

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FASES BIODIESEL-GLICERINA
POR CENTRÍFUGAÇÃO

Andrés José Cocato Steluti
Eng^o químico, UEM, 2004.
Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima
Co-orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como parte
dos requisitos necessários para obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Química, área de
Processos de Separação.

Maringá - PR - Brasil
Agosto de 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Andrés José Cocato Steluti perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 31 de agosto de 2007.

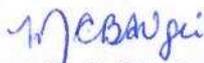
COMISSÃO JULGADORA



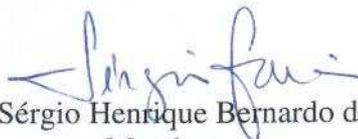
Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima
Orientador



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Co-orientador



Prof.ª Dr.ª Miriam Carla Bonicentro Ambrósio Ugri
Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro

FICHA CATALOGRÁFICA

Steluti, Andrés José Cocato.

Estudo do Processo de Separação
das Fases Biodiesel-Glicerina por
Centrifugação [Paraná] 2007

XII, 50p., 29,7cm (PEQ/UEM,
M. Sc., Engenharia Química,2007)

Dissertação - Universidade
Estadual de Maringá-PEQ

1.Biodiesel

I. PEQ/UEM II. Título (série)

Aos meus pais, meus irmãos e
minha namorada Ana. Pelo carinho, apoio
e compreensão durante todo o decorrer
deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A DEUS;

Aos meus pais que são exemplo de vida para mim e sempre estiveram ao meu lado;

À minha namorada Ana Claudia pelo seu amor, compreensão e incentivo para a realização deste trabalho;

Ao meu orientador Oswaldo e co-orientador Nehemias pela valiosa orientação;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho;

Agradeço aos ilustres componentes da Banca de Avaliação, por terem aceitado participar desta importante etapa de minha formação;

Ao PEQ pelo auxílio e oportunidade da realização deste trabalho;

Aos colegas de Mestrado pela convivência nos estudos e dificuldades superadas que enfrentamos juntos;

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UEM, em especial aos da área de Processo de Separação.

Aos técnicos e engenheiros do Departamento de Engenharia Química da UEM que foram fundamentais para a realização deste trabalho;

ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FASES BODIESEL-GLICERINA POR CENTRÍFUGAÇÃO

AUTOR: ANDRÉS JOSÉ COCATO STELUTI

ORIENTADOR: PROF. DR. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brasil, defendida em 08 de novembro de 1993. 42 p.

RESUMO

O biodiesel, hoje, encontra-se em evidência no cenário energético brasileiro, posicionando o país em destaque no investimento em fontes energéticas renováveis. Substituto natural do óleo diesel, o biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais, por meio da reação de transesterificação: reação entre o óleo ou gordura, com metanol ou etanol em excesso, na presença de um catalisador ácido ou básico. Após a reação, o biodiesel e a glicerina (subproduto formado), impregnados dos excessos reacionais e impurezas, constituem duas fases distintas separáveis por decantação e/ou centrifugação. O emprego do etanol, ao invés do metanol, como agente transesterificante dificulta o processo de separação das fases devido a uma maior afinidade dos ésteres etílicos (biodiesel do etanol) à glicerina, o que pode provocar a necessidade do uso de centrífugas contínuas nos processos industriais. Neste trabalho, foi avaliado o processo de separação das fases imiscíveis que ocorre de um meio constituído de biodiesel, glicerina e etanol, como sendo representante do meio reacional que se forma após a reação de transesterificação via rota etílica, através dos processos de centrifugação e decantação. Foram estudadas amostras com diferentes concentrações de etanol, em quantidades relativas ao excesso de álcool geralmente

empregado na reação de transesterificação. Nos ensaios de decantação foi estimado o tempo de decantação da fase glicerina de diferentes amostras, podendo-se assim avaliar a influência do excesso de etanol no tempo de separação. Nos ensaios de centrifugação, a partir de um planejamento experimental fatorial 2^4 , foram estudados alguns parâmetros técnicos operacionais de modo a se obter as melhores condições para a operação de centrífugas no processo de separação das fases, nas condições estudadas. Os parâmetros estudados foram: tempo de residência, velocidade de rotação, temperatura, e massa de etanol presente no meio. As melhores condições de operação da centrífuga, nas condições estudadas, foram: 1000 rpm, tempo de residência de 4 minutos e 25°C ou 3000 rpm, tempo de residência de 2 minutos e 25°C.

STUDY OF BIODIESEL-GLYCERIN PHASES SEPARATION PROCESS BY
CENTRIFUGATION

AUTHOR: ANDRÉS JOSÉ COCATO STELUTI

SUPERVISOR: PROF. DR. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

CO-SUPERVISOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on 31th August 2007. 42 p.

ABSTRACT

Nowadays the biodiesel is in evidence in the Brazilian Energetic Scenario, which raises the country to a prominent position in investments in renewable energy sources. Natural Substitute of diesel fuel, the biodiesel is made from renewable sources, like vegetable oils, animals or residual fats, by transesterification reaction: reaction between the oil or fat, with excess of methanol or ethanol, in the presence of an acid or basic catalyst. After reaction, the biodiesel and glycerin (co-product), impregnated of reaction excess and impurities, constitute two distinct phases that can separated by decantation or centrifugation process. The use of ethanol, instead of methanol, as transesterificant agent strains the phase separation process due to a major affinity of ethyl esters (biodiesel from ethanol) with the glycerin, what can provoke the necessity of centrifuge use in industrial process. In this project, was evaluated the separation process of immiscible phases that occur of a middle constituted of biodiesel, glycerin and ethanol, as representative of reaction middle that form after the transesterification reaction using ethanol as transesterificant agent through centrifugation and decantation process. It was studied samples with different ethanol content, at relative quantities to excess alcohol commonly used in the transesterification reaction. At decantation experiments were estimated the decantation time of glycerin phase of different samples. In this way was evaluated the

ethanol excess influence. At centrifugation experiments, from a 2^4 factorial experimental design, was studied some technical operational parameters to obtain the better conditions to the centrifuge operation at phase separation process, at studied conditions. The studied parameters were: residence time, rotation velocity, temperature and ethanol mass in the sample. The better conditions of centrifuge operation were: 1000 rpm, 4 minutes of residence time and 25°C or 3000rpm, 2 minutes of residence time and 25°C.

ÍNDICE

FICHA CATALOGRÁFICA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	vi
1- INTRODUÇÃO	1
1-1- OBJETIVO.....	5
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2-1- O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL.	7
2-2 FONTES DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. 9	
2-3- COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS.	12
2-4- CONVERSÃO DO ÓLEO/GORDURA EM BIODIESEL.....	14
2-4-1- CONVERSÃO DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE ÁCIDO GRAXO LIVRE E ESTERIFICAÇÃO.	17
2-5- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	18
2-6- PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FASES BIODIESEL-GLICERINA .	21
2-7- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CENTRÍFUGA.....	22
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3-1 - PREPARO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.....	25
3-1-1- DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA.....	25
3-2- VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DO MEIO COM A TEMPERATURA.....	27
3-3 - PROCESSO DE DECANTAÇÃO.....	28
3-3-1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	28
3-4 - PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO.....	29
3-5 - MÉTODOS DE ANÁLISE.....	31
3-5-1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL	31
3-5-2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA	32
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4-1- VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA.....	33
4-2- PROCESSO DE DECANTAÇÃO.....	35

4-3- PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO.....	37
5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	44
5-1 CONCLUSÕES	44
5-2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ANEXO I.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Comparação das estruturas moleculares do Hexadecano (Diesel) (A) e do palmitato de etila (Biodiesel) (B).	2
Figura 2: Principais reagentes e produtos da reação de transesterificação e obtenção dos ésteres metílico e etílico.	3
Figura 3: Estrutura química das moléculas de glicerina e ácido carboxílico (R é um grupo alquila de cadeia longa).	12
Figura 4: Estrutura química dos acilgliceróis.	12
Figura 5: Representação Esquemática da Reação de transesterificação	15
Figura 6: saponificação dos ácidos graxos livres	17
Figura 7: reação de esterificação	18
Figura 8: Fluxograma básico do processo de produção de biodiesel via catálise alcalina.	19
Figura 9: reação característica da etapa de neutralização.	20
Figura 10: Relação Estequiométrica da reação de transesterificação e quantidades relativas dos reagentes e produtos.	26
Figura 11: representação esquemática do reômetro tipo cilindro rotativo.	27
Figura 12: Rotor e recipientes para amostras da centrífuga GR-20.22.	29
Figura 13: Gráficos sobre o comportamento reológico da amostra E.3.	34
Figura 14: Interface de separação formada após decantação da amostra na proveta.	35
Figura 15: Ilustração das amostras E.0 (a) e E.6 (b).	36
Figura 16: Efeito do excesso de etanol e da temperatura no tempo de decantação.	37
Figura 17: Gráficos da relação entre o teor de etanol e o teor de glicerina, remanescentes na fase biodiesel, para as amostras E.3 e E.6.	39
Figura 18: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 1000 rpm, para a amostra E.3 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.	40
Figura 19: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 3000 rpm, para a amostra E.3 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.	41
Figura 20: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 1000 rpm, para a amostra E.6 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.	42

- Figura 21:** Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 3000 rpm, para a amostra E.6 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada..... 43
- Figura 22:** Gráficos sobre o comportamento reológico do biodiesel (B-100)..... 49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Nome e estrutura química dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos e gorduras.	13
Tabela 2: Composição média (% molar), em ácidos graxos, das gorduras e óleos.....	14
Tabela 3: Composição das amostras sintetizadas	26
Tabela 4: Matriz de Planejamento Fatorial 2^4	31
Tabela 5: Variação da viscosidade com a temperatura da amostra E.3.....	33
Tabela 6: Tempo de decantação das amostras E.3, E.6, E.9 e RT em função da temperatura.	35
Tabela 7: Teor limite de etanol e glicerina nas amostras E.3 e E.6 nas temperaturas de 25°C e 55°C.....	38
Tabela 8: Temperatura final da amostra após a centrifugação e temperatura média de centrifugação em relação às condições de tempo de residência e rotação.	38
Tabela 9: Matriz de Planejamento e teores remanescentes de etanol e glicerina na fase biodiesel na amostra E.3.	40
Tabela 10: Tabela: Matriz de Planejamento e teores remanescentes de etanol e glicerina na fase biodiesel na amostra E.6.....	42
Tabela 11: Resultados dos experimentos de pontos centrais.....	43
Tabela 12: Variação da viscosidade do biodiesel estudado com a temperatura.	50

1- INTRODUÇÃO

A maior parte da energia utilizada pela humanidade provém de combustíveis fósseis - petróleo, carvão mineral, gás natural, xisto etc. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento num futuro próximo. Além disso, o uso desses combustíveis em larga escala tem mudado substancialmente a composição da atmosfera e o balanço térmico do planeta provocando o aquecimento global, degelo nos pólos, chuvas ácidas e a poluição do meio ambiente; o que tem gerado intensa preocupação e discussão acerca das possibilidades futuras. Nesse contexto, encontrar alternativas para o suprimento das necessidades energéticas da sociedade moderna, hoje calcadas sobre o petróleo, tornou-se tema central na pauta em quase todas as nações.

