saponificação para os processos de pré-tratamento realizados em relação ao índice obtido para os óleos brutos, o que não é significativo para a avaliação das variáveis operacionais de separação, pois esse parâmetro é uma característica relativamente particular associada à composição de cada óleo vegetal e não interfere no processo de transesterificação. Os resultados obtidos estão entre os valores de referência (196 a 210 mg de KOH/g de amostra) estabelecidos por O' Brien (2003) para o óleo de palma.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.11:** Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre o índice de refração.

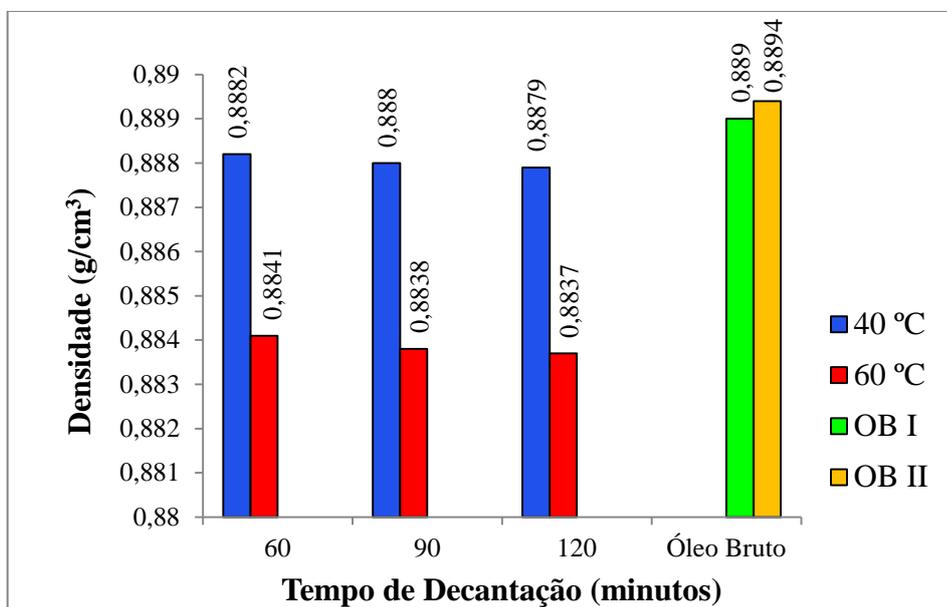
Para essa propriedade, os processos de pré-tratamento aplicados em cada batelada investigada não foram tão relevantes, pois a variação entre esses valores foi insignificante, entretanto essa pequena variação no índice de refração demonstra uma coerência nos resultados, uma vez que, esse parâmetro é relativamente afetado, segundo Berl e D'Ans (1957), pelo teor de ácidos graxos livres, pelo processo natural de oxidação e por tratamentos térmicos.



**Figura 5.12:** Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre a viscosidade cinemática.

## Resultados e Discussão

A viscosidade cinemática de óleos vegetais é uma propriedade físico-química de grande relevância tanto para qualidade do óleo, quanto para a obtenção via transesterificação de um biocombustível de qualidade. Com isso, no gráfico acima, percebe-se que ocorreu um decréscimo desse parâmetro em relação ao resultado da viscosidade dos óleos brutos, com a aplicação dos processos de pré-tratamento investigados, essa redução pode ter sido influenciada pela diminuição em concentração dos ácidos graxos livres, pois nesses componentes são encontradas as insaturações das moléculas de triglicerídeos. Assim com essa menor concentração as interações moleculares são menos eficientes acarretando em uma menor viscosidade do óleo.



**Figura 5.13:** Influência dos tempos de decantação da água de lavagem e da temperatura de operação sobre a densidade.

Após a aplicação dos processos de pré-tratamento investigados, percebe-se uma redução quase que desprezível para as densidades obtidas em cada processo a 40°C, já para as densidades obtidas em cada processo a 60°C esse decréscimo, mesmo que pequeno, foi significativo para a avaliação desse parâmetro, pois densidade é uma propriedade que está diretamente relacionada à viscosidade, sendo essas propriedades uma consequência da outra, isso se deve ao fato de ambas dependerem de fatores ligados às insaturações presentes na estrutura molecular dos óleos vegetais. Esse fato confirma a coerência entre os resultados obtidos para essas características físico-químicas.

### 5.3.3. Processo de Filtração

Para realizar o processo de Filtração dos produtos obtidos da reação de neutralização, foi necessária a realização desse experimento a temperaturas acima da temperatura ambiente, isso porque o óleo de palma, em condições normais, possui uma viscosidade elevada dificultando assim o seu escoamento pelo meio filtrante, o que acarretaria em um tempo bastante elevado para a execução dessa operação de separação, sendo esse, um fator que inviabilizaria o processo. Além do mais outro fator que favorece para que esse processo seja realizado à quente é a condição térmica que esses produtos apresentam ao final da reação, pois esses componentes podem ainda estar com uma temperatura equivalente à temperatura de reação (65°C). Então como logo seguida são executadas as operações de separação é necessária à investigação da temperatura mínima de separação para proceder ao processo de Filtração, isso nos remete em analisar até que temperatura pode-se deixar que esse sistema permaneça sem fornecimento de calor para realização de uma separação eficiente. Assim avaliaram-se as temperaturas de operação de 40, 50 e 60°C para estabelecer, se os intervalos de temperatura investigados oferecem uma forma viável de separação dos componentes envolvidos e de que maneira essas variáveis influenciam na qualidade do óleo palma. Na Tabela 5.8 estão listados os dados operacionais de cada experimento.

**Tabela 5.8:** Dados Operacionais dos Processos de Filtração.

Processo de Filtração	Experimentos					
	40°C	(%)	50°C	(%)	60°C	(%)
Massa de Entrada do Produto (g)	1554,09	100	881,83	100	886,32	100
Massa de Óleo Filtrado (g)	1333,62	85,81	782,48	88,73	778,47	87,81
Massa de BSAC (g)	199,49	13,30	90,65	10,59	94,78	11,13
Perdas em massa de Óleo(g)	20,98	1,55	8,7	1,10	12,95	1,64
Tempo Obtido (horas)	14	-----	8	-----	6	-----

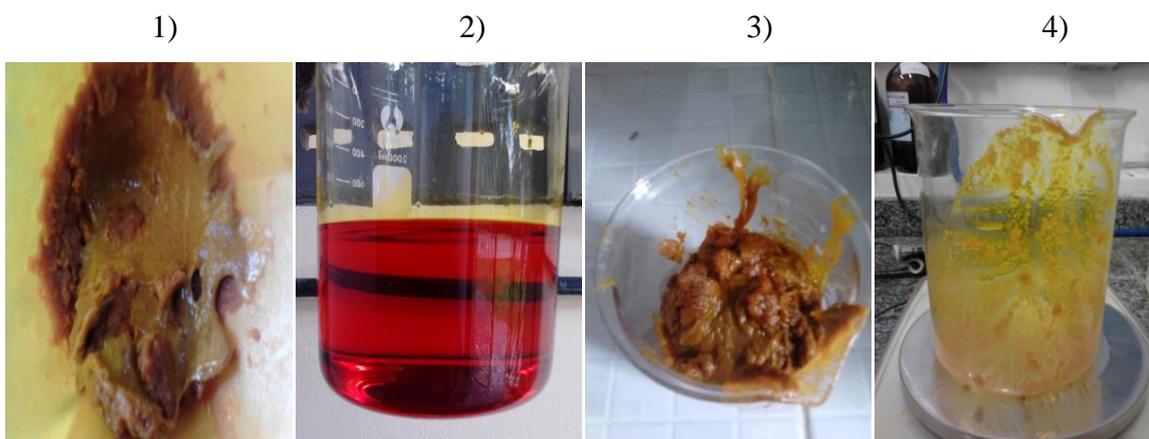
Podemos afirmar a partir dos resultados mostrados na tabela acima, que os processos de neutralização realizados, para a investigação das temperaturas de filtração, apresentaram-se com uma conversão favorável para a neutralização do óleo, pois para todos os experimentos obteve-se cerca de menos 14% em massa de BSAC em relação à massa de entrada de óleo

## Resultados e Discussão

bruto. Quanto a etapa de Filtração pode-se afirmar que processo demonstrou uma forma eficiente de separação do BSAC, pois as massas de óleo neutralizado e filtrado obtidas após os processos são, em média, cerca de 87,45% em massa com relação à massa de entrada do produto de neutralização (Óleo+BSAC). Considerando-se as massas de óleo perdido durante o processo, percebem-se perdas em massa insignificantes com relação ao percentual obtido, que foi em torno de 1,43%, sendo essas porcentagens determinadas a partir da razão entre a massa perdida e a soma das massas de óleo filtrado e de óleo perdido.

O tempo obtido em cada experimento foi fator decisivo para a determinação de temperatura mínima de separação durante o processo de filtração, pois como podemos perceber o tempo gasto para finalizar o processo de Filtração a 40°C foi superior em seis horas com relação à Filtração a 50 °C e superior em oito horas considerando-se a Filtração a 60°C, essas grandes variações temporais ocorreram devido à diminuição da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura, ou seja, com menor viscosidade tem-se um melhor escoamento do óleo pelo meio poroso de filtração.

Outro fator que chamou atenção para a eficácia do processo de Filtração foi a não percepção de BSAC remanescente no óleo filtrado e a não ocorrência de óleo no BSAC separado em todos os experimentos analisados, ou seja, não ocorreram perdas significativas durante a transferência de massa desses componentes no momento da separação, sendo as perdas observadas no processo, desperdícios no decorrer da execução dos procedimentos. Podemos observar esses fatores nas Figuras 5.14.



**Figura 5.14:** 1) BSAC retido pelo meio filtrante. 2) Óleo Filtrado. 3) BSAC sem nenhuma ocorrência nítida de óleo. 4) Perdas durante o decorrer dos experimentos.

## Resultados e Discussão

Como não se observou traços de borra nos óleos filtrados, analisaram-se as mesmas variáveis operacionais envolvidas no processo de Lavagem que foi realizado para a separação do BSAC remanescente no óleo proveniente dos processos de decantação investigados. Essas cargas foram submetidas ao processo de lavagem com o intuito de se verificar se ainda havia quantidades de BSACR no óleo neutralizado e filtrado. Com isso, na Tabela 5.9 são apresentados os dados operacionais para a lavagem de cada óleo filtrado obtido à sua respectiva temperatura.

**Tabela 5.9:** Dados operacionais analisados durante a Lavagem dos óleos filtrados.

Dados Operacionais Lavagem	Óleo Filtrado a 40°C			Óleo Filtrado a 50°C			Óleo Filtrado a 60°C		
	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
<b>1º Lavagem</b>									
$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	90,33	90,13	86,59	51,84	52,09	51,35	50,82	50,82	51,08
$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	90,36	90,12	86,63	51,82	52,06	51,63	50,11	50,71	51,04
I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>2º Lavagem</b>									
$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	89,56	89,54	86,30	51,85	52,12	51,4	50,81	50,82	51,08
$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	89,26	89,59	86,14	51,79	52,15	51,59	50,47	50,97	51,04
I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>3º Lavagem</b>									
$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	89,37	90,36	86,50	51,88	52,09	51,34	50,81	50,80	51,08
$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	89,58	90,34	86,73	51,94	52,16	51,52	51,68	50,86	51,13
I.B. (mg HCl/ g H <sub>2</sub> O)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Na Tabela acima, nota-se que o processo de Filtração a quente foi essencial para a separação total do BSAC, devido todos os resultados de índice de basicidade da água de

## Resultados e Discussão

lavagem residual ser nulos. Nesse processo foram realizadas três lavagens somente para comprovar a eficiência que a Filtração possui para separar esse sistema multicomponente.

Com isso analisou-se as propriedades físico-químicas de cada carga submetida aos processos investigados, para verificar a influência da variação dessas condições operacionais em alguns parâmetros que determinam a qualidade do óleo refinado. Os resultados para esses parâmetros estão listados na Tabela 5.10. Vale lembrar que esses resultados foram obtidos após aplicação do processo de Desidratação do óleo vegetal. Sendo esse processo, avaliado no item a seguir.

**Tabela 5.10:** Caracterização dos óleos submetidos aos processos de Filtração e de Lavagem.

Características	Óleo Filtrado a 40°C			Óleo Filtrado a 50°C			Óleo Filtrado a 60°C		
	Processo de Lavagem			Processo de Lavagem			Processo de Lavagem		
	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Índice de Acidez (mg de NaOH/g de óleo)	0,240 3	0,237 5	0,238 9	0,145 6	0,139 8	0,138 3	0,138 6	0,106 7	0,118 7
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	205,8 7	201,3 8	202,0 2	204,5 3	202,1 5	202,3 2	198,7 5	196,6 6	196,8 0
Índice de Refração	1,462	1,460	1,461	1,460	1,459	1,459	1,458	1,456	1,456
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	34,65	34,06	34,10	33,81	33,21	33,11	33,15	31,86	32,61
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,887 4	0,887 2	0,887 1	0,886 6	0,886 2	0,886 2	0,885 7	0,885 4	0,885 6

A partir dos parâmetros listados na Tabela acima, pode-se verificar que em relação a variação da temperatura de operação temos uma leve influência dessa variável sobre as propriedades físico-químicas analisadas, pois os valores de cada parâmetro, possuem uma variação pequena entre seus valores. Quanto a variação do tempo de decantação da água de

extração em cada temperatura analisada observa-se uma influência quase desprezível dessa condição operacional sobre as mesmas propriedades analisadas, pois entre os valores observa-se uma divergência insignificante. Além disso, vale ressaltar que essa caracterização físico-química apresentou-se em conformidade, pois em relação aos parâmetros obtidos na caracterização do óleo bruto (OB I) melhorou-se significativamente a qualidade de todas as cargas submetidas ao processo de Filtração, onde se destacam o índice de acidez e a viscosidade cinemática como as características de maior relevância para avaliar se óleo pré-tratado está apto para ser utilizado em processo de transesterificação via catálise básica homogênea.

Diante de todos esses aspectos, temos que o processo de Filtração simples a quente para a separação do produto reacional do processo de neutralização possui uma temperatura de operação mínima de 50°C, pois tanto os resultados operacionais quanto os resultados de controle de qualidade apresentaram-se satisfatórios com relação à viabilidade do processo.