A utilização das energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis é uma direção viável e vantajosa, pois, além de serem praticamente inesgotáveis, as energias renováveis podem apresentar impacto ambiental muito baixo ou quase nulo. As formas ou manifestações mais conhecidas de energia renovável são: a energia solar, a energia eólica, a biomassa e a hidroenergia. Dentre estas, a biomassa, vem ocupando papel de destaque na matriz energética nacional dada as excelentes condições de cultivo de vários produtos agrícolas no país e a intensa atividade agropecuária desenvolvida. Diante desse potencial e da abundância de material disponível, o país tem amplas possibilidades para a geração de energia a partir da agricultura e da pecuária - a agroenergia. Além dos resíduos da biomassa, a agroenergia compreende também a produção de matérias-primas, como a cana-de-açúcar, o eucalipto e as diferentes espécies de oleaginosas.

A utilização de óleos vegetais in natura como combustíveis alternativos aos motores do ciclo diesel tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. No entanto, constatou-se que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores a diesel é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, o que implicam em uma combustão incompleta bem como em alguns problemas nos motores: a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante, comprometimento da durabilidade do motor e aumento considerável em seus custos de manutenção (Goering and Fry, 1984). Por estas razões, a utilização de óleos vegetais in natura como combustível alternativo ao diesel está

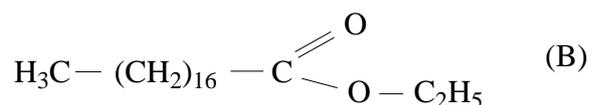
condicionada a adaptações especiais dos motores, a fim de resolver as desconformidades advindas do seu emprego direto.

Assim, visando reduzir os índices de viscosidade e massa específica dos óleos vegetais e tornar suas propriedades mais adequadas ao uso como combustível, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como:

- Diluição dos óleos vegetais ao diesel fóssil;
- Formação de microemulsões dos óleos vegetais com metanol ou etanol;
- Craqueamento térmico (ou catalítico) ou pirólise;
- Reação de transesterificação.

Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível denominado biodiesel. A transesterificação do óleo vegetal promove a quebra da molécula de triglicerídeo, principal constituinte do óleo vegetal (cerca de 99%), gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto .

O peso molecular destes ésteres é próximo ao do diesel. A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas. Tal similaridade, entre as propriedades do diesel e do biodiesel, pode ser justificada por meio da semelhança das estruturas moleculares de ambas as substâncias. A Figura 1 ilustra uma comparação entre as moléculas de hexadecano e palmitato de etila como representantes do diesel e do biodiesel, respectivamente. Além da similaridade, pode-se notar a presença de átomos de oxigênio na molécula de palmitato, o que é um fato positivo para a combustão dessa substância.



Fonte: Solomons, 1996

Figura 1: Comparação das estruturas moleculares do Hexadecano (Diesel) (A) e do palmitato de etila (Biodiesel) (B).

A transesterificação consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras residuais e/ou animais com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. Desse processo, como já foi dito, também se extrai a glicerina, subproduto que agrega valor ao processo de produção de biodiesel, amplamente empregada na indústria farmacêutica e também na indústria de alimentos. Em síntese, durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal (cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina), deixando este mais fino e reduzindo a viscosidade. Os ésteres de ácidos graxos resultantes da quebra da molécula do óleo se ligam ao álcool formando o biodiesel.

A reação de transesterificação é a etapa da conversão propriamente dita do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos - dependendo do álcool utilizado - que constitui o biodiesel. A Figura 2 ilustra os produtos da reação de transesterificação, conforme o tipo de álcool utilizado como agente transesterificante:

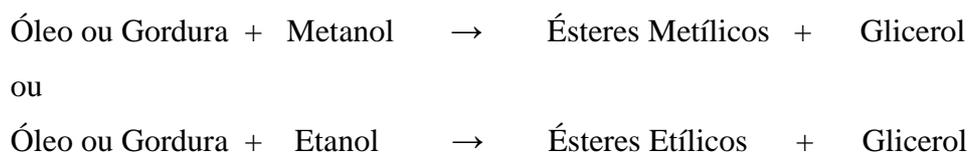


Figura 2: Principais reagentes e produtos da reação de transesterificação e obtenção dos ésteres metílico e etílico.

A primeira equação química representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel, e o glicerol (glicerina). A segunda equação envolve o uso do etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel, representado por ésteres etílicos, e a glicerina. Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados biodiesel (Parente, 2003).

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” (EUA) como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais e gordura animais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel). Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é

virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem número de cetano equivalente ao diesel; (c) possuir teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) é biodegradável e não tóxico (f) possui um nicho de mercado específico, diretamente relacionado à atividades agrícolas; (g) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial; etc.

Biodiesel não contém componentes derivados de petróleo, mas pode ser utilizado puro ou misturado em qualquer proporção com o diesel mineral para criar uma mistura diesel/biodiesel. Por ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao diesel pode ser usado nos motores ciclo diesel sem a necessidade de modificação ou onerosas adaptações (Mittelbach et. al., 1985).

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do Biodiesel na mistura. Indica-se 'Biodiesel BXX', onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente.

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo. Assim, países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades e também se pode dizer que para o Brasil esta é uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleo de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar (Lima, 2004). No entanto, a comercialização do biodiesel ainda apresenta alguns gargalos tecnológicos, surgindo como obstáculos para sua comercialização o preço da matéria-prima e os custos operacionais.

Dentre os problemas relacionados ao processo de produção de biodiesel destaca-se o emprego do etanol como agente transesterificante. O processamento do biodiesel, com a utilização do metanol, é relativamente bem mais simples do que com o uso do etanol como agente transesterificante e acarreta sérias vantagens de ordem técnico-operacional e econômica. Fato bastante conhecido, relativo ao uso do etanol como agente transesterificante, é a dificuldade da separação das fases que se formam após a reação de

transesterificação. Pois depois de completada a reação, os produtos formados, biodiesel e glicerina, além dos excessos reacionais e impurezas irão constituir duas fases distintas, separáveis por decantação, devido à significativa diferença de densidade entre os ésteres (biodiesel) e a glicerina e a baixa solubilidade entre eles. Comparativamente ao metanol, esta etapa do processo com o uso do etanol é significativamente mais complexa, principalmente para produções em larga escala.

No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica possa ser considerada a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer. Em todo o Mundo o biodiesel tem sido obtido via metanol.

Fato disso que diversas pesquisas têm sido feitas procurando resolver este problema propondo: alterações na forma como é realizada a reação de transesterificação, processos alternativos ao processo de decantação e alterações da rota processual mais comumente empregado. Uma alternativa certamente própria para resolver este tipo de problema é o uso do processo de centrifugação, já que acelera o processo de decantação.

1-1- OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo do processo de separação das fases imiscíveis que ocorrem em um meio constituído de biodiesel, glicerina e etanol, considerado como sendo representante do meio reacional que se forma após a reação de transesterificação via rota etílica, por meio do processo de centrifugação visando obter as melhores condições operacionais da centrífuga, nas condições estudadas, para a separação das fases resultantes desse meio.

Dessa forma, as etapas necessárias para o desenvolvimento do trabalho estão descritas a seguir:

1. Verificar o comportamento da viscosidade do meio reacional sintetizado em função da temperatura, juntamente com o comportamento reológico do biodiesel estudado.

2. Avaliar o tempo necessário para a separação das fases, por meio do processo de decantação.
3. Comparar o meio reacional sintetizado com o meio reacional propriamente dito, resultante da reação de transesterificação, com relação ao processo de decantação.
4. Estabelecer parâmetros técnico-operacionais para o uso de centrífugas como meio para a separação das fases biodiesel-glicerina.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2-1- O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL.

A partir da análise da realidade e das perspectivas futuras da matriz energética mundial, foi lançado em 2005 o Plano Nacional de Agroenergia cujo objetivo é organizar uma proposta de Pesquisa, Desenvolvimento, Inovação e de Transferência de Tecnologia, com vista a conferir sustentabilidade, competitividade e maior equidade entre os agentes das cadeias de agroenergia, em conformidade com os anseios da sociedade, as demandas dos clientes e as políticas públicas das áreas energética, social, ambiental, agropecuária e de abastecimento (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005).

A formatação e o lançamento, em 2005, do Plano Nacional de Agroenergia, por parte do governo federal, deu uma nova e definitiva dimensão ao esforço brasileiro para identificar e para viabilizar uma matriz energética alternativa. A aposta na extração de óleos vegetais e a sua transformação em biodiesel, em substituição ao diesel, permitem descortinar uma promissora realidade para o agronegócio. Com a gradativa adoção do biodiesel em outros países, o Brasil candidata-se como potencial fornecedor desse combustível renovável para o mercado internacional (Anuário Brasileiro da Agroenergia, 2006).

A mistura do éster vegetal ao óleo diesel em diferentes proporções (ou a utilização pura do éster) permitirá uma redução do consumo do derivado de petróleo, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma quantidade considerável desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pikman, 2002). A introdução do Biodiesel no mercado representará uma nova dinâmica para a agroindústria e conseqüente efeito multiplicador nos demais segmentos da economia: transporte, distribuição entre outros, envolvendo óleos vegetais, álcool, óleo diesel e mais os insumos e subprodutos da produção do éster vegetal (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002).