### **5.3.4. Processos de Desidratação**

Os processos de Desidratação à vacuo foram realizados com o objetivo de se avaliar se a separação da água de lavagem por decantação foi efetiva, uma vez que, esse solvente de extração poderia estar remanescente no óleo lavado.

Após o término de alguns processos de Lavagem, observou-se uma pequena ocorrência de traços de água no óleo, principalmente nos processos de extração realizados para as cargas de óleo onde investigou-se a separação do BSAC por decantação (Experimentos 1 e 2). Assim o processo de Desidratação foi realizado e mesmo em condições extremas de processo (100°C/80 mbar) não conseguiu-se realizar com êxito essa separação, pois não quantificou-se nenhuma massa de água durante a execução do processo. Isso reflete em duas hipóteses: uma é que o processo de Lavagem se comportou de forma eficiente quanto à separação da água; e a outra é que o equipamento (evaporador rotativo) utilizado para se proceder à Desidratação foi ineficaz para a realização dessa operação de separação.

A fim de avaliar, se a última hipótese possui fundamento realizou-se um teste nas mesmas condições de operação para avaliar, se com grandes porções de água no óleo essa separação seria concretizada pelo equipamento. Com isso observou-se que o processo de desidratação à vacuo realizado no evaporador rotativo não é o procedimento mais indicado para a separação do sistema água-óleo em escala de laboratório, pois observou-se que a água,

ao evaporar condensava antes mesmo de atingir o estágio de troca térmica do equipamento, como mostrado na Figura 5.15. Diante desse fator, quando necessário, os processos de Desidratação dos óleos neutralizados e lavados foram executados em uma estufa térmica, onde ajustou-se a temperatura em 100-110°C e aguardou-se a evaporação de qualquer massa de água. Essa forma de desidratação do óleo não foi investigada no presente trabalho, pois seu princípio de separação foge da proposta de aplicação desse estudo em escala de processos superiores.



**Figura 5.15:** Condensação da água antes de atingir o estágio de troca térmica.

#### 5.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO INVESTIGADOS

A comparação entre os resultados obtidos nos processos de separação investigados é fundamental para a análise desse estudo, pois para realizar essa comparação serão considerados os rendimentos obtidos em cada etapa do processo de pré-tratamento e a influência das variáveis operacionais estabelecidas em cada processo de separação no controle de qualidade dos óleos obtidos.

##### 5.4.1. Análise dos Rendimentos

Na Tabela 5.11 estão listados os rendimentos obtidos de cada experimento a partir dados de entrada e saída em cada etapa dos processos de separação estudados. Esses rendimentos foram obtidos em função das massas dos componentes resultantes de cada processo. Para os cálculos de rendimento foram utilizadas a Equação 5 para o processo de Neutralização, a Equação 6 para o processo de Decantação e Filtração e a Equação 7 para o processo de Lavagem. Além disso, perdas recorrentes em massa de óleo foram observadas

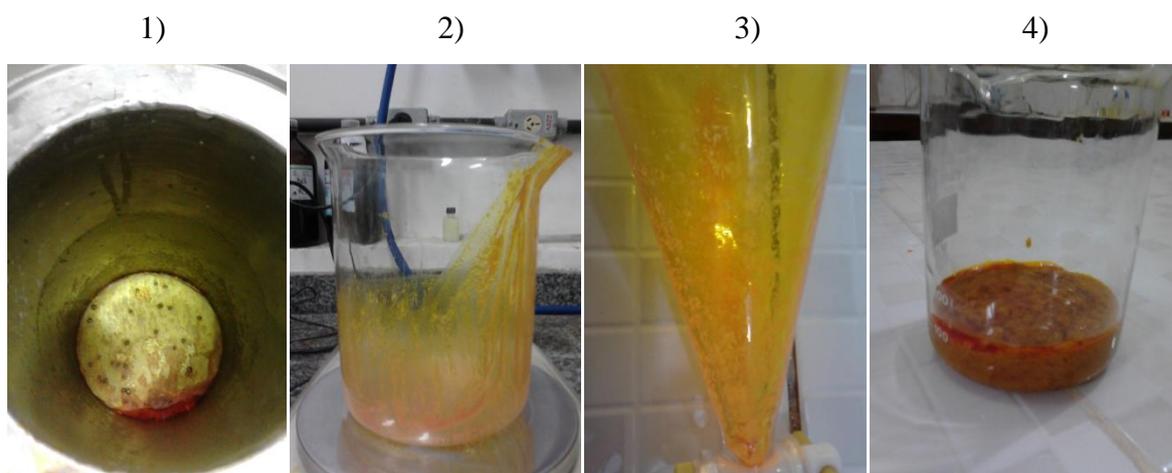
## Resultados e Discussão

durante a execução de todo procedimento experimental, sendo perdas de processo e perdas durante transferência dos componentes envolvidos de uma vidraria para outra, essas perdas influenciaram diretamente no rendimento de cada processo, podemos visualizar essas perdas a partir da Figura 5.16.

**Tabela 5.11:** Rendimentos obtidos em cada processo de separação.

Experimentos	$\eta_{PS}(\%)$	$\eta_{PL}(\%)$	$\eta_{Global}$ de Processo (%)
EXP. 1	89,01	98,41	88,45
EXP. 2	85,89	98,95	86,79
EXP. 3	86,63	-----*	87,65
EXP. 4	88,87	-----*	89,31
EXP. 5	87,84	-----*	89,26

\*Rendimentos não avaliados para o cálculo do rendimento do processo de Lavagem.



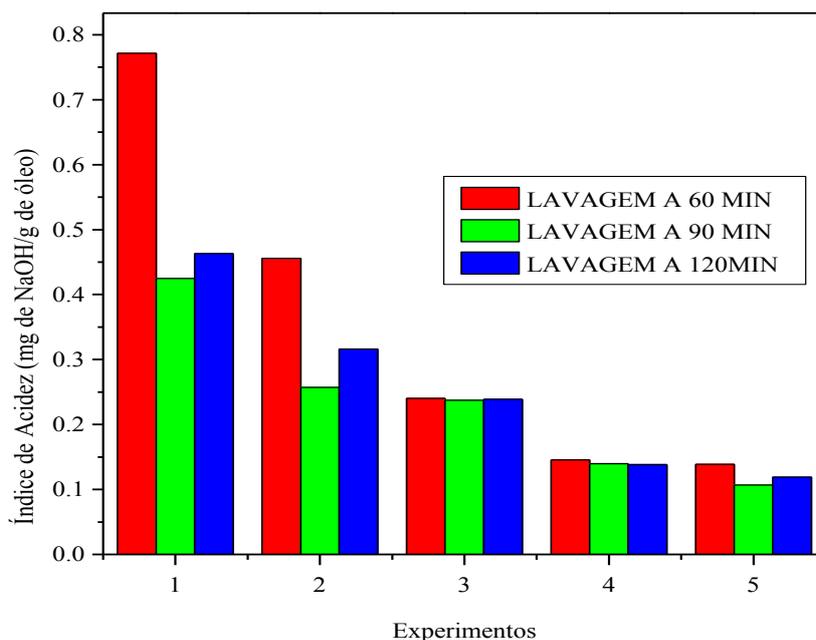
**Figura 5.16:** 1) Perdas no reator. 2) Perdas nos béquers. 3) Perdas no funis de decantação. 4) Perdas durante o processo.

Ao analisar a Tabela 5.11, percebe-se que maiores rendimentos de óleo neutralizado foram obtidos nos processos de separação em que investigaram-se os processos de Filtração. Para a obtenção desses rendimentos não consideraram-se os processos de Lavagem realizados, o que certamente diminuiria os rendimentos desses processos, uma vez que esse processo foi desnecessário para o pré-tratamento do óleo palma bruto que utilizou a Filtração como operação de separação do BSAC. Mesmo com melhores rendimentos para os Experimentos 4 e 5, notou-se que os rendimentos obtidos para os experimentos que utilizaram

os processos de decantação também foram satisfatórios, visto que, esses rendimentos estão acima de 80% para a obtenção de óleo de palma neutralizado.

#### 5.4.2. Influência das Variáveis Operacionais no Controle de Qualidade dos Óleos Neutralizados Obtidos

Para verificar a influência das variáveis operacionais envolvidas em cada procedimento realizado em relação a qualidade do óleo pré-tratado obtido, analisaram-se somente os parâmetros de índice de acidez e viscosidade cinemática a 40°C, pois são as propriedades físico-químicas importantes para a determinação de um óleo de qualidade para a obtenção de biodiesel. Com isso analisou-se esses dois parâmetros físico-químicos em relação aos experimentos realizados a partir dos gráficos representados nas Figuras 5.17 e 5.18.

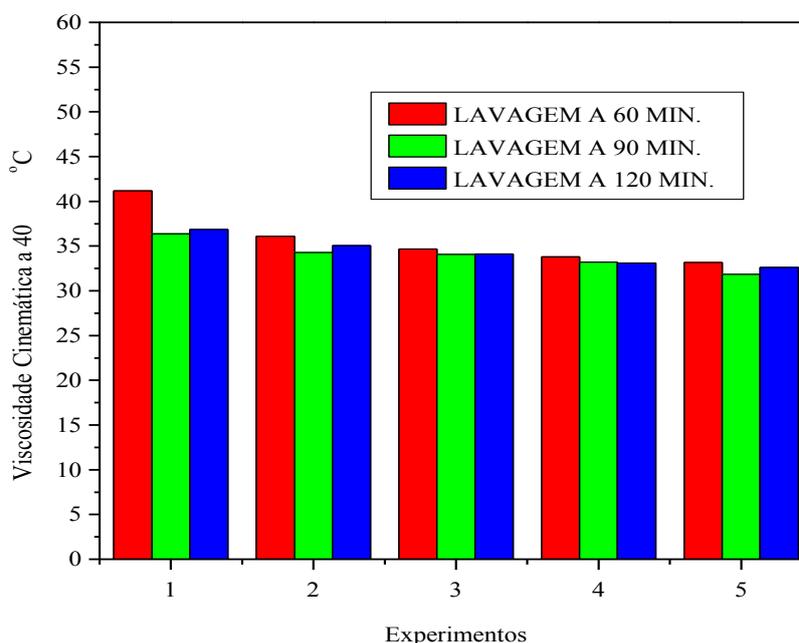


**Figura 5.17:** Influência dos Experimentos em relação ao Índice de acidez.

Podemos perceber que o índice acidez sofreu uma influência significativa em relação a cada procedimento experimental. Essa influência está diretamente ligada, principalmente, aos tipos de operação de separação que foram aplicadas inicialmente em cada experimento (Decantação e Filtração do BSAC) e às temperaturas de operação que foram investigadas durante a execução desses processos, pois notou-se um decréscimo desse índice a medida em

## Resultados e Discussão

que conduziu-se os experimentos. Outro fator que chamou atenção, foi o tempo de decantação do solvente de extração investigado nos processos de Lavagem, pois para os Experimentos 1 e 2 essa variável operacional foi de grande influência quanto aos níveis de acidez, mas para os Experimentos 3, 4 e 5 esse tempo de decantação não se mostrou essencial para ser considerado como uma variável operacional de relevância que influencie diretamente na qualidade dos óleos neutralizados obtidos, pois a variação, entre os índices de acidez determinados, não foi considerável no ponto de vista da concentração de ácidos graxos livres.



**Figura 5.18:** Influência do Experimentos em relação à viscosidade cinemática a 40°C.

Podemos perceber que a viscosidade cinemática a 40°C sofreu uma influência não tão considerável, mas significativa quanto a coerência dos resultados apresentados, pois quanto maior a concentração de ácidos graxos livres ainda presentes no óleo pré-tratado maior será a viscosidade desse óleo. Com isso, essa propriedade físico-química se comportou de forma semelhante quanto à distribuição dos resultados para o índice de acidez, ou seja, notou-se um decréscimo desse índice a medida em que conduziu-se os experimentos.

Assim, a partir da análise 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 de Filtração a 50°C como um procedimento de separação satisfatório para se executar com eficiência a remoção da borra de sais de ácidos carboxílicos gerados na etapa de neutralização do óleo de palma bruto.

### 5.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os processos reacionais de transesterificação via catálise básica homogênea do óleo de palma previamente tratado foram realizados de forma satisfatória, ou seja, percebeu-se pelo aspecto dos produtos na saída do reator que a conversão reacional foi favorável para formação de éster, uma vez que, detectou-se visualmente uma queda significativa da viscosidade desse produto em relação a viscosidade característica do óleo de palma pré-tratado. Entretanto verificou-se que os produtos da reação mostraram-se de forma atípica, pois os componentes gerados apresentaram-se como uma mistura homogênea conforme observa-se na Figura 5.19. Com isso investigou-se o processo de purificação do biodiesel a partir da aplicação dos processos de separação mais indicados para esse tipo de sistema multi-componente, avaliando-se através dos rendimentos obtidos e da qualidade do biodiesel produzido, a influência das variáveis operacionais envolvidas em cada etapa de separação.



**Figura 5.19:** Produto da Reação de Transesterificação.

### 5.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES GERADOS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os processos de separação utilizados para purificar o biodiesel obtido foram escolhidos de acordo com as propriedades físicas dos componentes gerados da reação de transesterificação, ou seja, a determinação de cada etapa de separação veio em consequência de qual espécie química poderia ser removida da fase éster, de modo a viabilizar a separação desses componentes de forma eficiente. O processo de Evaporação do etanol em excesso foi aplicado, devido essa substância possuir um menor ponto de ebulição em relação às outras

fases presentes na mistura, isto é, o fornecimento de calor à mistura facilita a transferência de massa através da mudança de estado físico do etanol. O processo de Decantação e Centrifugação para a separação da fase glicérica foi efetuado, em virtude dessa fase possuir uma diferença significativa em massa específica com relação a fase éster, com isso percebe-se uma distinção no aspecto das fases envolvidas o que permite a sua separação por meio das forças gravitacional e centrífuga. O processo de Lavagem do biodiesel foi escolhido por ser apresentar como uma técnica de separação fundamentada na solubilização de um soluto por um agente extrator, ou seja, solubilidade de resíduos de catalisador e da fase glicérica em meio aquoso facilitando a transferência de massa entre esses componentes. Com as operações de separações definidas, estabeleceu-se as variáveis operacionais de pressão, tempo, razões mássicas e principalmente de temperatura como essenciais para a definição de uma provável otimização do processo de purificação do biodiesel produzido via transesterificação etanólica homogênea.