Como se trata de uma energia limpa, não poluente e que pode ser usada pura ou misturada com o diesel mineral em qualquer proporção, o uso do biodiesel num motor

diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução das emissões de gases poluentes. Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2 a 5% no diesel de petróleo, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Mittelbach et al., 1985).

O País ainda pode aproveitar essa vantagem ambiental em termos econômicos ao enquadrar o uso do biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), uma vez que poderíamos vender cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), pela redução das emissões de gases poluentes, e também créditos de 'seqüestro de carbono', através do Fundo Bio de Carbono (CBF). Ambos os fundos são administrados pelo Banco Mundial (Bird) (Lima, 2005).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol de origem petroquímica como agente de transesterificação, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos USA. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, da utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável (Zagonel, 2000). Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, o uso do biodiesel de natureza ética abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes da sua grande capacidade de geração de empregos, culminando com a valorização do homem no campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (Campos, 2003).

Com relação aos benefícios sociais, a produção de oleaginosas em lavouras familiares faz com que o biodiesel seja uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país, diante da possibilidade de ocupação de enormes contingentes de pessoas. Na região semi-árida nordestina, onde seria possível implantar projetos, vivem mais de 2 milhões de famílias em péssimas condições de vida. A inclusão social e o desenvolvimento regional, especialmente através da geração de emprego e de renda, tendem a ser os princípios orientadores básicos das ações governamentais direcionadas ao biodiesel. Isso

implica dizer que sua produção e seu consumo devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e de matérias-primas utilizadas (Anuário Brasileiro da Agroenergia, 2006).

Dada a importância do biodiesel, a futura regulamentação para sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é uma das maiores preocupações do governo brasileiro. Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais de tal preocupação.

Através da Resolução nº XXX de 20/09/2004, a Agência Nacional do Petróleo – ANP-, estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel pelo produtor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume. Afirma-se neste Regulamento, quanto às Normas Aplicáveis, que a determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN).

De forma geral, a penetração do biodiesel na matriz energética brasileira reduzirá os efeitos negativos para o sistema econômico que o uso do diesel mineral provoca. Além de, propiciar benefícios ambientais e sociais, contribuindo dessa forma para o crescimento do país.

2-2 FONTES DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

No Brasil, as alternativas para a produção de óleos vegetais são diversas, o que constitui num dos muitos diferenciais para a estruturação do programa de produção e uso do biodiesel no país. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Por exemplo, nas regiões sul, sudeste e centro-oeste poderá utilizar a soja como matéria prima, pois é a oleaginosa com maior produção nessas regiões. No norte e nordeste pode-se plantar mamona ou também aproveitar as florestas de babaçu e dendê existentes nessa região. Isso

é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (Parente, 2003). As matérias primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens:

- Óleos Vegetais;
- Gorduras de Animais;
- Óleos e Gorduras Residuais.

Óleos Vegetais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Esses óleos podem ser brutos, degomados ou refinados. Dessa forma, poderiam constituir matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, babaçu, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

No que tange às melhores oleaginosas para produção de biodiesel podemos citar, sem dúvida alguma, são as palmeiras, devido aos altos rendimentos de extração de óleo por hectare. Por exemplo, o babaçu rende 1.600 L/ha, o dendê, 5.950 L/ha, o pequi, 3.100 L/ha e a macaúba 4.000 L/há. Esses rendimentos são muito superiores em relação às outras oleaginosas, não menos famosas, como a soja, que produz 400 litros de óleo por hectare, o girassol, 800 L/ha, a mamona, 1.200 L/ha, o milho, 160 L/há ou o algodão, 280 L/há. Porém, a motivação para a utilização dessas oleaginosas é outra. Uma delas é o tempo de maturação que tem as palmeiras, que levam de 3 a 5 anos para começarem a dar frutos e de 5 a 8 anos para atingirem a produtividade máxima, e essas outras oleaginosas são de culturas rotativas, anuais, e o brasileiro culturalmente não aplica uma política de médio ou longo prazo, sempre de curto prazo, por isso a preferência por culturas rotativas. Portanto o interesse principal se dá a culturas rotativas, que apresentam retorno mais rápido do investimento realizado mesmo que em detrimento de maior produtividade (Petrobio, 2006).

Gorduras de Animais

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel. Como exemplo, pode-se citar: o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal.

Aqui vale ressaltar que é surpreendente os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte.

Óleos e Gorduras Residuais

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

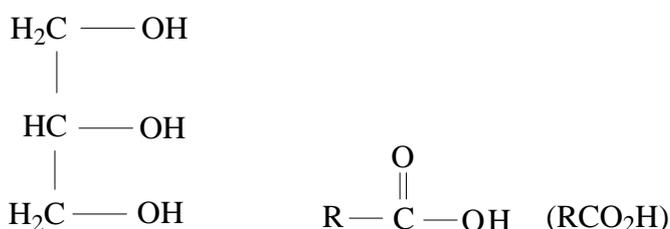
- As lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos;
- Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extrair óleos e gorduras;
- Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100kg/mês), revela um valor da oferta brasileira superior à 30.000 toneladas anuais.

2-3- COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS.

Óleos e gorduras são substâncias de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. As gorduras e os óleos de origem natural são essencialmente constituídos por misturas de triacilgliceróis (triglicerídeos ou triésteres de glicerina) numa percentagem que, em média, atinge os 99%. Os triacilgliceróis líquidos na temperatura ambiente são chamados, em geral, óleos; os que são sólidos são chamados gorduras (Solomons, 1996).

Os triglicerídeos são produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos (ácidos carboxílicos). A figura 3 mostra uma representação esquemática das moléculas da glicerina e do ácido carboxílico.



glicerina, glicerol ou
1,2,3 propanotriol

ácido carboxílico

Figura 3: Estrutura química das moléculas de glicerina e ácido carboxílico (R é um grupo alquila de cadeia longa).

Além dos triglicerídeos, outros acilgliceróis (ou glicerídeos), resultantes da condensação da glicerina com ácidos carboxílicos, são os mono e os di-glicerídeos. Todas essas substâncias são ésteres de ácido graxo. As estruturas químicas destes ésteres estão representadas na figura 4.

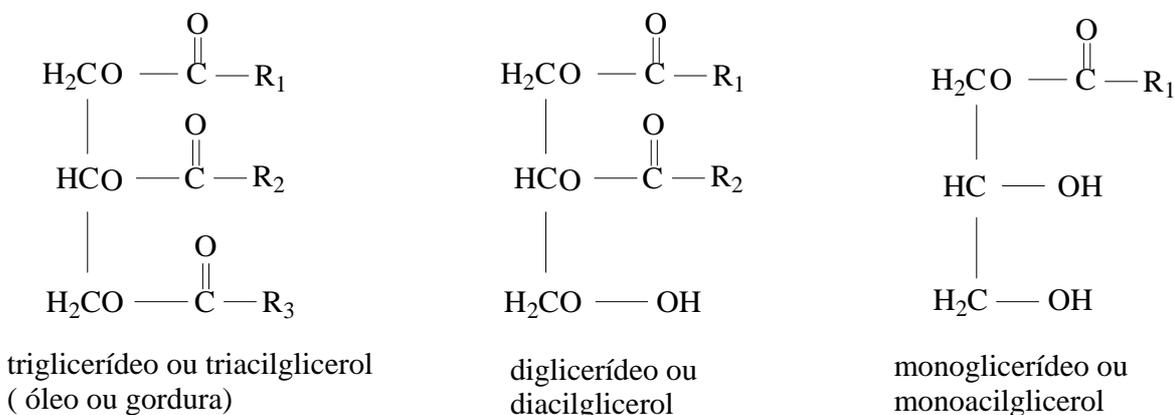


Figura 4: Estrutura química dos acilgliceróis.

Os grupos R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquila de cadeia longa podendo conter uma ou mais de uma dupla ligação carbono-carbono. Os triacilgliceróis podem ser simples, nos quais todos os três grupos alquilas são iguais; ou, o que é mais comum, o triacilglicerol é misto com diferentes grupos alquila (Solomons, 1996).

Os ácidos graxos são compostos que conferem aos lipídios as principais propriedades, diferindo basicamente entre si pelo comprimento de sua cadeia de hidrocarbonetos (4 – 24 átomos de carbono) e pelo número (1 a 6) e posição de suas ligações duplas. Essas características são responsáveis pelas diferentes propriedades físicas e químicas desses compostos, tais como: ponto de fusão, calor e peso específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica. A tabela 1 relaciona alguns dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos vegetais e gorduras animais, com as respectivas fórmulas moleculares.

Tabela 1: Nome e estrutura química dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos e gorduras.

Ácidos Graxos Comuns	
<u>Ácidos Carboxílicos Saturados</u>	
Mirístico (C 14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Palmítico (C 16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Estearico (C 18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
<u>Ácidos Carboxílicos Insaturados</u>	
Palmitoleico (C 16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Oléico (C 18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linoléico (C 18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2) \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linolênico (C 18:3)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2) \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2) \text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

FONTE: Solomons, 1996.

Com relação ao percentual de cada ácido graxo, existe uma composição típica para cada tipo de óleo. A Tabela 2 ilustra a composição típica dos óleos vegetais, comumente, utilizados no processamento de alimentos e produção de gorduras hidrogenadas.

Tabela 2: Composição média (% molar), em ácidos graxos, das gorduras e óleos comuns, obtida por hidrólise.

Ácido graxo	Óleos vegetais			Gorduras animais	
	nabo forrageiro	soja	milho	sebo de boi	toucinho
mirístico	-	1-2	1-2	2-5	1-2
palmítico	4-8	6-10	7-11	24-34	25-30
esteárico	2-3	2-4	3-4	15-30	12-18
palmitoleico	0-1	-	1-2	-	4-6
oléico	32-39	20-30	25-35	35-45	48-60
linoléico	17-22	50-58	50-60	1-3	6-12
linolênico	11-15	5-10	-	0-1	0-1

FONTE: Solomons, 1996.

Somente pequena parte da fração total dos lipídios é constituída por ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos livres). A maior parte dos ácidos carboxílicos de origem biológica encontra-se na forma de ésteres de glicerol, isto é, como triglicerídeos (Solomons, 1996). No entanto algumas matérias primas utilizadas para produção de biodiesel, principalmente os óleos e gorduras residuais, tais como: óleo usado em fritura, derivados da indústria do refino de óleo vegetal, gordura animal; podem conter alto teor de ácido graxo livre. A ocorrência, num óleo ou gordura, de ácidos graxos livres determina o grau de acidez da gordura ou óleo. É importante ressaltar que o grau de acidez de um óleo pode ser um fator limitante dependendo da rota processual de produção de biodiesel.