Os Experimentos foram investigados no intervalo de temperatura de 60°C, 70°C e 80°C, sendo 70°C e 80°C as temperaturas investigadas durante o processo de separação do etanol em excesso e as temperaturas de 60°C e 70°C para os processos posteriores de separação. Estipulou-se essas temperaturas em virtude de se determinar parâmetros de operação aceitáveis para serem executados os processos de separação aplicados na purificação do biodiesel. Com isso, se fossem escolhidas temperaturas superiores às quais foram designadas a cada operação de separação teríamos a inviabilidade dos processos para uma possível aplicação deste estudo em processos de escala semi-piloto, piloto e até mesmo industrial. Os tempos de processos estabelecidos, assim como as pressões analisadas durante a evaporação do álcool, também foram atribuídos aos fatores de uma determinação de parâmetros operacionais viáveis para a sua aplicação em processos de escalas superiores.

Os resultados e discussões dos processos de separação investigados serão apresentados para cada procedimento experimental realizado, ou seja, serão discutidos os resultados conforme cada etapa de separação foi analisada durante os processos de purificação do biodiesel.

### 5.6.1. Processos de Evaporação do Etanol

Nos Experimento 6 e 7 foram avaliados os comportamentos de cada processo durante a Evaporação do etanol com relação a diferença de temperatura (70°C e 80°C) entre os experimentos de acordo com a variação de pressão estimada, em um determinado período de tempo. Com isso temos os dados de processo apresentados na Tabela 5.12.

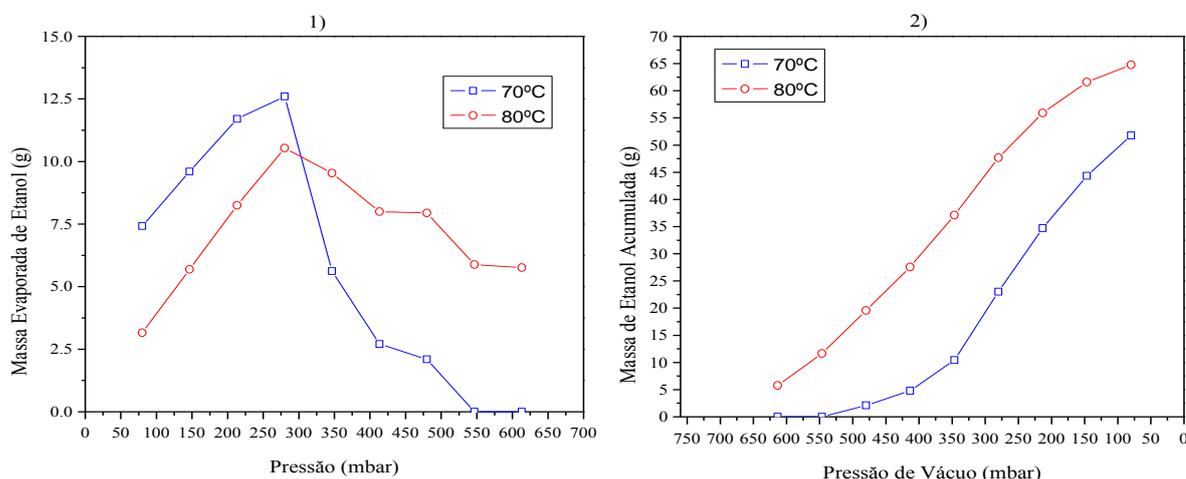
**Tabela 5.12:** Dados dos processos de Evaporação do Etanol a 70°C e 80°C.

Variáveis Operacionais		Experimento 6 (70°C)			Experimento 7 (80°C)		
Pressão (mbar)	Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	Porc. (EtOH)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	Porc. (EtOH)
613,3	20	0	0	0	5,76	5,76	7,88%
546,6	20	0	0	0	5,88	11,64	8,04%
480,0	20	2,10	2,10	2,87%	7,94	19,58	10,86%
413,3	20	2,71	4,81	3,70%	8,00	27,58	10,94%
346,6	20	5,62	10,43	7,68%	9,54	37,12	13,05%
280,0	20	12,60	23,03	17,23%	10,54	47,66	14,44%
213,3	20	11,70	34,73	16,00%	8,25	55,91	11,28%
146,6	20	9,60	44,33	13,13%	5,69	61,60	7,78%
80,0	20	7,42	51,75	10,15%	3,16	64,76	4,32%

Podemos perceber a partir dos dados apresentados na Tabela acima que tanto no Experimento 6 como no Experimento 7 as massas de etanol aumentam à medida em que reduz-se a pressão, isso até a pressão de 280 mbar, onde observa-se um decréscimo na quantidade evaporada de etanol mesmo em temperaturas diferentes, mantendo-se o tempo de processo e diminuindo-se a pressão, isso se deve ao fato de que como a transferência de massa do etanol vai se estabelecendo, a quantidade desse componente diminui na mistura fazendo com que a massa separada seja menor em relação a massa evaporada anteriormente. Outro fator de grande relevância são as massas acumuladas de etanol em cada processo, onde verificou-se uma diferença significativa nesses valores, pois enquanto a 80°C à pressão de

## Resultados e Discussão

546,6 mbar evaporou-se 15,92% da massa de etanol que teoricamente não reagiu (73,12 g) no Experimento a 70°C o percentual de massa do etanol permanecia nulo, ou seja, a medida em que conduzia-se esses experimentos a diferença entre as quantidades de etanol evaporado elevou-se consideravelmente, chegando a 26,69 g (36,51%) de álcool retirado da mistura à pressão de 346,6 mbar. Considerando o percentual total de etanol separado, verifica-se que para a temperatura de 70°C, cerca de 29,24% de etanol ainda permanecia na mistura e para a temperatura de 80°C, cerca de 11,41% de álcool ainda estava presente na mistura multicomponente. Com isso, observa-se a influência direta da temperatura de Evaporação na eficiência do processo. Podemos comprovar o comportamento dos experimentos a partir dos gráficos representados na Figura 5.20.



**Figura 5.20:** 1) Influência da Temperatura sobre Massa Evaporada de Etanol. 2) Influência da Temperatura sobre a Massa de Etanol Acumulada.

Nos Experimento 8 e 9 foram avaliados os comportamentos de cada processo durante a evaporação do etanol com relação a diferença de pressão (480,0 mbar e 346,6 mbar) entre os experimentos a uma temperatura constante de 80°C. Como notou-se que ainda havia etanol na mistura, diminui-se a pressão para 80 mbar por um período de 30 minutos com o objetivo de avaliar o quão eficiente cada processo de separação se portou, sendo os valores das massas de etanol evaporado e acumulado, bem como os percentuais obtidos apresentados na Tabela 5.13.

## Resultados e Discussão

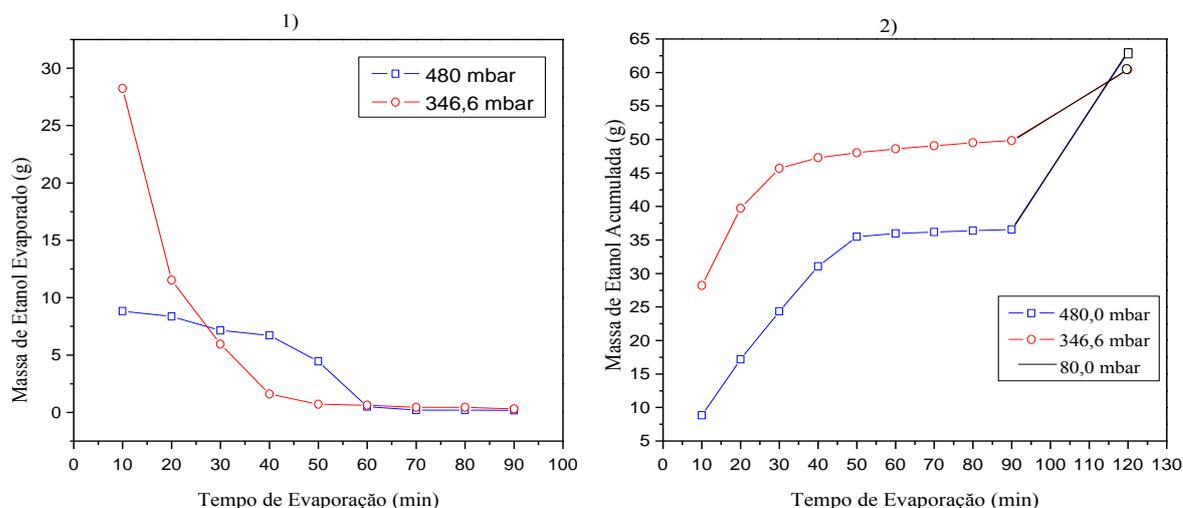
**Tabela 5.13:** Dados dos processos de Evaporação do Etanol a 480 mbar e 346,6 mbar.

Variáveis Operacionais	Experimento 8 (480,0 mbar)			Experimento 9 (346,6 mbar)			
	Tempo (min)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	Porc. (EtOH)	Massa de Etanol (g)	Massa Acumulada (g)	Porc. (EtOH)
	10	8,82	8,82	12,14%	28,23	28,23	38,58%
	10	8,37	17,19	11,51%	11,52	39,75	15,74%
	10	7,15	24,34	9,84%	5,94	45,69	8,12%
	10	6,71	31,05	9,23%	1,61	47,30	2,20%
	10	4,44	35,49	6,11%	0,7	48,00	0,96%
	10	0,5	35,99	0,69%	0,62	48,62	0,85%
	10	0,21	36,2	0,29%	0,44	49,06	0,60%
	10	0,19	36,39	0,26%	0,44	49,50	0,60%
	10	0,18	36,57	0,24%	0,31	49,81	0,42%
		<b>Experimento 8 (80 mbar)</b>			<b>Experimento 9 (80 mbar)</b>		
	30	26,42	62,99	36,35%	10,59	60,40	14,47%

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.13, percebe-se que em ambos os Experimentos o valor para a massa evaporada de etanol decresce a medida em que conduz-se o processo de Evaporação, mantendo-se a pressão de cada experimento e a temperatura constantes, isso porque temos uma redução da massa de etanol na mistura, sendo a diferença dessas massas um valor significativo até 60 minutos para a pressão de 480,0 mbar e até 50 minutos para a pressão de 346,6 mbar, pois a variação entre massas de etanol quantificadas, após os períodos mencionados, apresentaram-se inferiores a 0,29 g no intervalo de 10 minutos, significando que o processo para o Experimento 8 torna-se ineficiente a partir do tempo de operação de 60 minutos, assim como o processo para Experimento 9 se mostra ineficaz após um período de tempo de 50 minutos, uma vez que, necessitou-se diminuir a pressão para 80 mbar para estabelecer a quantidade de etanol que não havia sido separada nos processos às suas respectivas pressões, ou seja, para os Experimentos 8 e 9 ainda separou-se em torno de 36,35 % e 14,47 % de etanol da massa que teoricamente não reagiu (72,67g e 73,17g),

## Resultados e Discussão

respectivamente, após 30 minutos. Analisando as massas acumuladas durante os processos de Evaporação percebe-se que as massas quantificadas para o Experimento 9 é significativamente maior do que as massas obtidas durante o Experimento 8, o que era esperado. Entretanto levando-se em consideração os períodos em que cada processo se apresenta de forma eficiente, as massas acumuladas 35,99 g e 48,00 g estão bem próximas as massas acumuladas ao final dos 90 minutos de cada processo executado, com isso a pressão já poderia ser elevada no tempo de 60 minutos para o Experimento 8 e em 50 minutos para o Experimento 9, visto que, a diferença entre a massa total acumulada ao final dos experimentos e a massa acumulada nos períodos de tempo em que considerou-se os processos eficientes, permanecem bem próximas às massas de etanol evaporado no tempo de 90 minutos à 80 mbar, sendo essa variação de 0,58 g para a pressão de 480 mbar e de 1,81 g para a pressão de 346,6 mbar. Assim confirma-se uma pequena vantagem em termos de eficiência de separação para o Experimento realizado a pressão de 346,6 mbar. Com os gráficos apresentados na Figura 5.21, podemos comprovar os resultados discutidos acima.



**Figura 5.21:** 1) Influência da pressão sobre a Massa Evaporada de Etanol. 2) Influência da pressão sobre a Massa de Etanol Acumulada.

Assim, foram avaliados os parâmetros de rendimento e qualidade do etanol obtido em cada etapa de Evaporação realizada. Para os resultados de rendimento (Equação 10) dos processos levou-se em consideração somente o excesso de álcool utilizado na reação de transesterificação, uma vez que, parte desse componente que foi pesado para proceder a reação seria consumido durante essa etapa, então considerou-se a metade da carga de entrada do etanol como massa excedente da reação de transesterificação. Para os resultados em termos

de qualidade do etanol investigou-se as propriedades físico-químicas de pureza e densidade do etanol recuperado do produto reacional obtido. Sendo estes parâmetros listados na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14:** Parâmetros de rendimento e qualidade para o etanol recuperado.

<b>Parâmetros</b>	<b>EXP.6 (70°C)</b>	<b>EXP.7 (80°C)</b>	<b>EXP.8 (480 mbar)</b>	<b>EXP.9 (346,6 mbar)</b>
Rendimento ( $\eta_{\text{PSTE}}$ ) [%]	70,79	88,56	49,98	68,54
Pureza [%]	96,75	95,19	95,67	94,93
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	0,8023	0,8042	0,8037	0,8096

A comparação dos parâmetros apresentados na Tabela acima será realizada conforme cada experimento foi conduzido, sendo os Experimentos 6 e 7 analisando-se a influência da temperatura sobre o rendimento e a qualidade do etanol removido e os Experimentos 8 e 9 investigando-se a influência da pressão em relação a esses parâmetros obtidos. Diante desses aspectos, percebe-se que a temperatura de operação utilizada nos experimentos 6 e 7 influencia diretamente tanto nos rendimentos quanto na qualidade do etanol, pois observa-se que o rendimento do Experimento 7 é ligeiramente superior ao rendimento obtido no Experimento 6, mas ambos os rendimentos podem ser considerados satisfatórios, em contrapartida o percentual de pureza para o etanol evaporado a 70°C apontou um valor relativamente melhor em termos de qualidade com relação ao etanol evaporado a 80°C, visto que, esse resultado aproxima-se da pureza do Etanol P.A (99,8%) utilizado na reação de transesterificação. A densidade é um parâmetro que confirma a discussão mencionada acima, pois os resultados obtidos para esse parâmetro estão em conformidade com os resultados de pureza apresentados, sendo os valores de densidade aproximadamente iguais à densidade do Etanol P.A (0,79 g/cm<sup>3</sup>). Quanto à influência da pressão de vácuo nos Experimentos 8 e 9 também percebe-se que essa variável operacional afeta diretamente na pureza e principalmente no rendimento, pois o rendimento do processo a 346,6 mbar significativamente superior ao rendimento obtido no processo a 480 mbar, em virtude de se considerar 49,98% um rendimento insatisfatório. Todavia os resultados para pureza do etanol mostraram-se satisfatórios aproximando-se do grau de pureza do Etanol P.A, apontando uma ligeira vantagem para o processo a 480 mbar. Com relação a densidade os valores

permanecem coerentes quanto aos resultados obtidos para a pureza, assim como para a densidade teórica do Etanol P.A.

A medida em que conduzia-se cada experimento de separação, isto é, evaporava-se o etanol, notou-se a presença de duas fases distintas no produto reacional, como podemos observar na Figura 5.22. Ao final de cada processo de evaporação essas fases sempre eram detectadas o que trouxe a necessidade de investigar a sua separação, pois na fase superior (FRES) ainda poderia estar contido traços da fase inferior (FRGL), assim como na fase inferior poderia estar presentes quantidades consideráveis da outra fase.



**Figura 5.22:** Separação das fases durante o processo de Evaporação.

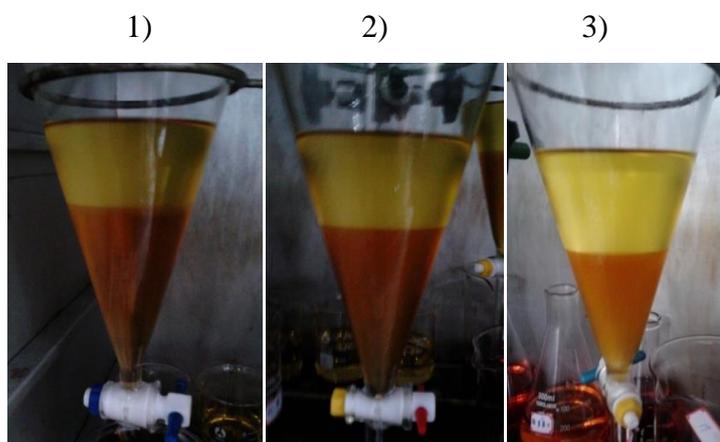
### 5.6.2. Processo de Decantação da Glicerina

Na investigação do processo de Decantação da glicerina (Experimento 10) foram avaliados os tempos de operação, à temperatura de 70°C, em relação as perdas de massa durante o processo e os rendimento de cada etapa analisada, ou seja, investigou-se qual a influência do tempo de operação na separação da glicerina para se obter um processo eficiente e com rendimentos satisfatórios na produção do biodiesel. Na Tabela 5.15 temos listadas as massas da mistura multicomponente, da FRGL e da FRES, assim como a porcentagem em massa desses componentes separados em cada tempo pré-determinado.

**Tabela 5.15:** Dados de Processo dos tempos estabelecidos no processo Decantação a 70°C.

Dados de Processo	Tempo de Operação para a Decantação da Glicerina		
	60 minutos	120 minutos	180 minutos
Massa da Mistura (g)	170,14	170,08	172,47
Massa da Fase Glicérica (g)	75,07	69,55	70,04
Massa da Fase Éster (g)	95,07	100,53	102,43
Porcentagem em massa (Fase Glicérica)	44,12 %	40,89 %	40,61 %
Porcentagem em massa (Fase Éster)	55,88 %	59,11 %	59,39 %

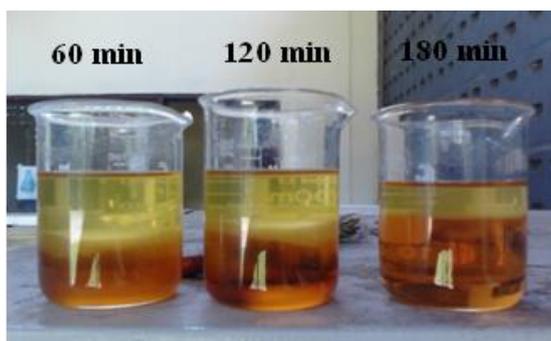
Com os dados acima, nota-se que no processo de Decantação realizado em 60 minutos tem-se uma quantidade em massa da FRGL superior, em relação aos demais processos. Os valores em porcentagem mássica dessa fase decrescem a medida em que eleva-se o tempo de operação, isso porque em cada fase decantada, a ocorrência de quantidades significativas da fase éster poderia ser percebida, significando que a transferência de massa entre um componente e outro não se estabeleceu por completa, em virtude desses tempos serem insuficientes para o processo a 70°C. A Figura 5.23, mostra os componentes separados por Decantação nos períodos de tempo estipulados reforçando o que de fato ocorreu, pois a distinção visual entre componentes nos tempos pré-determinados fez com que o comportamento do processo de separação demonstrasse perdas em massa da FRES durante a remoção da glicerina.



**Figura 5.23:** 1) Decantação da glicerina em 60 minutos. 2) Decantação da glicerina em 120 minutos. 3) Decantação da glicerina em 180 minutos.

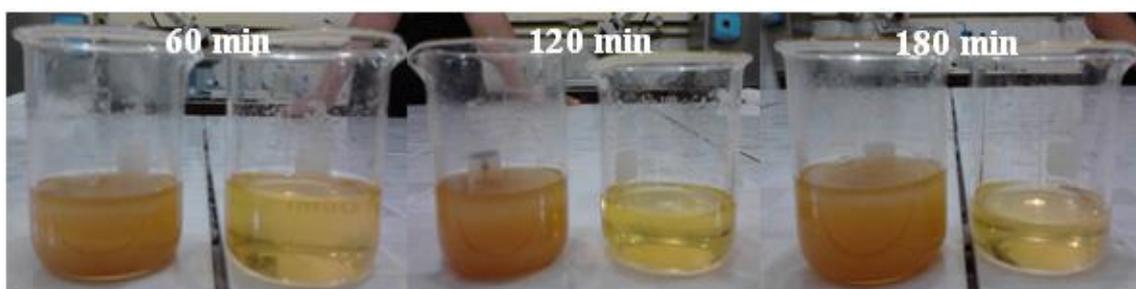
## Resultados e Discussão

Após a quantificação da FRGL, confirmou-se porque havia sido separado uma maior quantidade de glicerina em tempos de operação menores, pois observou-se em 24 horas que na fase glicérica quantificada existia quantidades significativas de BIOR (Figura 5.24), o que comprova os resultados obtidos anteriormente, onde percebe-se uma nítida redução no volume da fase superior, em decorrência da variação dos tempos de decantação investigados.

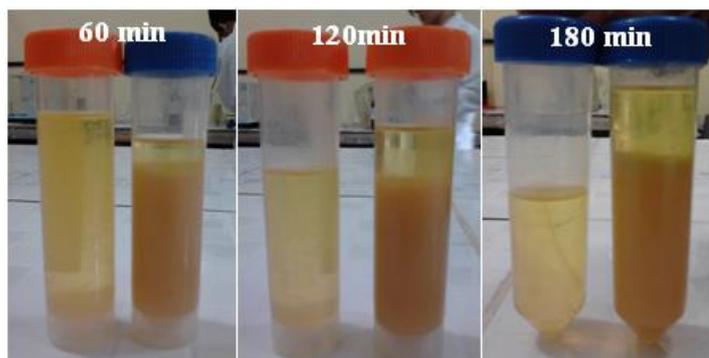


**Figura 5.24:** Biodiesel perdido durante o processo de Decantação a 70 °C.

Com isso, ocorreu à necessidade de quantificar o quanto de biodiesel era perdido durante os processos de Decantação nos tempos de 60, 120 e 180 minutos, sendo analisadas as perdas após a Decantação (24 horas) na separação do material (Figura 5.25) e após a centrifugação dos componentes separados desse processo de decantação (Figura 5.26). Esse processo de centrifugação foi realizado devido ser observado uma pequena ocorrência de BIOR ainda contida na FRGL e uma quantidade irrelevante de GLR na FRES, separadas por Decantação.



**Figura 5.25:** Separação do biodiesel da fase glicérica após uma Decantação de 24 horas.



**Figura 5.26:** Separação do biodiesel e da glicerina remanescentes, por Centrifugação.

Na Tabela 5.16 são apresentados os dados que representam as perdas em massa de biodiesel para a fase glicerínica e as perdas em massa de glicerina para a fase éster, tanto na separação via Decantação quanto por Centrifugação.

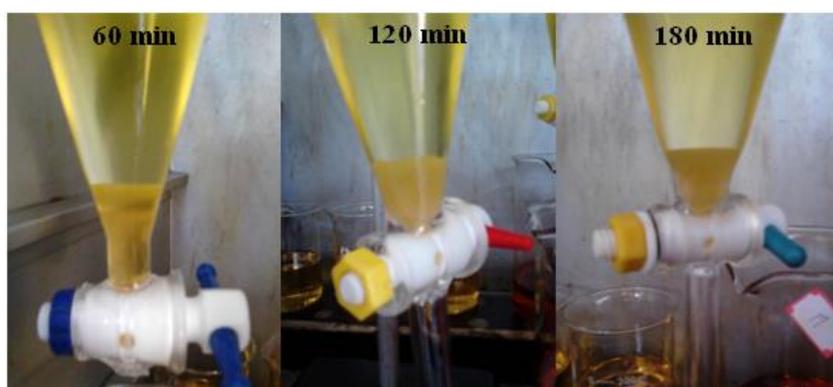
**Tabela 5.16:** Dados de perdas em massa durante os processos de decantação.

Dados do Processo	Decantação (60 min.)		Decantação (120 min.)		Decantação (180 min.)	
	D.S (24H)	Centrif.	D.S (24H)	Centrif.	D.S (24H)	Centrif
Massa Real de Glicerina(g)	38,49	35,69	41,83	36,19	47,63	38,07
Porcentagem em massa de Glicerina	22,62%	20,98%	24,59%	21,28%	27,61%	22,07%
Massa de Biodiesel Perdido(g)	36,58	39,38	27,72	33,36	22,41	31,97
Porcentagem em massa de Biodiesel	27,78%	29,29%	20,70%	24,91%	16,67%	23,79%

Com os dados da Tabela acima, percebe-se que as massas da FRGL removidas em cada tempo estimado para processo de Decantação a 70°C, não eram as cargas reais de glicerol geradas da reação de transesterificação, pois os resultados mostram que quantidades significativas de BIOR estavam presentes nas cargas da fase glicerínica separadas durante os processos realizados. No tempo de 60 minutos, a massa de biodiesel perdido, após analisar a decantação de 24 horas, está relativamente próxima a massa real quantificada de glicerina, mas com relação a porcentagem mássica para carga da FRES contida no funil de decantação antes da separação da FRGL, a massa de BIOR chega a ser superior a massa real de glicerina, ou seja, a massa de biodiesel desperdiçado ultrapassa a quantidade real de glicerina contida no funil de decantação antes da separação. No entanto, para a centrifugação observa-se que tanto

a massa quanto a porcentagem mássica de biodiesel perdido estão acima da massa de glicerol removido. Para os tempos de 120 e 180 minutos, nota-se uma inversão nos resultados obtidos, com relação aos anteriores, visto que, as massas de BIOR são razoavelmente menores que as massas de glicerina para ambos os tempos de separação, mas considerando a porcentagem mássica de biobiesel para a centrifugação, este valor supera a quantidade real de glicerina removida.

Outro fato observado após 24 horas, foi a presença de GLR na fase rica em ésteres da qual foi separada a FRGL, onde percebeu-se quantidades distintas em cada funil de decantação, conforme mostrado na Figura 5.27. Sendo essa massa residual de glicerina separada no processo de Lavagem.



**Figura 5.27:** Glicerina Remanescente no Biodiesel.

Os rendimentos dos processos de Decantação foram analisados em relação à massa de biodiesel gerada, em cada processo, pela massa real de biodiesel contida no funil antes da separação do glicerol (Equação 11). Na Tabela 5.17 estão listados as massas de biodiesel e os rendimentos para os processos a 60, 120 e 180 minutos.

**Tabela 5.17:** 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 Gerada* (g)	95,07	100,53	102,43
Massa total de Biodiesel** (g)	134,45	133,89	134,40
Rendimento ( $\eta_{PSTi}$ )	70,71%	75,08%	76,21%

\*Essa massa real pode ser uma carga de biodiesel com a presença de glicerol remanescente não detectado visualmente.

\*\*Massa de biodiesel perdido+massa de biodiesel gerada.

Na Tabela 5.17 verifica-se que mesmo com perdas consideráveis em massa de biodiesel em todos os processos, os rendimentos obtidos para os tempos de 120 e 180 minutos apresentam-se satisfatórios ( $\eta_{PSTi} > 75\%$ ) em relação à massa de biodiesel quantificada após a separação da glicerina, sendo crescente o aumento dos valores de rendimento pertencentes aos processos com maior tempo de operação, ou seja, o rendimento está diretamente ligado ao tempo de processo estimado para a Decantação da glicerina. Com isso, definiu-se que 120 minutos é o tempo mínimo de decantação para separar com eficiência a fase glicérica em 70°C.

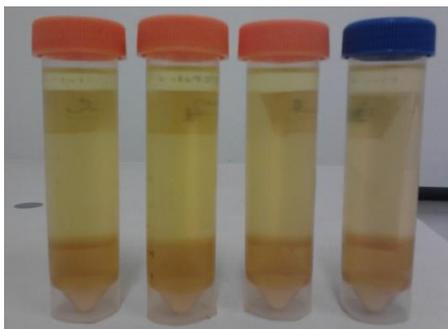
Diante desses aspectos, a influência do tempo de operação, durante a execução do processo de Decantação para a separação da glicerina, é significativa para a condução de forma eficiente desse processo de separação, ou seja, essa variável operacional de processo é de fundamental importância para se estabelecer um processo de purificação eficiente tanto no ponto de vista de rendimentos quanto na qualidade do biodiesel produzido, sendo os resultados dos fatores de qualidade verificados no item 5.8.