Outras substâncias encontradas em óleos e gorduras são os fosfolipídios e substâncias insaponificáveis. Os fosfolipídios são estruturas formadas por moléculas de ácidos graxo e ácido fosfórico ligado à molécula de glicerol. O ácido fosfórico, por sua vez, pode estar ligado a uma molécula de base aminada, um aminoácido ou um poliálcool cíclico (Lago et al., 1997).

A matéria insaponificável é composta por ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, álcoois alifáticos, antioxidantes como os tocoferóis e esteróis (Lago et al., 1997).

2-4- CONVERSÃO DO ÓLEO/GORDURA EM BIODIESEL.

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais novos ou residuais ou gorduras animais, pode ser feita por uma série de processos tecnológicos, sendo os mais comuns a

transesterificação alcoólica (ou alcoólise) por via catalítica ácida, básica ou enzimática, a esterificação direta e o craqueamento térmico ou catalítico. Entretanto no atual estágio de desenvolvimento tecnológico, o processo de produção de melhor relação entre economicidade e eficiência é pela rota da alcoólise alcalina ou transesterificação.

A reação de transesterificação é a etapa de conversão, propriamente dita dos triglicerídeos do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. Nesta reação ocorre o deslocamento do álcool de um éster por um outro álcool em um processo similar à hidrólise, exceto que um álcool é usado ao invés de água. O resultado é que moléculas de triglicerídeos, longas e ramificadas, são transformadas em pequenas moléculas de ésteres, cujo tamanho e propriedades são similares ao óleo diesel do petróleo, produzindo também glicerina como subproduto. A figura 5, abaixo, representa esquematicamente a reação de transesterificação utilizando etanol como agente transesterificante.

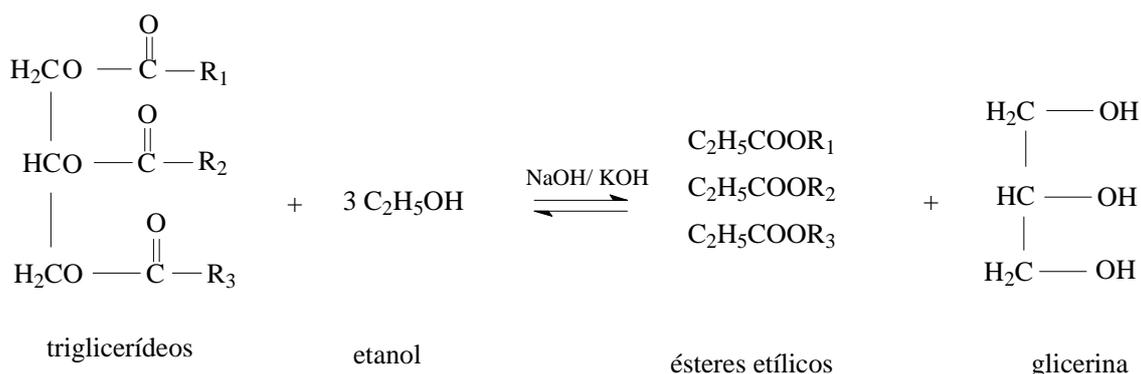


Figura 5: Representação Esquemática da Reação de transesterificação

Os álcoois mais frequentemente empregados são os álcoois de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. Em geral metanol e etanol são os álcoois mais utilizados, os quais formam ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. No entanto o uso de metanol tem uma série de vantagens, em relação ao uso do etanol: O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro; é mais reativo; tem menor tempo de reação, menor consumo de vapor no processo de produção; não forma composição azeotrópica com a água, o que torna mais fácil a sua recuperação no processo (Parente,2003). De outro lado o uso de etanol é de considerável dada a sua disponibilidade em território nacional. Além disso, o uso do etanol tem as

seguintes vantagens: derivado de fontes renováveis; é menos tóxico; o biodiesel etílico tem maior lubricidade e maior índice de cetano; etc.

Com relação ao catalisador, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. A maior parte dos trabalhos aponta para vantagens no processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento e seletividade além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (Gerpen, 2004). O hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) são os catalisadores básicos geralmente empregados. No entanto a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos - como resinas de troca iônica, argilominerais ativados e enzimas lipolíticas - vem sendo bastante estudada, visto as vantagens significativas que o uso destes pode trazer ao processo de produção: a) menor contaminação dos produtos; b) facilidade de separação do catalisador do meio reacional; c) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; d) diminuição dos problemas de corrosão. Por outro lado, esses sistemas podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (Petrobio, 2006).

Outro ponto importante é o equilíbrio químico da reação de transesterificação. A reação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação reversível. Portanto, o deslocamento do equilíbrio favorecendo a produção de biodiesel é obtido por meio do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação, no caso o etanol, e/ou simplesmente retirando-se o glicerol do meio reacional. A primeira alternativa é a mais empregada, dada à lentidão e dificuldade da retirada do glicerol do meio reacional. (Petrobio, 2006). A maioria dos trabalhos apontam a utilização de 3 a 6 mols de excesso de álcool na reação de transesterificação.

Além do excesso de álcool, o rendimento da reação de transesterificação dependerá da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional (Ma e Hanna, 1999; Ramos et al., 2003). Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a ocorrência de reações paralelas como a saponificação. Para limitar a presença de triglicerídeos não reagidos além dos limites tolerados pelo motor, muitos processos recorrem à condução da reação em duas etapas seqüenciais, que garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de lavagem e/ou adsorção (Kucek, 2004).

2-4-1- CONVERSÃO DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE ÁCIDO GRAXO LIVRE E ESTERIFICAÇÃO.

Processos especiais são necessários caso o óleo ou gordura contém uma quantidade considerável de ácido graxo livre (índice de acidez do óleo). Quando o catalisador básico é adicionado a estes óleos os ácidos graxos reagem com a base formando água e sabão, como ilustra a figura 6.

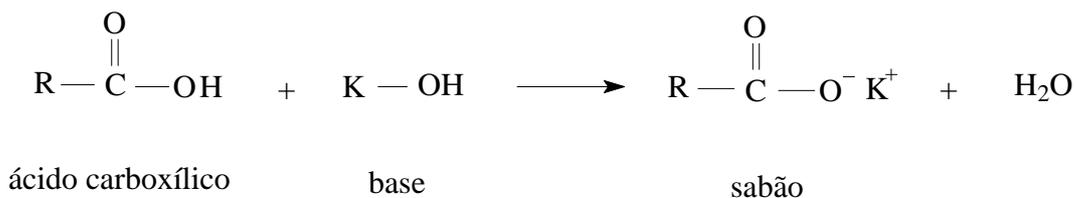


Figura 6: saponificação dos ácidos graxos livres

Segundo Gerpen, teores de até 1% de ácidos graxos livres na matéria-prima podem ser desprezados, pois não ocasionam maiores conseqüências na reação de transesterificação, em meio básico. Para óleos que contenham teores entre 1 e 5% de ácido graxo livre, uma quantidade adicional de catalisador deve ser usada na reação, para compensar a porção que reage com os ácidos graxos livres formando sabão e água (saponificação). No entanto, dependendo da umidade do óleo o limite de tolerância do teor de ácidos graxos no óleo pode ser de apenas 2%, para este tipo de procedimento. Pois nestes casos, a adição de uma quantidade extra de catalisador poderia implicar em maiores problemas na reação.

Para óleos ou gorduras contendo teores de ácidos graxos livres acima de 5%, faz-se necessário um pré-tratamento dessa matéria prima para uma maior conversão em biodiesel. Dentre alguns métodos, de pré-tratamento do óleo, o mais apropriado, segundo Gerpen, é a esterificação dos ácidos graxos livres em meio ácido, seguida da transesterificação em meio básico.

A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico (ácido graxo livre) reage com um álcool produzindo éster e água. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos, sendo os mais usados o ácido sulfúrico e o cloreto de hidrogênio concentrados. A reação inversa da esterificação é a hidrólise de éster catalisada por ácido (Solomons, 1996). A figura7 ilustra a reação de esterificação e hidrólise.

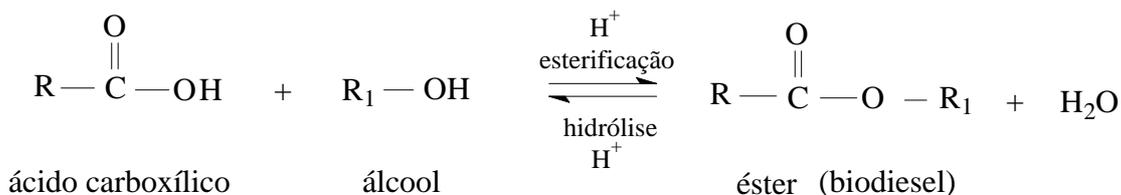


Figura 7: reação de esterificação

Após a redução do teor de ácido graxo livre no óleo, para valores em torno de 0,5% ou menos, um catalisador básico é adicionado ao meio para a conversão dos triglicerídeos em biodiesel (processo convencional). Entretanto no processo de esterificação há formação de água, cuja presença inibe a reação de transesterificação. Este inconveniente é minimizado aumentando bruscamente o excesso de álcool na reação de transesterificação ou eliminando, do meio, a quantidade de água resultante da esterificação.

2-5- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis, geralmente, por decantação e/ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (Parente, 2003).

A utilização do etanol como agente transesterificante, ao contrário do metanol, torna esta etapa do processo um ponto crítico na produção de biodiesel. Sendo assim diversos estudos e discussões têm sido realizados com respeito à utilização do etanol no processo produtivo do biodiesel, tanto que diversas indústrias têm adotado o metanol como agente transesterificante, apesar da oferta do etanol produzido em larga escala em todo território nacional. Visto que a parte do processo, correspondente à separação das fases biodiesel-glicerina é o ponto central do estudo deste trabalho, este item será discutido posteriormente, de forma mais detalhada.

Separada as fases contendo biodiesel e glicerina, cada meio, contendo a respectiva fase, passa por um processo de várias etapas visando à purificação de cada substância de modo a atingirem a especificação necessária para sua comercialização. A figura 8 apresenta um fluxograma simplificado mostrando as principais etapas do processo de produção de biodiesel necessárias para a obtenção do biodiesel e da glicerina com valor comercial.

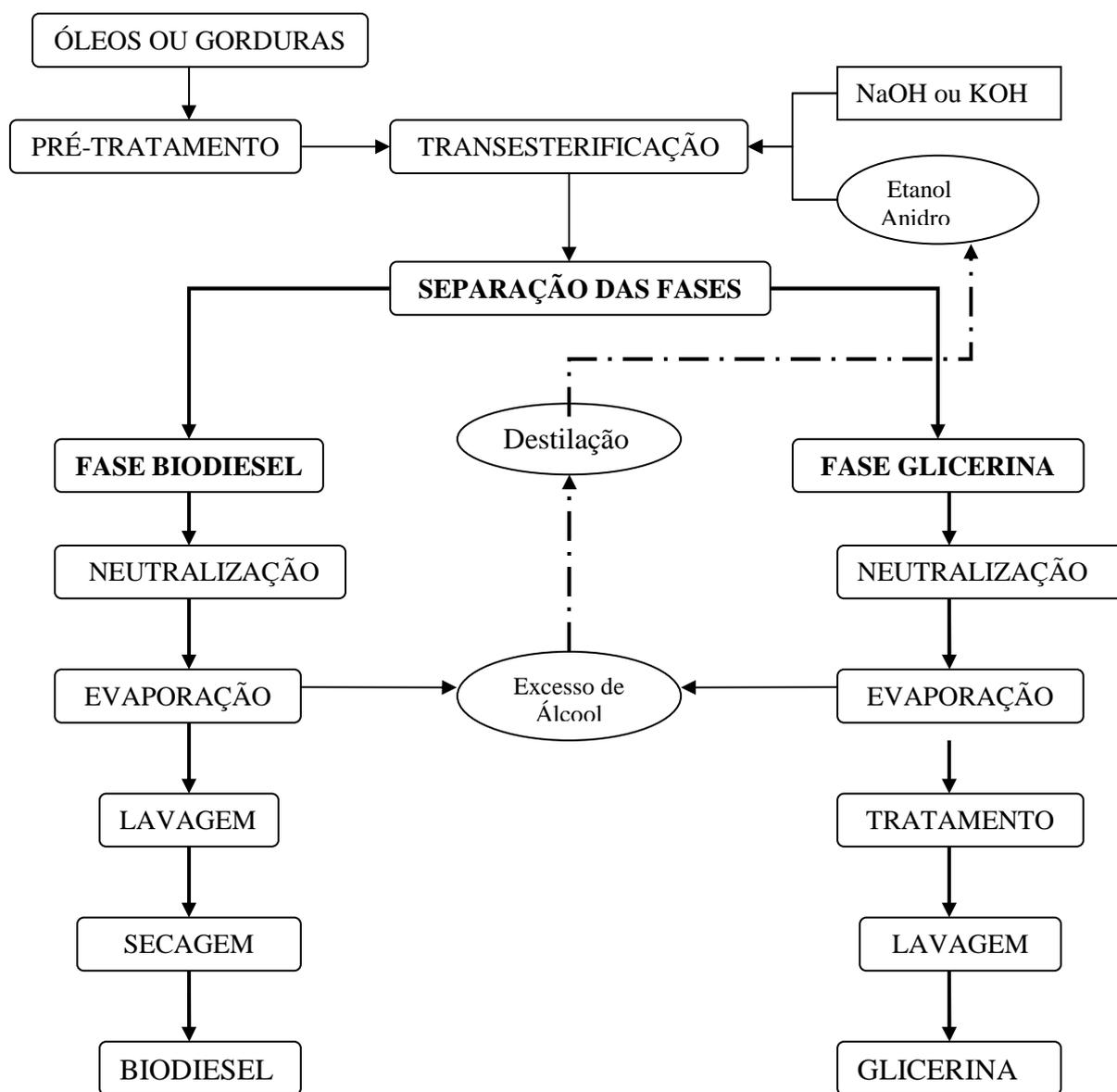


Figura 8: Fluxograma básico do processo de produção de biodiesel via catálise alcalina.

Após a remoção da fase contendo glicerol, o meio contendo biodiesel passa por uma etapa de neutralização, na qual é adicionada uma solução levemente ácida ao biodiesel a fim de neutralizar o catalisador residual e ‘dividir’ o sabão que pode ter sido formado

durante a reação. O ácido reage com o sabão e forma sais e ácidos graxos livres, conforme mostra a figura 9.

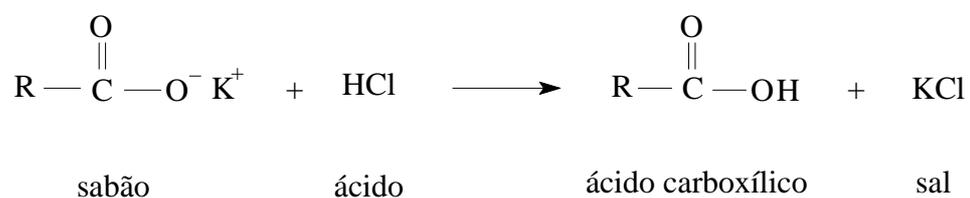


Figura 9: reação característica da etapa de neutralização.

Em seguida ocorre a evaporação do álcool e o processo de lavagem do biodiesel. Este último processo é necessário para a remoção de catalisador remanescente no biodiesel, sabão, sais, álcool e glicerol livre. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água na lavagem e minimiza o potencial de formação de emulsões quando água é adicionada ao biodiesel. Após a lavagem, a água contendo impurezas é removida do biodiesel por meio de processo de decantação ou centrifugação. No entanto o equilíbrio de solubilidade da água no biodiesel é maior que o especificado para sua comercialização e, portanto é necessário uma etapa de secagem para que o biodiesel atinja a especificação desejada. Nesta etapa geralmente são utilizados secadores a vácuo (Gerpen, 2004).

A fase pesada, separada do biodiesel após a reação, contém cerca de 50% de glicerina e a maior parte do excesso de álcool, catalisador e sabão. Assim como no refino do biodiesel a primeira etapa no processamento da glicerina é a neutralização com a adição de uma solução ácida para dividir o sabão formado em ácidos graxos livres e sais. Os ácidos graxos formados não são solúveis na glicerina podendo ser removidos e reciclados no processo para a esterificação. Após a neutralização o álcool é evaporado da fase glicerina - geralmente por evaporação à vácuo. O álcool que é separado do biodiesel e da glicerina deve conter certa quantidade de água que entrou no processo. Esta água deve ser removida do álcool antes deste ser reutilizado na reação. Este passo torna-se mais dispendioso quando álcoois que formam uma composição azeotrópica com a água são utilizados: como etanol e isopropanol.

2-6- PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS FASES BIODIESEL-GLICERINA

A separação das fases biodiesel-glicerina é tipicamente a primeira etapa de recuperação do produto na maioria dos processos de biodiesel. A obtenção de altos rendimentos de reação e a purificação final dos ésteres depende fundamentalmente da eficiência com que se obtenha a separação entre as fases que contêm os ésteres e a glicerina (Kucek, 2004). Devido a baixa solubilidade e a diferença de densidade, entre as fases, o processo de separação, geralmente, é realizado por meio de decantação.

Todavia a taxa de separação pode ser afetada por diversos fatores, que estão relacionados com as condições da reação - como a taxa de agitação, temperatura e a quantidade de excesso de álcool - e as matérias-primas utilizadas, como o tipo de catalisador e de álcool. No entanto, dentre estes fatores, é bastante conhecido que, o uso do etanol como agente transesterificante é o mais significativo.

A influência do tipo de álcool no processo de separação está relacionada com o fato de que o equilíbrio da reação exige uma quantidade de excesso de álcool para uma maior formação dos produtos. A presença do álcool em ambas as fases afeta a solubilidade do éster no glicerol e do glicerol no éster. Dessa forma a quantidade de excesso de álcool no meio, também, é um fator considerável no processo de separação.

O processo de produção de biodiesel com o uso de metanol, como já dito, tem uma série de vantagens com relação ao uso do etanol, entre estas a maior facilidade de separação das fases após a reação. Utilizando metanol a separação é rápida e imediata, sendo suficiente o uso da decantação em grande parte dos processos de produção (Freedman et al., 1986). Ao contrário do metanol, a separação das fases, por decantação, em meios que contém etanol é lenta, sendo inviável em processos em grande escala. Desta forma opções têm sido propostas para resolver este problema, como a utilização de co-solventes no processo de decantação, a evaporação do etanol do meio reacional antes da etapa de decantação (Kucek, 2004) e o uso de centrífugas contínuas.

Devido ao alto custo, o uso de centrífuga como equipamento para separação das fases biodiesel-glicerina torna-se inviável em plantas de pequena escala. No entanto em plantas maiores, onde se exige maior eficiência e produtividade, o processo de centrifugação é um meio certamente apropriado para separação das fases. Além de agilizar o processo de separação, com o uso de centrífuga pode-se atingir altos graus de pureza com menos

etapas, proporcionando uma perda mínima de biodiesel na etapa de purificação e a obtenção um biodiesel de alta qualidade.

2-7- PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR CENTRÍFUGA

Na maioria dos processos industriais torna-se necessária a separação entre misturas do tipo sólido-líquido e líquido-líquido parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Este problema é normalmente resolvido pelos métodos estáticos da filtração, apenas para o primeiro tipo, e da decantação ou sedimentação.

A decantação deve ser entendida como o movimento de partículas, ou de uma fase líquida mais densa, no seio de uma fase fluida, provocado pela ação da gravidade. A separação gravitacional pode ser muito lenta devido à proximidade entre as densidades das partículas e do fluido, ou por causa de forças associativas que mantém componentes ligados, como em emulsões (Gomide, 1988).

O recurso, porém, a uma força centrífuga permite acelerar a decantação de tal modo que a sua duração poderá ser, em alguns casos, de apenas escassos segundos. O uso de centrífugas aumenta muitas vezes a força que atua sobre o centro de gravidade das partículas, facilitando a separação e diminuindo o tempo de residência.