### **5.6.3. Processos de Centrifugação da Mistura Multicomponente**

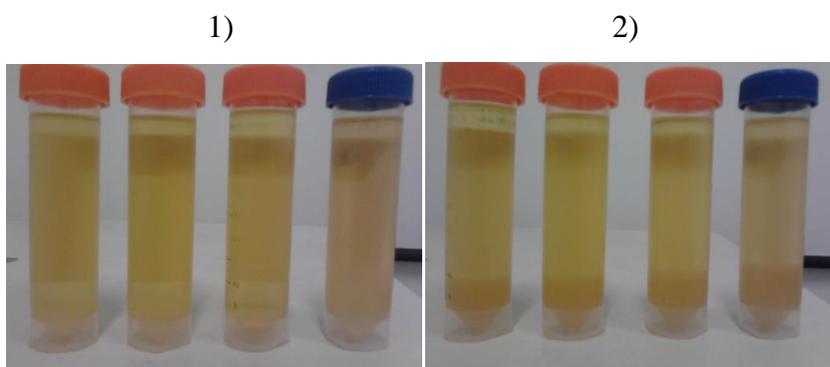
No processo de Centrifugação da mistura multicomponente (biodiesel+glicerina) para separação do glicerol, Experimento 11, avaliou-se a influência da temperatura de operação, em um tempo de 15 minutos, sobre a eficiência e o rendimento de processo, sendo esses parâmetros analisados em relação as massas quantificadas das fases envolvidas e as propriedades de qualidade obtidas.

Com o término do processo de Centrifugação, observou-se para a temperatura de 60°C que separação entre as fases ocorreu de forma explícita, ou seja, a visualização nos tubos de centrifugação dos componentes separados foi nítida, como mostrado na Figura 5.28. Enquanto que para o processo a 70°C a visualização da separação dessas fases não foi evidente, o que dificultou a distinção dos componentes presentes na mistura, sendo necessário um resfriamento para se estabelecer a separação, como pode-se observar na Figura 5.29. Na Tabela 5.18, temos os dados de processo da Centrifugação para as quantificações mássicas tanto da fase glicérica como da fase éster.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.28:** Fase Éster (fase superior) e Fase Glicérica (fase inferior).



**Figura 5.29:** 1) Separação logo após o término do procedimento. 2) Separação após a queda de temperatura.

**Tabela 5.18:** Dados de Processo para as temperaturas de Centrifugação.

Dados de Processo	Centrifugação	
	Temperatura a 60°C	Temperatura a 70°C*
Massa da Mistura (g) (Biodiesel + Glicerina)	242,71	223,63
Massa da Fase Glicérica (g)	60,0	52,41
Massa da Fase Éster (g)	179,42	168,88
Porcentagem em massa (Fase Glicérica)	23,44%	24,72%
Porcentagem em massa (Fase Éster)	73,92%	75,52%

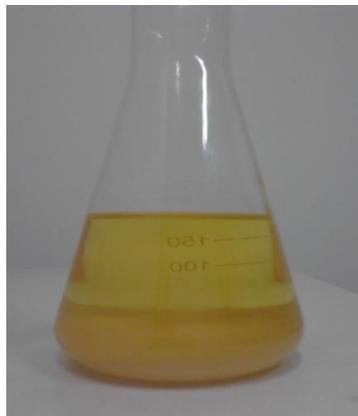
\*O processo de centrifugação foi realizado a 70°C, mas aguardou-se uma queda de temperatura para estabelecer a separação das fases.

## Resultados e Discussão

A partir dos dados listados acima, percebe-se que a porcentagem mássica da FRES separada a 70°C é relativamente superior a de 60°C, entretanto essa maior fração mássica foi obtida, em detrimento do valor da massa de éster ainda possuir grandes quantidades de GLR, sendo esse fato comprovado, a partir da turbidez apresentada pela FRES, submetida ao processo de centrifugação a 70°C em relação a turbidez da FRES separada a 60°C, como observado na Figura 5.30. Confirma-se a afirmação acima ao detectar visualmente a decantação do GLR na FRES após algumas horas. (Figura 5.31).



**Figura 5.30:** Turbidez da FRES a 60°C em relação a de 70°C.



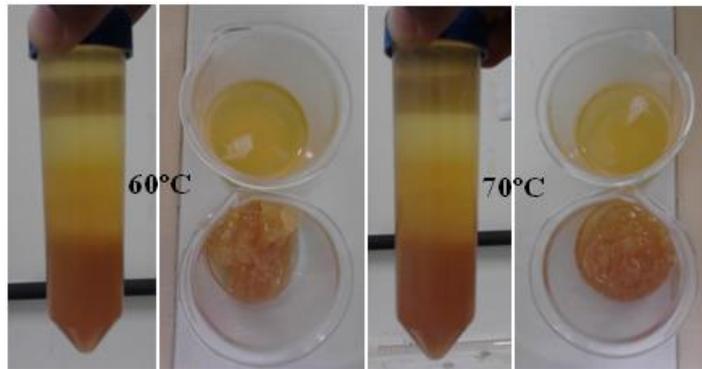
**Figura 5.31:** Decantação do GLR na fase éster.

Com relação à presença de BIOR na FRGL separada, também em algumas horas foi notória a sua ocorrência, visto que, observaram-se duas fases, conforme a Figura 5.32. Com isso, avaliou-se o quanto de biodiesel foi perdido durante os processos, pois na Figura 5.33 é observada uma quantidade significativa de BIOR, o que foi fundamental para estabelecer os rendimentos de separação. Os valores para essas massas e o rendimento obtido estão apresentados na Tabela 5.19.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.32:** BIOR na fase de glicérica.



**Figura 5.33:** Quantificação do biodiesel remanescente na FRGL.

**Tabela 5.19:** Dados para os cálculos de rendimento dos processos de Centrifugação.

Dados de Processo	Centrifugação	
	Temperatura a 60°C	Temperatura a 70°C
Massa Real de Glicerina (g)	40,53	18,69
Massa da Fase Éster Gerada (g)	179,42*	168,88**
Massa Biodiesel Perdido (g)	19,47	33,72
Massa Total de Biodiesel (g)	198,89	202,60
Rendimento ( $\eta_{PSTi}$ )	90,21%	-----

\*massa de biodiesel com possibilidade da presença de GLR não detectado visualmente.

\*\*massa com a presença de glicerol remanescente detectado visualmente.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.19, percebe-se que a temperatura de operação afeta diretamente no poder de separação do processo de Centrifugação, uma vez que, em 70°C a separação dos componentes envolvidos não foi evidente, comprometendo o rendimento e a eficiência do processo, pois a massa real de glicerina obtida do processo a 70°C é bastante inferior, levando-se em consideração, a massa coletada para o processo a 60°C. Outro fator de grande relevância é a massa da fase éster gerada, isso porque essa carga possui como componente minoritário, quantidades relevantes de GLR, mostrando que massa de 168,88 g não representa um resultado confiável para o cálculo de rendimento do processo a 70°C. E certamente se obtivessemos esse rendimento, ele seria insatisfatório com relação a separação das fases.

### **5.6.4. Processo de Lavagem da Fase Éster**

Os processos de Lavagem da FRES obtida após a separação da fase glicerínica, foram realizados com intuito de se investigar o quão eficientes os processos de separação da FRGL se apresentaram, além de avaliar o comportamento dos processos de Lavagem estudados, onde analisaram-se as variáveis operacionais através do índice de basicidade da água de lavagem residual com relação ao grau de remoção do GLR na fase éster, pois esse índice possibilitou a determinação do número de lavagens necessários para remover quantidades significativas de GLR e resíduos de catalisador, além de verificar a influência da razão mássica de água utilizada, do tempo de decantação para separação da água de lavagem e da temperatura de processo.

Nos Experimentos 6 e 7 os processos de separação da glicerina não foram analisados de forma a avaliar sua eficiência, pois o objetivo desses experimentos era verificar a influência da variação de temperatura durante o processo de Evaporação do álcool, sendo os processos de Decantação do glicerol executados igualmente sem variações operacionais (24 horas de Decantação da glicerina à temperatura ambiente), com isso não realizou-se a investigação da etapa de lavagem através da análise do índice de basicidade, sendo considerado apenas, se a quantidade de água a uma razão mássica de 1:1 em relação a massa de biodiesel e o processo executado a temperatura ambiente, renderia um biocombustível de qualidade.

Nos Experimentos 8 e 9 as etapas de separação da fase glicerínica por decantação também não foram analisadas de forma a avaliar sua eficiência, pois o objetivo desses experimentos era verificar a influência da variação de pressão durante o processo de

## Resultados e Discussão

Evaporação do álcool, sendo os processos de Decantação da glicerina executados igualmente sem variações operacionais (12 horas de decantação da glicerina a 60°C), sendo quantificada apenas a massa da FRES obtida desse processo, pois necessitou-se dessa massa para calcular a quantidade de água a ser utilizada nas lavagens. Assim, com a preocupação em gastos excessivos com água durante o processo de Lavagem 1:1, surgiu a necessidade de investigar a influência da quantidade de água na remoção de glicerol remanescente na fase éster. Esse estudo foi realizado analisando-se o índice de basicidade para a avaliação do comportamento do processo de Lavagem com 10 e 20% da quantidade de água em relação massa de biodiesel obtida do processo de Decantação da glicerina e para a determinação do número de lavagens necessário para a separação do GLR na fase éster e para a remoção de resíduos de catalisador. Na Tabela 5.20 estão listados os parâmetros de cada processo investigado. As massas de biodiesel obtido do processo de Decantação da glicerina, sendo as massas submetidas ao processo de Lavagem, 425,24 g para o Experimento 8 e 425,5 g para o Experimento 9, a similaridade entre essas cargas e o tempo constante de decantação da água de lavagem (120 minutos), facilitaram a análise dos processos de Lavagem com relação a razão mássica de água utilizada.

**Tabela 5.20:** Parâmetros de processo para as Lavagens a 60°C.

Parâmetros de Processo	1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem	4º Lavagem	5º Lavagem
	Processo utilizando 10% em massa de água (Experimento 8)				
$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	42,62	42,60	42,90	42,55	42,57
$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	81,63	47,23	42,03	43,42	42,69
I.B. (mg HCl/g H <sub>2</sub> O)	0,4140	0,0544	0,0175	0,0084	0
	Processo utilizando 20% em massa de água (Experimento 9)				
$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	85,34	86,13	85,36	85,31	-----
$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	85,65	86,28	83,65	88,55	-----
I.B. (mg HCl/g H <sub>2</sub> O)	0,0858	0,0681	0,0176	0	-----

A partir dos resultados listados acima, percebe-se através da massa da água de saída na primeira lavagem, que essa variação em relação a massa da água de lavagem utilizada, não se

mostra significativa, pois a massa da água de saída do Experimento 8 é relativamente próxima a massa obtida no Experimento 9, fato esse que pode ser explicado em detrimento do poder de solubilização que água possui sobre esse sistema multicomponente (FRES+GLR), pois além do glicerol remanescente, esse solvente pode arrastar durante o processo de lavagem restos de catalisador e prováveis impurezas. Entretanto, analisando os índices de basicidade obtidos nessa lavagem observa-se que os valores foram bastante distintos, sendo um valor superior para a razão mássica de 10%, isso pode ser justificado, pelo fato de, ao se utilizar uma maior massa de água temos uma diluição mais elevada dos componentes solúveis em meio aquoso, o que tende a reduzir o índice de basicidade da água de lavagem em relação a um processo em que se utiliza uma menor quantidade de água. Comprova-se essa afirmação a partir de dois resultados: (i) em virtude de se observar que na terceira lavagem, ambos os experimentos, apresentam valores de alcalidade praticamente semelhantes; (ii) a redução da formação de emulsão no decorrer do processo de Lavagem, como observado na Figura 5.34. Outro fator analisado é o número de lavagens realizados, o que não foi significativo levando-se em consideração porcentagens mássicas utilizadas, pois para o Experimento 8 foram necessárias quatro lavagens para anular o índice de basicidade e para o Experimento 9 realizaram-se três lavagens para se obter o índice nulo.



**Figura 5.34:** Redução da formação de emulsão.

No Experimento 10, como a etapa de separação da glicerina por Decantação foi analisada em relação ao tempo de decantação dessa fase, pode-se também avaliar a influência desse tempo de operação através da investigação das variáveis operacionais envolvidas no processo de Lavagem da FRES a 70°C. A Tabela 5.21, mostra os dados de processo para cada Lavagem, sendo investigado o tempo de decantação da água de lavagem estabelecidos.

**Tabela 5.21:** Dados de Processo para a Lavagem do Biodiesel a 70°C.

<b>Tempo de Decantação</b>		<b>1º Lavagem</b>	<b>2º Lavagem</b>	<b>3º Lavagem</b>	<b>4º Lavagem</b>
<b>60 minutos</b> <b>(95,07g de Biodiesel)</b>	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	19,06	19,03	19,04	19,02
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	30,28	18,89	18,07	19,84
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,6072	0,1239	0,0370	0,0183
<b>90 minutos</b> <b>(100,53g de Biodiesel)</b>	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	20,11	20,13	20,12	20,13
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	20,53	20,23	18,93	20,10
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,4234	0,2148	0,0706	0
<b>120 minutos</b> <b>(102,43g de Biodiesel)</b>	$m_{\text{entrada}}$ H <sub>2</sub> O (g)	20,51	20,49	20,48	20,48
	$m_{\text{saída}}$ H <sub>2</sub> O (g)	21,06	20,55	19,20	20,16
	I.B. (mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	0,4762	0,2115	0,0522	0

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.21, é notável a influência de como foram realizados os processos de Decantação da glicerina, pois percebe-se na primeira lavagem que os resultados para o índice de basicidade não encontram-se em consonância com o que se é esperado para um tempo de decantação da água de lavagem inferior aos outros tempos analisados, mas pode-se afirmar que o resultado para esse índice está em conformidade para o que foi extraído de GLR da fase éster, onde se investigou o tempo de 60 minutos para a decantação da fase glicerínica, e certamente se o tempo de decantação da água de lavagem fosse maior, esse valor seria, conseqüentemente, superior ao qual foi obtido. A quantidade de glicerol ainda remanescente nessa fase éster compromete a análise da influência do tempo decantação da água de lavagem em 60 minutos. Com isso, comparou-se apenas os resultados para o tempo de 90 e 120 minutos, uma vez que, os processos de Decantação apresentaram-se com uma melhor eficiência de separação. Assim, percebe-se que os resultados do índice de basicidade obtido para esses tempos de operação estão de acordo com que se é esperado, pois como as quantidades de GLR estão relativamente próximas, a influência do tempo de decantação da água de lavagem foi analisada. Então verificou-se na primeira lavagem uma pequena variação no valor de basicidade, sendo observado um valor maior para o índice

## Resultados e Discussão

obtido em 120 minutos, nas demais lavagens esse índice é menor em relação ao tempo de 90 minutos, o que significa uma menor quantidade de GLR gerada do processo de Decantação investigado antes de se executar o processo de Lavagem. Entretanto o que vale ressaltar é o número de lavagens que foram executados, pois verifica-se três lavagens para anular o caráter básico da água de lavagem em ambos os processos a 70°C, confirmando a influência do tempo de decantação da água de lavagem residual nos processos de Lavagem.

No Experimento 11, como a etapa de separação da glicerina por Centrifugação foi analisada em relação à temperatura do processo pode-se também avaliar a influência dessa variável através da investigação do índice de basicidade obtidos no processo de Lavagem da FRES a 60 e 70°C. Na Tabela 5.22 estão listadas as massas de água na entrada e saída do processo Lavagem, bem como os resultados do índice de basicidade.

**Tabela 5.22:** Resultados obtidos para os processos de Lavagem do biodiesel a 60°C e 70°C.

Lavagem		1º Lavagem	2º Lavagem	3º Lavagem
<b>60°C</b> <b>(179,42g de Biodiesel)</b>	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	35,09	35,10	35,10
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	40,09	37,28	33,62
	I.B.(mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	Nd	0,1345	0,0099
<b>70°C</b> <b>(168,88g de Biodiesel)</b>	$m_{\text{entrada H}_2\text{O}}$ (g)	33,77	33,79	33,78
	$m_{\text{saída H}_2\text{O}}$ (g)	73,15	32,71	34,81
	I.B.(mgHCl/gH <sub>2</sub> O)	Nd	0,0409	0

Com os dados apresentados na Tabela 5.22, confirma-se uma quantidade elevada de GLR na fase éster obtida da Centrifugação a 70°C, pois principalmente na primeira lavagem quantificou-se uma massa consideravelmente elevada para a temperatura de 70°C. Contudo, não conseguiu-se analisar o resultado do índice de basicidade em virtude de se obter uma excessiva formação de emulsão em ambos os procedimentos o que dificultou a percepção do ponto de viragem na titulação, conforme mostrado na Figura 5.35. Na segunda lavagem, percebe-se um índice de basicidade maior para a temperatura de 60°C, isso pode ser justificado pela maior temperatura em que foi executado o processo de Lavagem, haja vista que, o teor de GLR na fase éster gerada a 70°C, encontrava-se bastante superior em relação ao

## Resultados e Discussão

processo de 60°C, ou seja, extraiu-se mais impurezas a 70°C do que a 60°C na primeira lavagem, o que acarretou o maior índice para o procedimento a 60°C na segunda lavagem. Na terceira lavagem, o valor do índice de basicidade apresenta-se nulo para o processo a 70°C e para a Lavagem a 60°C um valor significativamente baixo, mas não nulo. Com isso, confirma-se a influência direta da temperatura e do tipo de processo empregado para separação da água de lavagem, durante a realização do processo de Lavagem aquosa para a purificação do biodiesel.



**Figura 5.35:** Formação excessiva de emulsão.

Após a análise do comportamento dos processos de Lavagem investigados, avaliou-se o rendimento (Equação 12) desses processos de acordo com a massa de entrada da fase éster e a massa de biodiesel lavado obtido na saída dos processos de Lavagem. Na Tabela 5.23, temos resultados de rendimento dos processos realizados para os Experimentos 8, 9, 10 e 11.

**Tabela 5.23:** Rendimentos dos Processos de Lavagem do Biodiesel.

Processos de Lavagem	Dados de Processo		
	Massa de Entrada (g)	Massa de Saída (g)	Rendimento ( $\eta_{PSTL}$ )
EXP. 8 (10% de água)	425,24	371,90	87,45 %
EXP. 9 (20% de água)	425,50	410,05	96,37 %
EXP. 10 (60 minutos)	95,07	75,95	79,89 %
EXP. 10 (90 minutos)	100,53	87,94	87,48 %
EXP.10 (120 minutos)	102,43	96,83	94,53 %
EXP. 11 (60°C)	175,40	157,80	89,96 %
EXP. 11 (70°C)	168,88	117,39	69,51 %

A partir da análise dos rendimentos obtidos Tabela 5.23, comprova-se a dependência desses valores em relação aos processos de separação executados anteriormente, pois um processo de Evaporação do etanol em excesso deficiente acarreta em uma maior dificuldade em se separar a fase glicérica da fase éster seja por Decantação ou Centrifugação, ocasionando em um resultado equívocado quanto ao rendimento dos processos, isso porque parte da massa da fase éster de entrada no processo de Lavagem ainda contém frações de glicerol e de catalisador residual em sua composição e ao ser lavado remove-se grande parte dessas frações. Por outro lado, do ponto vista da eficiência do processo de Lavagem, percebe-se que essa operação foi realizada de forma satisfatória para todos os experimentos, sendo notável a influência das variáveis operacionais investigadas durante cada lavagem realizada.

### 5.6.5. Processo de Desidratação do Biodiesel

Os processos de Desidratação a vácuo foram realizados com o objetivo de avaliar se a separação da água de lavagem por decantação foi efetiva, uma vez que, esse solvente de lavagem poderia estar remanescente no biodiesel.

Após o término de alguns processos de lavagem, observou-se uma pequena ocorrência de traços de água no biodiesel, principalmente nos processos de lavagem realizados a uma razão molar de 1:1, sendo os demais experimentos apresentando quantidades diminutas de água. Mesmo sendo realizado em condições extremas de processo (100°C/80 mbar) não conseguiu-se realizar com êxito essa separação tanto para a desidratação no evaporador rotativo quanto para a desidratação no aparato de destilação, pois não quantificou-se nenhuma massa de água durante a execução do processo. Isso reflete nas hipóteses mencionadas no item 5.3.4. Podemos observar os teores na Figura 5.36.



**Figura 5.36:** Água presente no Biodiesel.

Pelo fato de não conseguir a separação utilizando o equipamento de evaporação (evaporador rotativo), os processos de Desidratação do biodiesel lavado foram executados em uma estufa térmica, onde ajustou-se a temperatura em 100-110°C e aguardou-se a evaporação da massa de água. Essa forma de desidratação do biodiesel não foi investigada no presente trabalho, pois seu princípio de separação foge da proposta de aplicação desse estudo principalmente, em escala piloto de processos.

### 5.7. RESULTADOS DE RENDIMENTO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO

A análise dos rendimentos para a produção de biodiesel envolveu as massas de óleo bruto, óleo neutro e biodiesel, utilizadas nos Experimentos. Sendo, o rendimento do processo de Neutralização ( $\eta_{PN}$ ) calculado pela Equação 6; o rendimento do processo de Transesterificação ( $\eta_{PT}$ ) calculado pela Equação 9; e o rendimento do processo global de produção ( $\eta$ ) calculado pela Equação 5. Os resultados de rendimento estão listados na Tabela 5.24.

**Tabela 5.24:** Rendimentos obtidos para os processos de Produção de Biodiesel.

Dados de Processo	EXP. 6	EXP. 7	EXP. 8	EXP.9	EXP. 10	EXP. 11
Massa Óleo Bruto (g)	502,57	509,24	503,77	505,22	508,23	663,13
Massa Óleo Neutro (g)	460,10	460,10	460,20	460,00	461,73	600,00
Massa Biodiesel (g)	367,46	403,27	381,60	425,04	260,72	437,61*
Rendimento ( $\eta_{PN}$ )	91,55%	90,35%	91,35%	91,05%	90,85%	90,48%
Rendimento ( $\eta_{PT}$ )	79,86%	87,65%	82,92%	92,40%	56,59%	72,93%
Rendimento Global ( $\eta$ )	73,14%	79,19%	75,75%	84,13%	51,29%	65,99%

\* Dado obtido a partir da soma das duas cargas de biodiesel obtidas no Exp. 11 + a carga obtida por Ribeiro (2013) a 50°C.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 5.24, constata-se que os Experimentos 6, 7, 8 e 9 apresentaram-se satisfatórios quanto à formação ésteres etílicos, pois os resultados estão em consonância com os rendimentos obtidos por Mota (2009) e Lhamas (2009), haja vista que, obtiveram-se rendimentos maiores que 70%. Entretanto, os Experimentos 10 e 11 mostraram-se menos satisfatórios, em virtude, da partição que foi realizada na carga obtida após a reação de transesterificação para a investigação das variáveis operacionais de separação, isso acarretou em variadas perdas em massa da FRES, o que reduziu os rendimentos de processo que certamente seriam superiores se esta partição não fosse realizada.

### 5.8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL OBTIDO

As propriedades físico-químicas obtidas para cada biodiesel produzido, foram avaliadas de acordo com a influência de cada variável operacional investigada, ou seja, verificou-se de que forma o tipo , a pressão, o tempo, a temperatura e a razões mássicas de processo afetaram na qualidade do biodiesel gerado ao final de cada processo. Sendo as características físico-químicas analisadas em conformidade às especificações da RANP N° 7 de 2008, mencionadas na Tabela 3.6.

#### 5.8.1. Caracterização Físico-Química do Biodiesel dos Experimentos 6 e 7

As caracterizações físico-químicas realizadas para os biodieseis obtidos nos Experimentos 6 e 7, foram analisadas em relação a influência da temperatura de operação do processo de Evaporação do etanol, pois os processos de separação executados posteriormente não variou-se os parâmetros operacionais. Na Tabela 5.25, estão listadas as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido.

**Tabela 5.25:** Propriedades Físico-Químicas do biodiesel obtido nos Experimentos 6 e 7.

<b>Propriedades Físico-Químicas</b>	<b>Resultado (EXP. 6)</b>	<b>Resultado (EXP.7)</b>
Aspecto	LII	LII
Massa Específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	890,42	860,86
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5,1	4,85
Águas e Sedimentos, máx. (% vol.)	0,15	0,035
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	90,3	125,0
Teor de Éster, mín. (% massa)	89,8	97,3
Resíduo de Carbono (% massa)	0,048	0,024
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	1	1
Índice de Acidez, máx. (mg de KOH/g)	1,12	0,36
Glicerol Livre, máx. (% massa)	0,03	0,02
Glicerol Total, máx. (% massa)	0,45	0,22
Monoacilglicerol (% massa)	1,27	1,20
Diacilglicerol (% massa)	0,77	0,71
Triacilglicerol (% massa)	0,12	0,09
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	0,39	6,43

A partir da comparação de entre algumas características físico-químicas apresentadas na Tabela acima, verifica-se uma variação significativa para as propriedades: águas e sedimentos, ponto de fulgor, teor de éster, índice de Acidez, glicerol Livre e glicerol Total, pois esses parâmetros mostraram-se distintos, pelo fato do processo de Evaporação do álcool em excesso a 70°C não ter sido efetuado com eficiência, isto é, evaporou-se uma quantidade inferior de etanol no Experimento 6, o que conseqüentemente comprometeu os processos posteriores de separação da glicerina, afetando assim, as características físico-químicas do biodiesel obtido, considerando a qualidade do biodiesel produzido no Experimento 7, isto pode ser justificado pela presença de álcool na mistura multicomponente, o qual dificulta a separação entre as fases éster e glicerínica. Com isso, verifica-se a influência da temperatura de Evaporação do etanol em excesso sobre a qualidade do biocombustível produzido, pois somente o biodiesel obtido no Experimento 7 apresenta-se em conformidade aos padrões estabelecidos pela ANP.

### 5.8.2. Caracterização Físico-Química do Biodiesel dos Experimentos 8 e 9

As caracterizações físico-químicas realizadas para o biodiesel obtido nos Experimentos 8 e 9, foram analisadas em relação a variação da razão mássica de água utilizada no processo de Lavagem a 60°C por um período de 120 minutos (10% e 20%), pois nos processos de Evaporação do etanol anteriormente investigados, separou-se quantidades semelhantes desse componente para ambos os Experimentos. Na Tabela 5.26, estão listados os resultados das propriedades físico-químicas para o biodiesel produzido.

**Tabela 5.26:** Propriedades Físico-Químicas do biodiesel obtido nos Experimentos 8 e 9.

Propriedades Físico-Químicas	Resultado (EXP. 8)	Resultado (EXP.9)
Aspecto	LII	LII
Massa Específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	838,40	872,3
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4,7	5,3
Águas e Sedimentos, máx. (% vol.)	0,050	0,035
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	90,1	116,5
Teor de Éster, mín. (% massa)	94,3	96,8
Resíduo de Carbono (% massa)	0,008	0,008
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	1	1
Índice de Acidez, máx. (mg de KOH/g)	0,75	0,43
Glicerol Livre, máx. (% massa)	0,03	0,02
Glicerol Total, máx. (% massa)	0,28	0,25
Monoacilglicerol (% massa)	1,08	0,72
Diacilglicerol (% massa)	0,54	0,98
Triacilglicerol (% massa)	0,1	0,15
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	4,46	6,17

Com os resultados apresentados na Tabela 5.26, pode-se observar uma variação de relevância, entre os experimentos, para as propriedades: ponto de Fulgor, teor de éster, índice de acidez, glicerol livre, glicerol Total e estabilidade à oxidação, pois os resultados obtidos para essas características encontram-se não conforme aos limites estabelecidos pela ANP, somente para o Experimento 8. No entanto, vale ressaltar que ao relacionar os resultados das propriedades teor de éster, índice de acidez, glicerol Livre e glicerol total dos Experimentos 8

e 9 não foram observadas variações significativas em tais valores, apesar de ter sido utilizadas razões mássicas distintas. Os resultados foram considerados satisfatórios, no que diz respeito à viabilidade do processo de Lavagem a 10% de água, devido a proximidade dos resultados de qualidade entre os experimentos. Com isso, verifica-se uma influência não tão significativa da pressão de Evaporação do etanol em excesso sobre a qualidade do biocombustível produzido.