Os separadores centrífugos são processos mecânicos que fazem uso do princípio bem conhecido, de estar sujeito a uma força, qualquer objeto que gira em torno de um ponto central, a uma distância radial constante. O objeto muda constantemente de direção e está assim acelerado, mesmo que a sua velocidade escalar seja constante. Esta aceleração é produzida pela força centrípeta que age na direção radial no sentido do centro de rotação. Se o objeto é um recipiente cilíndrico, seu conteúdo exerce sobre ele uma força igual e oposta- a força centrípeta- dirigida para as paredes do recipiente. É essa força que causa a sedimentação de partículas sólidas pesadas, através de uma camada de líquido, ou a filtração de um líquido através de uma camada de sólidos porosos mantidos dentro de um recipiente perfurado rotativo (Blackadder et al., 1988).

Separações centrífugas são utilizadas para realizar a decantação de sólidos (clarificação ou espessamento) e para filtração. Empregam-se também normalmente na separação de líquidos imiscíveis, para separar partículas sólidas ou gotículas em suspensão

nos gases, para a separação de gases finamente dispersos em líquidos e ainda para a classificação hidráulica de misturas de sólidos (Gomide, 1988).

As operações podem ser descontínuas, semi-contínuas ou contínuas. No primeiro caso a carga e a descarga são feitas com a centrífuga parada. Nas operações semi-contínuas a operação ainda é realizada em batelada, porém não se interrompe a operação para carregar e descarregar. Isto acarreta economia no consumo de energia porque um dos grandes consumos é o necessário para levar a máquina até a rotação de regime. Finalmente, o terceiro tipo de operação é inteiramente contínuo, sendo a alimentação e a descarga realizadas em regime permanente.

A separação de líquidos imiscíveis por centrifugação é feita em centrífugas do tipo convencional. O líquido mais denso será recolhido junto à parede da centrífuga, enquanto o mais leve formará a camada interna. Exemplos de aplicação industrial são: a separação da umidade de óleos vegetais e minerais, a separação de gorduras de leite e a separação das fases líquidas após a extração líquido-líquido.

Os parâmetros básicos de operação do processo de centrifugação são: a vazão de alimentação ou volume da amostra, a velocidade de rotação e o tempo de residência. Para melhor especificar as condições de centrifugação, a força centrífuga pode ser medida em termos da força da gravidade (g), a força centrífuga relativa (FCR). Esta força, que é expressa em unidades da força gravitacional ($x g$), é função da velocidade de rotação da centrífuga e do diâmetro do rotor da centrífuga, podendo ser calculada por meio da seguinte equação:

$$FCR = 0,0000142 \cdot v^2 \cdot D_b ;$$

onde D_b é o diâmetro de rotor em polegada (in.) e v é a velocidade de rotação em rotações por minuto (rpm) (Pierce Biotechnology, 2005).

Entre as principais vantagens e desvantagens do processo de separação por centrifugação, pode-se citar:

Vantagens:

- Separação de componentes que possuem pequena diferença de densidade;
- Curto de tempo de residência;
- Ocupa pequeno volume na planta industrial;
- Pouco resíduo.

Desvantagens:

- É um equipamento caro;
- Alto custo de operação e manutenção;
- Não trabalha em muitos estágios.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3-1 - PREPARO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.

Materiais utilizados:

O biodiesel utilizado nos experimentos foi adquirido junto à empresa BIOLIX - Indústria e Comércio de Combustíveis Vegetais LTDA., Rolândia - PR. Segundo laudo de análise fornecido pela empresa, o biodiesel adquirido apresentava as seguintes características:

- Massa Específica a 20°C (g/cm³): 0,8808
- Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s): 6,0
- Índice de acidez (mg de KOH/g): 0,56
- Índice de iodo: 105,82
- Ponto de fulgor: 168,0
- Metanol ou etanol: 0,1

A glicerina utilizada foi obtida junto à Essencial Produtos Químicos Ltda., com as seguintes características:

- Produto: glicerina bi-destilada USP
- Densidade a 25°C (g/cm³): 1,2620
- Glicerol (%): 99,97

O álcool etílico utilizado foi o de grau analítico P.A.:

- Densidade a 25°C (g/cm³): 0,8100
- Teor máximo: 95% .

3-1-1- DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA

A composição das amostras foi determinada de acordo com a relação estequiométrica da reação de transesterificação e de dados obtidos na literatura com relação ao excesso de etanol utilizado na reação, de forma a propiciar a máxima conversão da matéria-prima em biodiesel.

Visto que o biodiesel adquirido é derivado de óleo de nabo forrageiro e que este óleo tem em sua composição, predominantemente, o ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) como ácido graxo, a fórmula molecular do óleo (triglicerídeo) foi determinada a partir deste ácido: $C_{57}H_{104}O_6$. A partir daí pôde-se determinar a estequiometria da reação de transesterificação utilizando este óleo. A figura 10 ilustra a relação estequiométrica da reação e as quantidades relativas de reagentes e produtos que foram usadas como base para a determinação da composição das amostras.

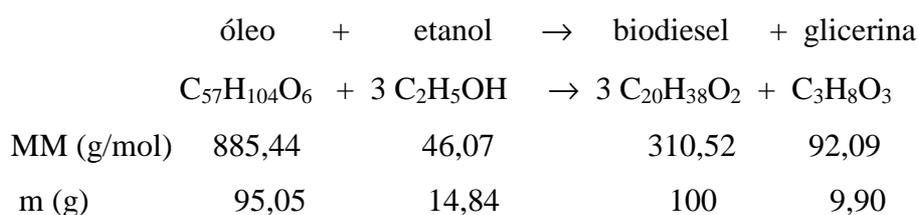


Figura 10: Relação Estequiométrica da reação de transesterificação e quantidades relativas dos reagentes e produtos.

Com relação ao excesso de etanol utilizado na reação, foi verificado que, em geral, para a maioria dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima, são necessários entre 3 e 6 mols de excesso de etanol para uma conversão efetiva do óleo.

Visto que o biodiesel e a glicerina, como produtos da reação de transesterificação, têm proporção mássica geralmente constante, 10:1 (biodiesel : glicerina), a composição das amostras se diferenciou apenas pela proporção mássica de etanol. Sendo assim, as amostras foram denominadas com relação ao excesso de etanol considerado, como, por exemplo: E.3- referente a 3 mols de excesso de etanol; E.6- referente à 6 mols de excesso de etanol; e assim por diante. As composições das amostras utilizadas nos experimentos tiveram as seguintes proporções – Tabela 3:

Tabela 3: Composição das amostras sintetizadas

Amostra	Proporção Mássica		
	Biodiesel	Glicerina	Etanol
E.3	100	10	15
E.6	100	10	30
E.9	100	10	45

3-2- VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DO MEIO COM A TEMPERATURA.

A fim de considerar, ou não, a temperatura como um fator a ser avaliado no processo de separação das fases biodiesel-glicerina por decantação/centrifugação foi realizado um estudo reológico com o objetivo de verificar o comportamento da viscosidade da mistura em função da temperatura. Além disso, também foi verificado o comportamento reológico do biodiesel adquirido (anexo I).

Materiais utilizados:

- Reômetro Brookfield (tipo cilindro rotativo);
- Computador interligado ao reômetro;
- Banho termostático;
- Amostra B-100 (100% biodiesel);
- Amostra E.3.

As medidas de viscosidade foram realizadas em um reômetro da marca Brookfield modelo LV-DV III, tipo cilindro rotativo, Figura 6, numa faixa de temperatura entre 25°C e 65°C, em intervalos de 10°C. No computador, conectado ao reômetro, foram registrados os dados de viscosidade, taxa de deformação e tensão de cisalhamento, na temperatura de operação, podendo, desta forma, estabelecer o comportamento reológico das amostras, bem como a relação da viscosidade com a temperatura das mesmas.

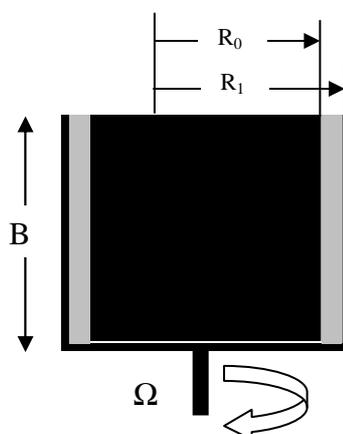


Figura 11: representação esquemática do reômetro tipo cilindro rotativo.

3-3 - PROCESSO DE DECANTAÇÃO.

Os ensaios de decantação foram realizados em provetas de 100 mL, sendo determinado o tempo necessário para a separação das fases das amostras E.3, E.6, E.9 e do meio reacional resultante da reação de transesterificação (R.T.), nas temperaturas de 25 e 55 °C. O tempo de separação foi estimado a partir da altura da interface de separação das fases na proveta, ou seja, o tempo necessário para que a altura da interface permanecesse constante.

Dessa forma, foi possível comparar o meio reacional propriamente dito, oriundo da reação de transesterificação, com as amostras sintetizadas no laboratório, com relação ao tempo de decantação, além de avaliar a separação das fases biodiesel-glicerina por meio do processo de decantação e a influência do excesso de etanol com relação ao tempo de decantação.

3-3-1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação foi realizada apenas para análise do processo de decantação na separação das fases formadas após a reação. Dessa forma, os aspectos mais relevantes da reação, tais como, grau de conversão, composição, subprodutos formados, etc., não foram avaliados. Terminada a reação, o meio reacional, foi introduzido em proveta de 100 mL, onde foi avaliado o tempo necessário para a separação das fases biodiesel-glicerina resultantes da reação.

As condições da reação foram baseadas em resultados obtidos por Candeia (2004), que, produzindo biodiesel por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado com etanol anidro empregando hidróxido de sódio como catalisador, obteve uma conversão de 96% em biodiesel. As condições adotadas foram: razão molar etanol: óleo de 6:1 (3 mols de excesso), com 1% de NaOH (em relação à massa de óleo), agitação constante, temperatura ambiente e tempo de duração de 60 minutos. A massa total de reagentes (óleo e etanol) utilizados foi similar às massas das amostras sintéticas utilizadas nos experimentos de decantação (80g).

Materiais utilizados:

- Óleo de soja refinado;
- Álcool etílico anidro (P.A.);
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Becker 250 mL;
- Agitador.

3-4 - PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO.

Depois de analisar as condições de separação das fases biodiesel-glicerina sob a ação do campo gravitacional, foram realizados experimentos em uma centrífuga de bancada para análise da separação das fases. A figura 12 ilustra a centrífuga utilizada com o respectivo rotor e os recipientes para alocação das amostras.

Foram definidas as condições de força centrífuga relativa (FCR) de 100 g (aceleração gravitacional) e 1000 g, correspondentes às rotações de 1000 e 3000 rpm, para a realização dos ensaios. Experimentos prévios determinaram os tempos de residência que seriam estudados.

Materiais utilizados:

- Centrífuga JOUAN - GR-20.22
- Amostras: E.3 e E.6 (40g de amostra em cada recipiente)
- Becker
- Pipeta
- Banho termostático

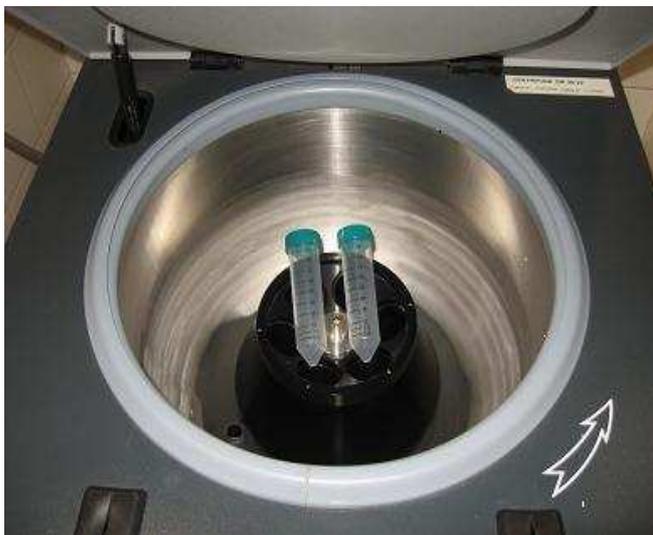


Figura 12: Rotor e recipientes para amostras da centrífuga GR-20.22.

Nestes experimentos, foram avaliados os parâmetros técnico-operacionais da centrífuga (RPM, tempo de residência e temperatura), a fim de se obter as condições mais favoráveis para a separação das fases envolvidas. Para isso, foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^4 , onde foi considerado a influência de 4 fatores, onde cada um destes foi estudado em 2 níveis.

Os fatores e níveis que foram avaliados são:

- Velocidade de rotação: **1000 e 3000 rpm**
- Temperatura: **25 e 55 °C**
- Tempo de Residência: **2 e 4 minutos**.
- Excesso de etanol: **3 e 6 mols** (correspondente à reação de transesterificação - amostras E.3 e E.6).

As rotações de 1000 e 3000 rpm, para a centrífuga utilizada, correspondem, aproximadamente, às forças centrífugas relativas de 100 e 1000 (x g), respectivamente.

A execução do planejamento fatorial 2^4 consiste em realizar ensaios e registrar as respostas observadas (o grau de separação, neste caso) em todas as combinações dos níveis considerados para cada fator: (amostra E.3, 25°C, 1000 rpm, 2 minutos), (amostra E.6, 50°C 1000 rpm, 2 minutos) e assim por diante. A listagem dessas combinações, que é chamada matriz de planejamento fatorial 2^4 é apresentada na tabela 4.

Foram, também, realizados experimentos denominados pontos centrais (PC), sob condições intermediárias às descritas acima: velocidade de rotação de 2000 rpm, temperatura de 40°C, tempo de residência de 3 minutos e 4,5 mols de excesso de etanol. Com base nos resultados obtidos a partir das triplicatas do ponto central, foi possível calcular o desvio experimental (DE) do planejamento.

Após cada centrifugação e conseqüente separação das fases, foi retirada, utilizando uma pipeta, uma alíquota da fase superior (rica em biodiesel), na qual foi avaliado o grau de separação obtido, medindo-se os teores de etanol e glicerina remanescentes nessa fase.

Tabela 4: Matriz de Planejamento Fatorial 2⁴.

Ensaio	Amostra	Tr (min)	RPM	T (°C)
1	E.3	2	1000	25
2	E.3	2	1000	55
3	E.3	2	3000	25
4	E.3	2	3000	55
5	E.3	4	1000	25
6	E.3	4	1000	55
7	E.3	4	3000	25
8	E.3	4	3000	55
9	E.6	2	1000	25
10	E.6	2	1000	55
11	E.6	2	3000	25
12	E.6	2	3000	55
13	E.6	4	1000	25
14	E.6	4	1000	55
15	E.6	4	3000	25
16	E.6	4	3000	55
PC*	E.4,5	3	2000	30

PC*: Ponto Central, realizado em triplicata.

3-5 - MÉTODOS DE ANÁLISE

3-5-1 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL

Para determinar o teor de etanol na fase biodiesel, foi retirada uma alíquota da fase superior da amostra centrifugada na qual foi sujeita a uma secagem à 70°C em estufa até peso constante. A diferença de massa obtida antes e após a secagem determinou o teor de etanol na fase biodiesel (fase superior).

3-5-2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERINA

A quantificação de glicerina na fase biodiesel foi determinada por titulometria, utilizando o método de periodato de sódio (COCKS e VAN REDE, 1966). O método baseia-se na reação da amostra que contém glicerol com periodato de sódio em solução aquosa para produzir formaldeído e ácido fórmico. Este último é usado como medida de glicerol, pela titulação da amostra com NaOH 0,125N. Os reagentes utilizados foram padronizados e os instrumentos de análise foram calibrados procurando minimizar os erros inerentes ao método. Quanto à faixa de detecção do método, esta foi testada em amostras padrões, com teores de glicerina de 0,5 e 1,5 % , apresentando boa exatidão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4-1- VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA

Nos experimentos de reologia foram utilizadas as amostras B-100 e E.3. A amostra B-100 foi estudada com o principal objetivo de se avaliar o comportamento reológico do biodiesel (anexo I), enquanto, para a amostra E.3, o principal objetivo foi avaliar a variação da viscosidade da amostra com a temperatura e, assim, a possibilidade da temperatura ser uma variável influente no processo de separação das fases biodiesel-glicerina por decantação/centrifugação.

De acordo com os resultados obtidos, tanto a amostra B-100 quanto a E-3 apresentaram comportamento newtoniano, visto que ambas apresentaram uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, ou seja, a viscosidade manteve-se constante com a variação da taxa de deformação, como demonstram os gráficos da Figura 13. Desta forma, os valores da viscosidade das amostras em cada temperatura de análise foram determinados tomando-se o valor médio dos valores das viscosidades em cada tensão de cisalhamento (ou taxa de deformação) aplicada à amostra, Tabela 5.

Tabela 5: Variação da viscosidade com a temperatura da amostra E.3.

T (°C)	Viscosidade (cP)	Desvio padrão
25	7,69	0,12
35	5,47	0,14
45	4,46	0,09
55	3,71	0,24

Sendo assim, considerando o resultado apresentados, foi definido, com base nos valores de viscosidade, que os ensaios de decantação e centrifugação fossem realizados nas temperaturas de 25 e 55 °C, dada a maior diferença dos valores de viscosidade da amostra E.3 nestas temperaturas.

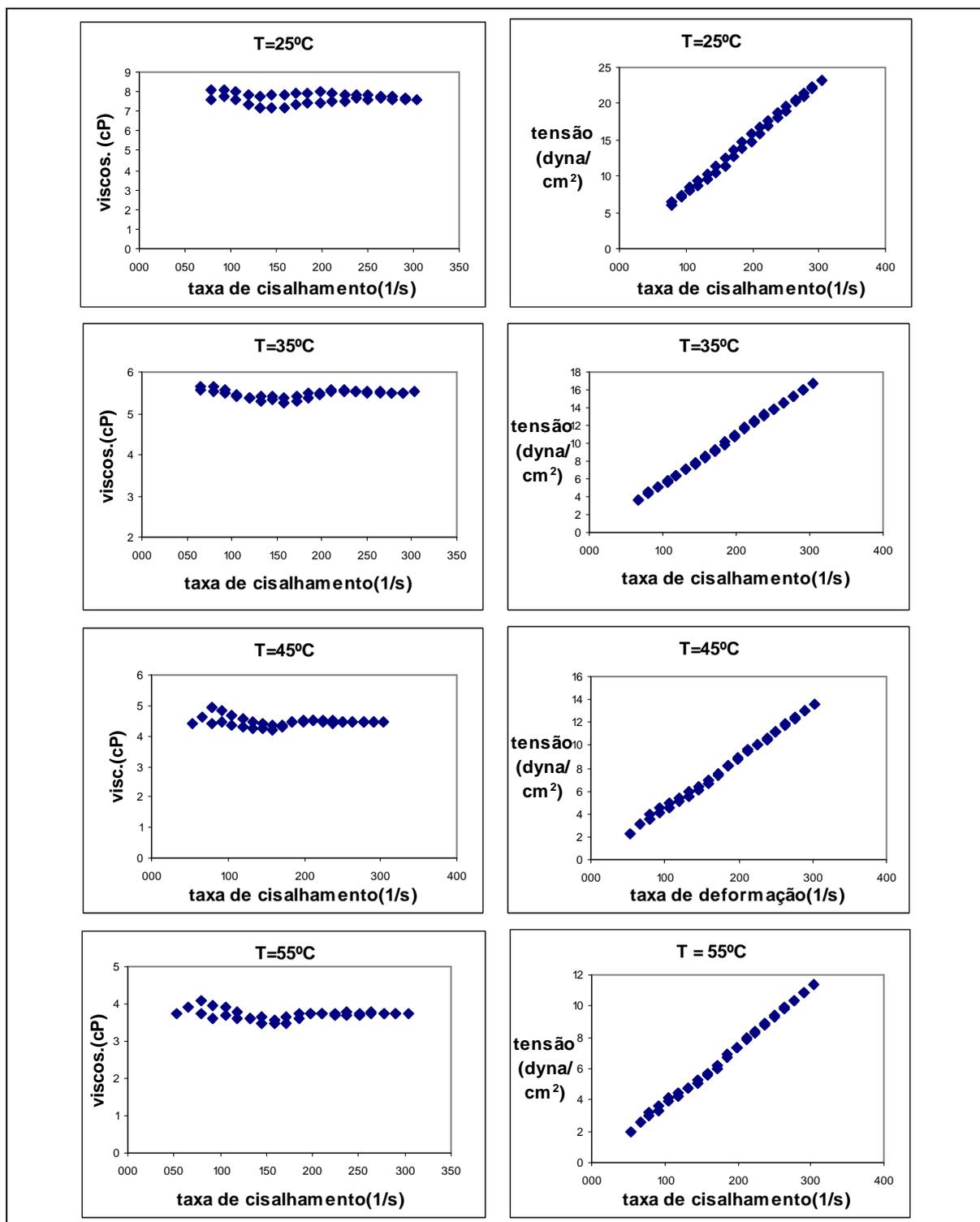


Figura 13: Gráficos sobre o comportamento reológico da amostra E.3.