### 5.8.3. Caracterização Físico-Química dos Biodieseis do Experimentos 10

As caracterizações físico-químicas realizadas para os biodieseis obtidos no Experimento 10, foram analisadas em relação à variação do tempo de decantação da fase glicerínica seguida da investigação do número de lavagens realizados. Na Tabela 5.27, estão listados os resultados das propriedades físico-químicas para cada biodiesel produzido.

**Tabela 5.27:** Propriedades Físico-Químicas dos biodieseis obtidos no Experimento 10.

Propriedades Físico-Químicas	Resultado (60 min.)	Resultado (120 min.)	Resultado (180 min.)
Aspecto	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	887,3	857,6	856,2
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	6,0	4,1	4,3
Águas e Sedimentos, máx. (% vol.)	0,040	0,010	0,016
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	109,5	120,5	123,5
Teor de Éster, mín. (% massa)	91,6	96,9	97,8
Resíduo de Carbono (% massa)	0,060	0,003	0,002
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	1	1	1
Índice de Acidez, máx. (mg de KOH/g)	0,89	0,32	0,47
Glicerol Livre, máx. (% massa)	0,05	0,02	0,01
Glicerol Total, máx. (% massa)	0,29	0,15	0,10
Monoacilglicerol (% massa)	0,79	0,98	0,69
Diacilglicerol (% massa)	0,95	0,75	0,97
Triacilglicerol (% massa)	0,16	0,08	0,03
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	4,10	6,21	6,05

A partir dos resultados das propriedades físico-químicas mostradas na Tabela 5.27, percebe-se uma variação significativa para a maioria das propriedades analisadas, sendo essa variação detectada principalmente para o processo em que investigou-se o tempo de 60 minutos para a decantação da fase glicérica, em relação aos outros processos, além disso esses resultados foram insatisfatórios considerando os limites estabelecidos pela ANP. Por outro lado, essa variação observada não foi significativa para os processos a 120 e 180 minutos, significando uma aproximação entre as propriedades físico-químicas e assim avaliou-se que os resultados para esses processos estão em conformidade com as especificações da ANP. Assim, é notória a influência das variáveis operacionais investigadas sobre padrões em que se delimita um biodiesel de qualidade, visto que a eficiência dos processos de separação está interligada a essas propriedades físico-químicas.

#### **5.8.4. Caracterização Físico-Química dos Biodieseis do Experimento 11**

Na Tabela 5.28 as caracterizações físico-químicas realizadas para os biodieseis produzidos no Experimento 11, foram analisadas em relação à variação de temperatura para a Centrifugação da mistura multicomponente (biodiesel+glicerina) seguida da investigação do número de lavagens realizados nas temperaturas de 60 e 70°C.

Os valores das propriedades físico-químicas mostrados na Tabela 5.28, demonstram novamente uma variação relevante na caracterização físico-química dos biodieseis obtidos, pois as especificações analisadas, mostraram-se satisfatórias somente para o processo a 60°C, em relação aos padrões estabelecidos pela ANP. No entanto, vale ressaltar que alguns resultados de análise como a massa específica, água e sedimentos, ponto de fulgor e índice de acidez do biodiesel obtido a partir do processo a 70°C, apresentaram-se dentro dos limites especificados pela ANP. Com isso, comprova-se que essas propriedades físico-químicas dependem diretamente das variáveis operacionais pertencentes aos processos de separação aplicados na purificação do biodiesel.

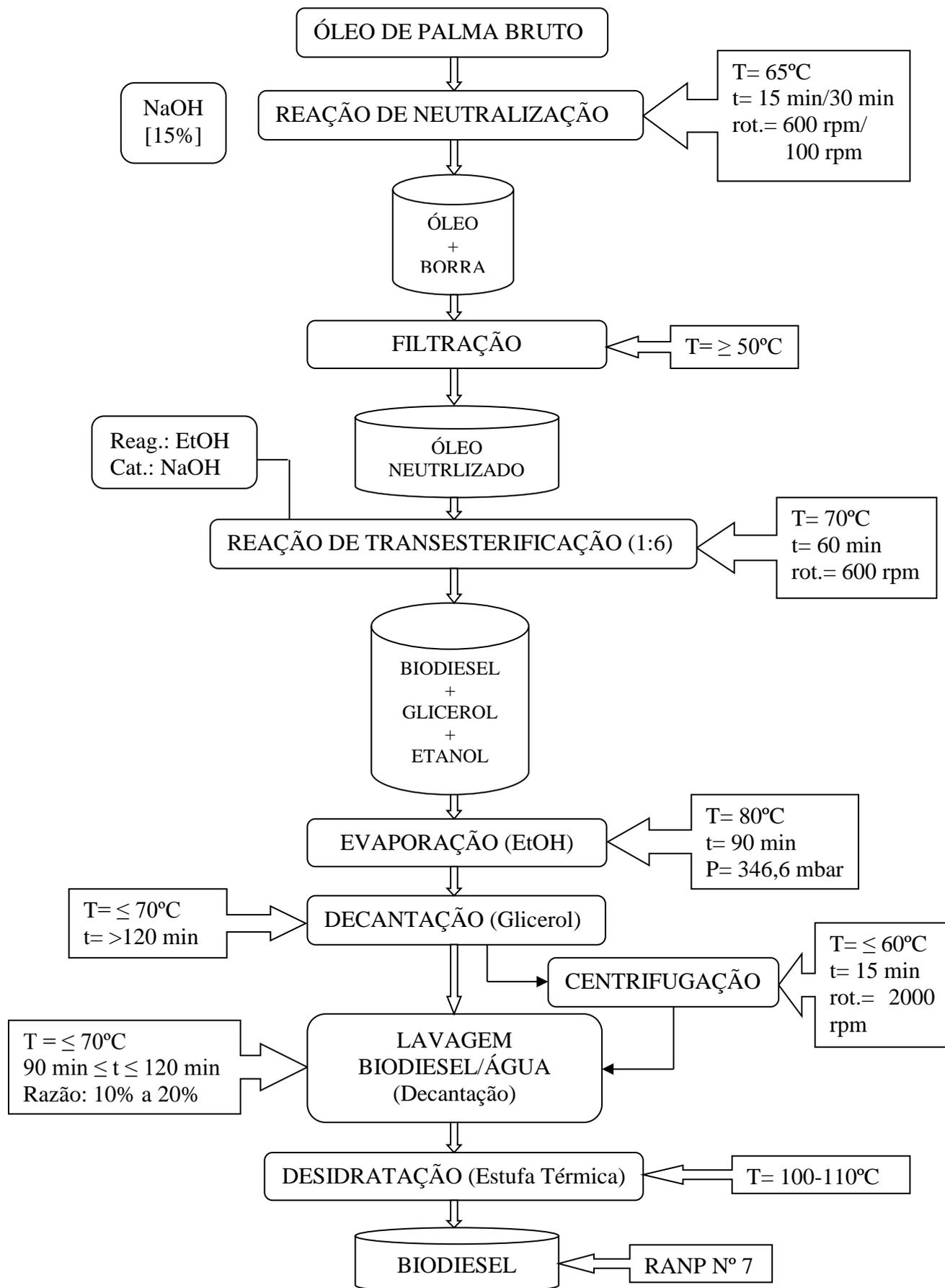
**Tabela 5.28:** Propriedades Físico-Químicas dos biodieseis obtidos no Experimento 11.

<b>Propriedades Físico-Químicas</b>	<b>Resultado (60°C)</b>	<b>Resultado (70°C)</b>
Aspecto	LII	LII
Massa Específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	858,34	896,14
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4,0	6,2
Águas e Sedimentos, máx. (% vol.)	0,005	0,040
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	120,9	100,9
Teor de Éster, mín. (% massa)	97,1	90,5
Resíduo de Carbono (% massa)	0,001	0,055
Corrosividade ao Cobre, 3h 50°C, máx.	1	1
Índice de Acidez, máx. (mg de KOH/g)	0,0	0,47
Glicerol Livre, máx. (% massa)	0,005	0,03
Glicerol Total, máx. (% massa)	0,21	0,28
Monoacilglicerol (% massa)	1,09	1,78
Diacilglicerol (% massa)	0,79	1,43
Triacilglicerol (% massa)	0,07	0,12
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín. (h)	6,35	5,50

### 5.9. PROCESSO DE PRODUÇÃO SUGERIDO PARA ESCALA DE LABORATÓRIO

Diante dos resultados divulgados, podemos observar que os processos de separação aplicados durante o pré-tratamento do óleo palma bruto e durante a purificação do biodiesel, foram essenciais para obtenção de uma matéria-prima de qualidade e para a produção de um biodiesel de qualidade. Com isso, a partir da análise realizada sobre as variáveis operacionais envolvidas nas etapas de separação, rendimentos e parâmetros físico-químicos obtidos, propõe-se o Fluxograma Otimizado de Processo para a produção de biodiesel em escala de laboratório, tendo como matéria prima o óleo de palma bruto, sendo sugeridas as variáveis operacionais aplicadas a cada etapa separação. Esse fluxograma está representado na Figura 5.37.

## Resultados e Discussão



**Figura 5.37:** Fluxograma de Processo para Produção de Biodiesel, em escala de laboratório.

## 6. CONCLUSÃO

O pré-tratamento do óleo de palma bruto englobou, uma análise de viabilidade dos processos de separação Decantação e Filtração da borra neutralização em função das temperaturas e tempos de processo. De acordo com os parâmetros avaliados, os processos de Decantação da borra de neutralização para as temperaturas de 40 e 60°C seguido de lavagens foram menos eficientes comparados ao processo de Filtração dessa borra, uma vez que, a aplicação desse processo possibilitou a eliminação da etapa de Lavagem do óleo neutralizado. Com isso, essas variáveis operacionais foram fatores determinantes para estabelecer o processo de Filtração como uma etapa de separação superior quanto à remoção da borra de neutralização, em escala de laboratório. Entretanto vale ressaltar que, com a possível aplicação desse processo de separação no pré-tratamento do óleo de palma bruto na Unidade Piloto (LEQ/FEQ/UFPA), além da análise dos parâmetros de processo, é necessário avaliar a adaptação de um sistema piloto de Filtração, uma vez que, todas as outras operações de separação investigadas nesse trabalho são executadas/processadas no próprio reator em que ocorre a reação de neutralização.

Na purificação do biodiesel referente à separação do etanol em excesso, envolveu a análise da influência da pressão, da temperatura e do tempo de evaporação mostrando que a pressão e temperatura são fundamentais no processo de Evaporação do etanol. Quanto ao aumento de temperatura de operação, o processo a 80°C apresentou melhor eficiência em relação ao processo a 70°C para a separação do etanol a pressões e tempos constantes. Quanto ao aumento de pressão a 80°C, os processos a 480,00 mbar e a 346,60 mbar resultaram em eficiências semelhantes em relação à separação do etanol em excesso.

A purificação do biodiesel em relação à separação da fase rica em glicerol via Decantação mostrou que o aumento do tempo de decantação favoreceu a separação do glicerol e do biodiesel remanescente nesta fase, gerando menores perdas em massa de biodiesel presente na fase glicerínica a 70°C. Quanto a separação da fase rica em glicerol via Centrifugação foi verificado que a diminuição da temperatura de operação favoreceu a remoção do glicerol e do biodiesel remanescente nesta fase. Outro fator observado, foi a redução do número lavagens necessários no processo de Centrifugação da água de lavagem em relação ao número de lavagens realizados no processo de Decantação.

## Conclusão

Em relação aos processos de Desidratação investigados não foi constatado uma efetiva remoção de água remanescente tanto para o processo de pré-tratamento quanto para o processo de purificação do biodiesel, mostrando que provavelmente toda a água introduzida no sistema ao longo das lavagens foi efetivamente removida nos processos de decantação e centrifugação.

Neste contexto, as variáveis operacionais investigadas, em escala de laboratório, mostraram ser determinantes no sentido de contribuir para uma otimização do processo de produção de biodiesel na Unidade Piloto do LEQ/FEQ/UFGA, a fim de minimizar as perdas em massa de biodiesel e etanol em excesso nos processos de separação envolvidos na purificação do biodiesel.

**REFERÊNCIAS**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. (ANP). **Resolução ANP N° 7, DE 19.3.2008 -dou 20.3.2008.** (2008)

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society.** 4<sup>th</sup> ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53; Cc 7-25; Cc 1-25].

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official method – AOCS,** 3<sup>th</sup> ed. Cd 3-25; Cd 3-63; Ca 2e-84 and Tentative, Chicago, 2001.

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

ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, O. A. C. **Catalytic Process to the esterification to fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts.** WO2004096962, 11 de novembro de 2004.

ARDILA, Y. C. **Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel.** 2009. [s.n.]. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2009.

ARAUJO, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica napus).** João Pessoa: Centro de ciências exatas e natureza, 2006. p 100. Tese (Mestrado).

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. **Química Analítica Qualitativa Elementar.** Ed. Edgard Blucher, 3<sup>a</sup> edição, 2003.

BALAT, M., e BALAT, H. A Critical Review of Bio-diesel as a Vehicular Fuel. **Energy Conversion and Management,** v. 49 p. 2727-2741, 2008.

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

BARNWAL, B. K e SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v 9, 363-378, 2005.

BERL, E., e D'ANS, J. **Métodos de Análisis Químico Industrial.** Tomo IV. Editorial Labor, S.A. Barcelona, 1957.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Méthodes d` evaluation du degré d` oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant. **Science des Aliments,** 1996, v.16, p. 219-245.

BOEHMAN, A. L. Biodiesel production and processing, fuel processing technology, **Fuel Processing Technology.** v. 86, n. 10, p. 1057-1058, 2005.

## Referências

- BUTLER. **Tenera oil palm fruit.** Disponível em: [http://travel.mongabay.com/malaysia/images/borneo\\_4679.html](http://travel.mongabay.com/malaysia/images/borneo_4679.html). Acesso em: 07 agosto 2012.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.
- CASAIMALY. **Petrobras e Vale discutem parceria para produção de biodiesel.** Disponível em: <http://ambientalsustentavel.org/2012/petrobras-e-vale-discutem-parceria-para-producao-de-biodiesel/>. Acesso em: 06 outubro 2012.
- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. **Química Nova**, v. 27,n.1, p.146, 2004.
- CHAVANNE, C. G., *Belgian Patent* 422, 877, 1937 (Chem. Abstr. 1938, 32:4313).
- CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. **The Oil Palm.** 4rd. ed. New York: Blackwell. 2003.
- COSTA NETO, P.R. **Obtenção de ésteres alquílicos por via enzimática a partir do óleo de soja.** 2002 152 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- COSTA, B. J.; OLIVEIRA, M. M. **Dossiê técnico Produção de biodiesel.** Instituto de Tecnologia do Paraná. Curitiba, 2006. Disponível em <<http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/arquivos/produçãodebiodieseldossietecnico.pdf>> Acesso em novembro de 2011.
- CHRISTIE, W.W. **Gas Chromatography and Lipids: A Pratical Guide.** Dundee: The oily Press Ltd. 1989.
- CUNHA, M. E. D.; L. C. KRAUSE et al., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology** , v 90: 570–575, 2009.
- CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C. K; PROCOPIO, J. **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos.** Barueri-SP: Editora Manole, 5-40. 2002.
- ÇETINKAYA, M. et al., **Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel.** Energy Conversion and Management, v 46, 1279-1291, 2005.
- DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Processo de etanólise em meio alcalino do óleo bruto de nabo forrageiro.** I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, v. 2, p. 187-192, 2006.
- DORADO M. P., BALLESTEROS E., LOPES F. J., MITTELBAACH M., Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production. **Energy & fuels**, v. 2, p.77-83, 2006.
- DURÃES, Frederico Ozanan Machado. **Biocombustíveis: reais questões para a equação Brasil de desenvolvimento sustentável.** Revista de Política Agrícola, pág.129-134. Ano XVII – Nº 1 – Jan./Fev./Mar. Brasília: MAPA, 2008.

## Referências

- ECKEY, E. W. J. Esterification and interesterification. **Journal of the American Oil Chemists Society**. Vol. 33, pp 575-579, 1956.
- EMBRAPA. **Palmas para o dendê**. Agroenergia em revista. Disponível em [http://www.cnpae.embrapa.br/imprensa/agroenergiaemrevista/AgroenergiaEmRevista\\_ed02.pdf](http://www.cnpae.embrapa.br/imprensa/agroenergiaemrevista/AgroenergiaEmRevista_ed02.pdf). Ano II, nº2, 2011.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **The State of Food and Agriculture: Biofuels – Prospects, Risks and Opportunities**. FAO: Roma, 2008.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etfílicos, Caracterização Físico Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- FIGUEIREDO J.L.; RIBEIRO, F.R., **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; NUÑEZ, A.; PHILLIPS, J. G.; MITTELBAACH, M.; **Chromatographia**, v.60, p.305, 2004.
- FRANÇA, B. B. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. 2008 XIII, 74. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química), 2008.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. J. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v 63, 1375-1380, 1986.
- FIGUEIREDO J.L.; RIBEIRO, F.R., **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias** – tradução por Horacio Macedo. – [Reimpr.] – Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na Indústria de Biocombustíveis**. 1ª Ed. INDI, Lavras, 2012.
- GARCEZ C. G. e VIANNA J. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34,645-654, 2009.
- GARCIA, C. M. **Transesterificação de Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Unicamp. 2006.
- GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2011.

## Referências

- GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles: (includes unit operations)** 4<sup>th</sup> ed. Upper Saddle River, NJ. 2003.
- GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS R. M.; VIELFAURE F.; SCHUCHARDT U.. In: J. Am. **Oil Chem. Soc.** **1995**, 72, 1239.
- GERPEN, V.; SHANKS, B.; PRUSZKO R.; CLEMENTS D.; KNOTHE, G.; Biodiesel Production Technology, publicação do **National Renewable Energy Laboratory**, Golden, Colorado (2004).
- GOES, T.; MARRA, R.; SILVA, G. S. **Setor sucroalcooleiro no Brasil: situação atual e perspectivas**. Revista de Política Agrícola, pág. 39-52. Ano XVII – Nº 2 – Abr./Maio/Jun. Brasília: MAPA, 2008.
- GONZALEZ, W. A., et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura. Soluções Energéticas para a Amazônia**. cdd ( 22<sup>a</sup> ed.) 333.79 Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008. 168 p.
- GRAY, J. I. Measurement of Lipid Oxidation: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.55, p. 539-546, 1978.
- HARTMAN, L; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Série Tecnologia Industrial**. v. 13. São Paulo: Comercio, Ciência e Tecnologia, 1982. 169 p. (Secretaria de Estado da Indústria).
- HELWANI, Z.; OTHMAN M.R.; AZIZ, A.; KIM, J.; FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Appl. Catal., A: General**, 2009. **363**(1-2): p. 1-10.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, **2008** p. 1020.
- IHA, O. K. **Produção e Análises de Bio-Óleo e Biodiesel Utilizando Oleaginosas que Possam Contribuir para o Aumento da Matriz Energética Renovável Brasileira**. 2010. [s.n.]. Dissertação de Mestrado – (Instituto de Química/Programa de Pós-Graduação/Laboratório de Materiais e Combustíveis/Universidade de Brasília) Brasília-DF, 2010.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**.V. 86 1059 – 1070, 2005.
- G. KNOTHE, K.R. STEIDLEY; **Fuel**. 2005, 84, 1059.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2006.
- KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná. 2004.

## Referências

- LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250–256, 2006.
- LHAMAS, D. E. L. **Investigação do processo de purificação do biodiesel do óleo de palma (*elaeis guineensis*)**. 2009. 113 f. (Pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém-PA 2009.
- LIMA NETO, A. F.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. **Biodiesel de mamona obtido por via etílica**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, v. 2, p. 96-100, 2006.
- LIU, K. S.; Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 71, 1179, 1994.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da; **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**; Química Nova vol.32, 2009.
- LOZANO, P.; CHIRAT, N.; GRAILLE, J.; PIOCH, D.; **Fresenius J. Anal. Chem.** v.354, p.319, 1996.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 37 (9), 3768-3771, 1998.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production A Review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MACEDO, I C e NOGUEIRA, L A H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil**. Brasília – DF, Julho, 2004.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906-910, 2007.
- MARTHA JR., GERALDO B. Dinâmica de uso da terra em resposta à expansão da cana-de-açúcar no Cerrado. In: **Revista de Política Agrícola**, pp.31-44. Ano XVII – Nº 3 – Jul./Ago./Set. Brasília: MAPA, 2008.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7<sup>th</sup> ed. Mc Graw Hill, New York, NY, 2005.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.
- MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. Dissertação( Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

## Referências

- MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. **As Formulações de Tintas Expressivas Através da História.** Revista Virtual Química. 2012, 4, 12. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/248/218>>. Acesso em março de 2013.
- MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M. **Revista BiodieselBr.** 2009, Ed.10, 62. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/010.htm>>. Acesso em março de 2013.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.**, 2013, 5 (1), 63-73. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq> >. Acesso em: abril 2013.
- MITTELBACH, M.; Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Bioresour. Technol.** v.56, p.7, 1996.
- 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. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.
- KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** 2008. [s.n.]. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M.; **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento.** v.19, p.28, 2001.
- NONHEBEL, S.; Renew. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9 (2005) 191.
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A.; **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 75, 1775. 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.** 2º ed. CRC– Press LLC. – Florida, U.S.A., 2003.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel – Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, 1ª Ed., Editora Tecbio, Fortaleza, 2003.
- PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons.** 173p. : il. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)-Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2010.

## Referências

- PARK, K. J; LEITE, J. T. C. **Reologia**. [ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa - 20/Reologia](http://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa-20/Reologia). UNICAMP. Acesso em agosto de 2012.
- PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D.; **Homogeneous Catalysis**, 2a. ed., Wiley Interscience: New York, 1992.
- PEDROZA, S. C. et al. **Processo de Transesterificação do óleo de palma refinado com Etanol para a Produção de Biodiesel**. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, Gorduras e Biodiesel, Lavras, 2008.
- PERIN, M. L.; MARTINS, G.; DIAS, D. R. **Agricultura Familiar e Biocombustíveis: Elementos para uma Produção Sustentável**. 48º Congresso Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural. Campo Grande –MS, 2009.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol.16, nº.6b, 1313, 2005.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K; WILHELM, H. M. **Biodiesel – um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. Ed nº31, p.28-37, 2003.
- REDA, S. Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**. Dissertação (Avaliação tecnológica de matérias primas). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.153p.
- RIBEIRO, H. J. S. **Estudo Comparativo dos Processos de Separação na Obtenção do Biodiesel de Óleo de Palma Bruto (*Elaeis guineensis*, jacq)** Qualificação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.
- RITTNER, H. Óleo de palma. Processamento e Utilização. São Paulo, 1.ed., 1996. Disponível em: <<http://www.feb.br/revista/revistacientificafeb.pdf>>. Acesso em agosto 2012.
- ROHR, R. **Óleos e Gorduras Vegetais seus Subprodutos Proleicos**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologias, SP, Brasil. 5º Ed. 1981.
- SCHUCHARDT, U. F; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v 9, Nº. 1, 199-210, 1998.
- SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. **Química Nova**, 1999, v. 22, n. 1, p. 94-103.
- SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 7ª ed. , Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol I, pp. 405-421, Vol. II, pp. 85-100, 2002.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**, 8ª ed., LTC: São Paulo, 2006.

## Referências

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. Volume 1. Ed. GEN/LTC, Rio de Janeiro, 2009.

STOEGLEHNER, G. e NARODOSLAWSKY, M. How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective. **Bioresource Technology**, v 100, ed 16, 3825-3830, 2009.

STURGEON, R. J.; DEAMER, R. L.; HARBISON, H.A.; **J. Pharm. Sci.** 1979, 68, 1064.

SUAREZ, P.A.Z. ; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J.; **Appl. Catal. A-Gen.** 257 (2004) 213.

TRATHNIGG, B.; MITTELBACH, M.; **J. Liq. Chromatogr.**, v.13, p.95, 1990.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL, Lorena-SP, 2004.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; **Journal Brazilian Chemists Society**, 9 (1): 199, 1998.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ. M; Integrated biodiesel production: a comparison of diferente homonogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 2004; 92: 297-305.

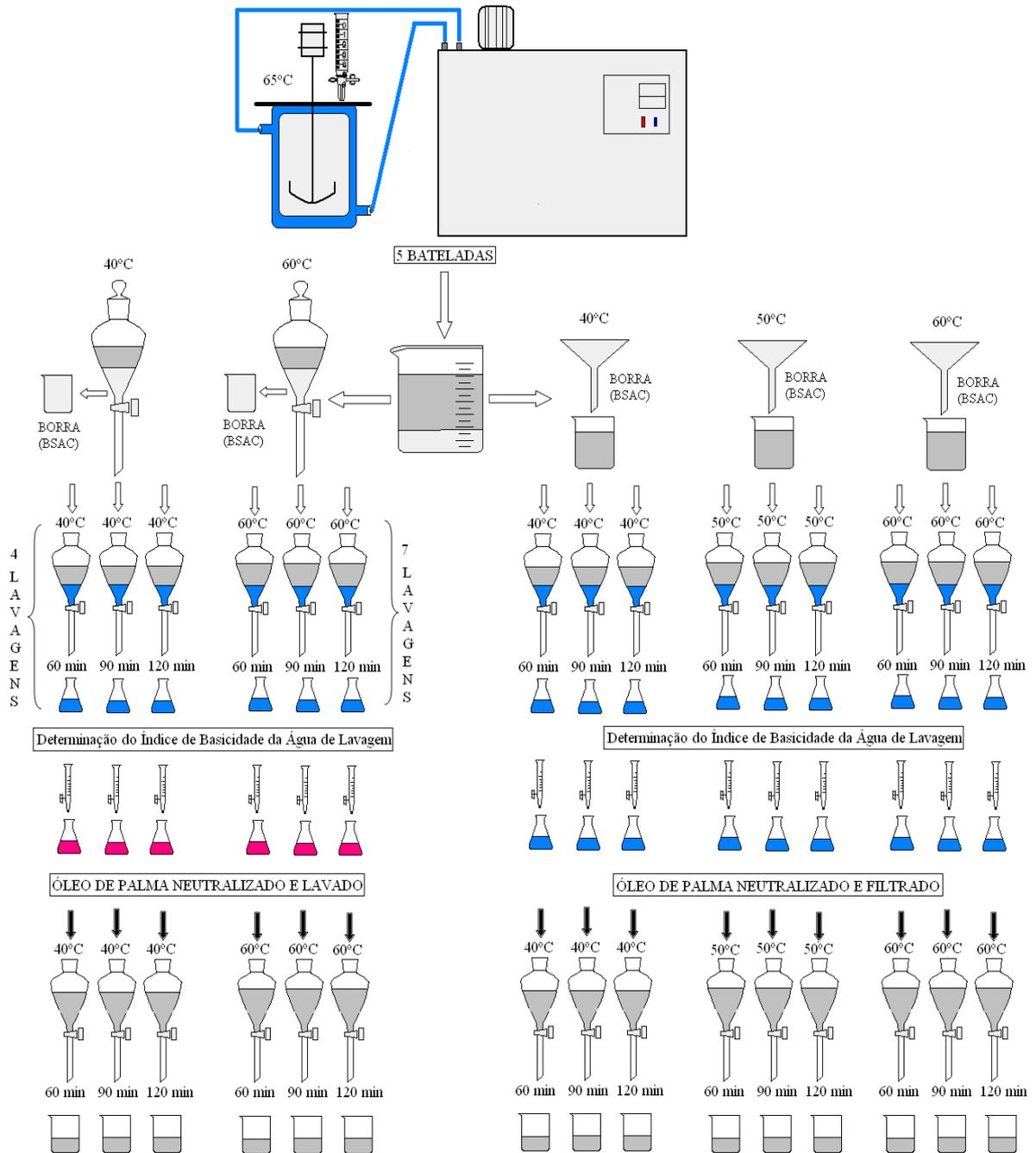
WOLF, K. H.; KUSTER, B.; HERLINGER, H.; TSCHANG, C. J.; SCHROLLMEYER, E. **Angew. Makromol. Chem.** 1978, 68, 23.

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.

APÊNDICES

APÊNDICE A1

Apêndice A1 - Esquema Sistemático do Procedimento Experimental de Pré-Tratamento do Óleo de Palma Bruto.



Apêndice A2 – Esquema Sistemático dos Experimentos de Purificação do Biodiesel.