4-2- PROCESSO DE DECANTAÇÃO.

Após preparo e agitação das amostras, estas foram colocadas em proveta graduada de 100 mL, sendo estimado o tempo ($t_{dec.}$) necessário para a decantação total da fase pesada (que contém glicerina), por meio da observação da altura da interface líquida formada entre as fases. A figura 14 mostra a interface de separação das fases biodiesel-glicerina formada após um determinado tempo de decantação da amostra na proveta.

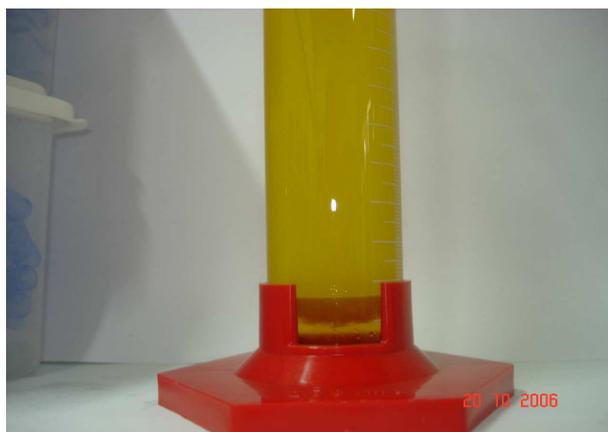


Figura 14: Interface de separação formada após decantação da amostra na proveta.

Não foi possível obter dados (altura da interface x tempo) suficientes para desenvolver curvas de decantação das amostras, visto que, após a agitação, o meio amostral apresentava alta turbidez, dificultando assim, a visualização nítida da interface de separação durante um tempo considerável em relação ao tempo total de decantação. Os ensaios foram realizados em duplicata e apresentaram desvio padrão de 1,6 min. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Tempo de decantação das amostras E.3, E.6, E.9 e RT em função da temperatura.

Amostra	T (°C)	$t_{dec.}$ (min)
E.3	25	19
	55	16
E.6	25	29
	55	25
E.9	25	33
	55	28
R.T.	25	45
	55	37

A partir dos dados da Tabela 6, pode-se notar que o aumento gradual da massa de etanol na amostra aumenta o tempo de decantação da fase pesada, ou seja, o tempo de decantação é diretamente proporcional à massa de etanol na amostra, o que demonstra a tendência do álcool em agir como um co-solvente dificultando a separação das fases. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 15 que mostra uma amostra isenta de álcool, constituída apenas de biodiesel e glicerina (E.0), e uma amostra E.6 (b), onde se observa a influência do álcool como co-solvente.

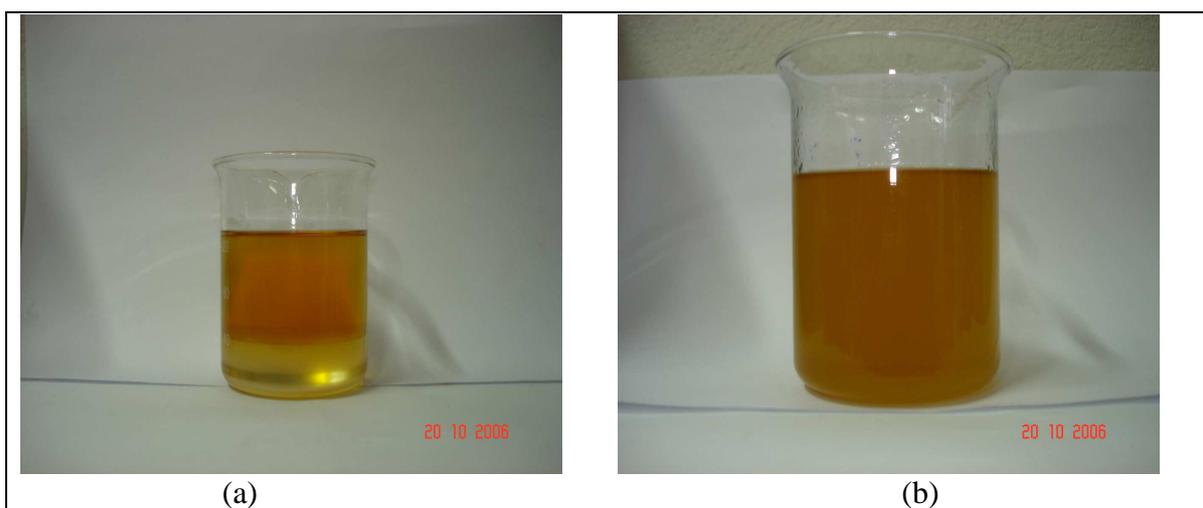


Figura 15: Ilustração das amostras E.0 (a) e E.6 (b).

No entanto, esta tendência foi mais acentuada com relação à diferença do tempo de decantação entre as amostras E.3 e E.6, face à diferença de tempo entre as amostras E.6 e E.9. Os resultados da tabela podem ser melhor observados na Figura 16.

Com relação à temperatura do ensaio de decantação, esta variável não foi significativa quanto ao tempo de decantação, visto que o tempo nas amostras a 55°C foi ligeiramente menor em relação às amostras a 25°C.

Quanto ao tempo de decantação da reação de transesterificação (R.T.), este foi bem superior ao tempo das amostras sintetizadas, principalmente com relação aos tempos das amostras E.3 e E.6, que são os excessos de etanol geralmente utilizados na reação. Portanto, pode-se concluir que outros fatores, tais como: tipo e grau de refinamento da matéria-prima, massa de catalisador, grau de conversão do óleo, impureza, entre outros; e, principalmente, a interação desses fatores com o excesso de álcool, deve ser relevante no processo de separação por decantação.

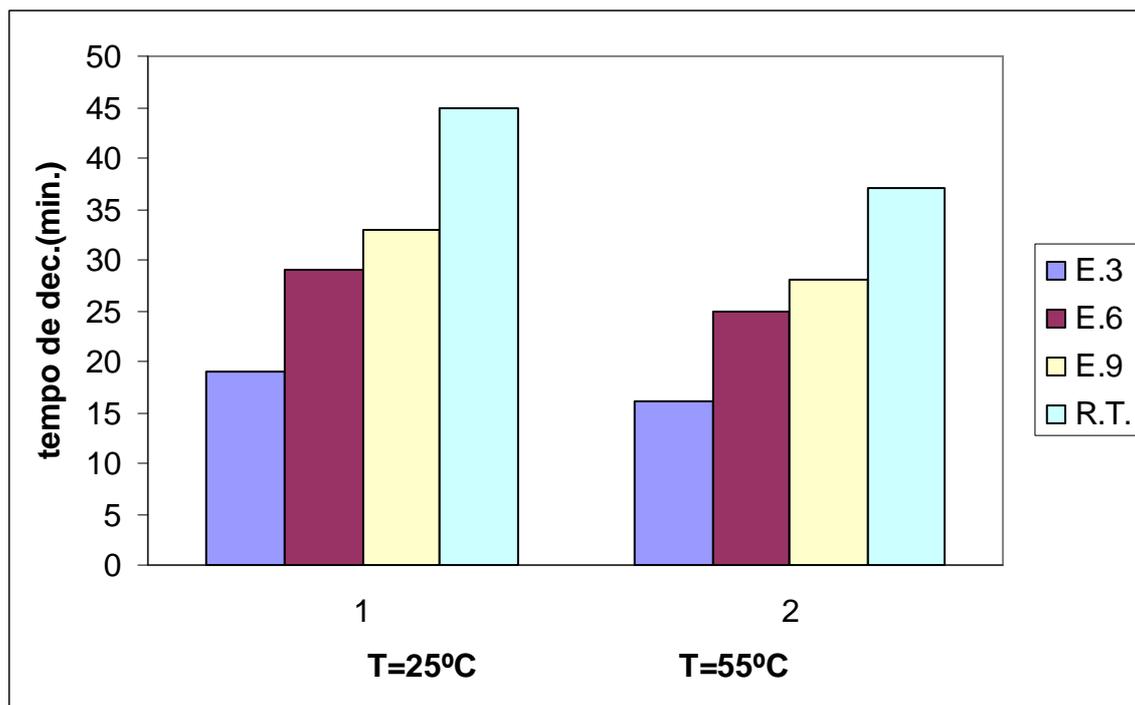


Figura 16: Efeito do excesso de etanol e da temperatura no tempo de decantação.

4-3- PROCESSO DE CENTRIFUGAÇÃO.

A princípio, foram realizados ensaios com a centrífuga operando sob alta rotação (5000 rpm) e longo tempo de residência (30 min.), a fim de se determinar a quantidade mínima de etanol e glicerina encontrada nas amostras centrifugadas. O teor remanescente de etanol e glicerina na fase biodiesel, após a centrifugação nestas condições, foi denominado de ‘teor limite’, obtido para cada tipo de amostra na temperatura de operação estudada, e foram usados como parâmetro para determinar se as condições de operação da centrífuga foram satisfatórias em promover a separação das fases. As condições bruscas de 5000 rpm e 30 minutos foram definidas aleatoriamente apenas por garantia dos resultados, visto a possibilidade de melhores resultados em tempos de residência maiores. A tabela 7 mostra os resultados obtidos nesses experimentos, ou seja, os teores de etanol e glicerina analisados na fase superior das amostras E.3 e E.6 nas temperaturas de 25 e 55°C centrifugadas sob alta rotação (5000 rpm) e alto tempo de residência (30 min.). Como será visto posteriormente apenas os teores de glicerina foram considerados para as análises dos resultados obtidos nos ensaios de centrifugação. Ou seja, os teores de glicerina obtidos nos experimentos de centrifugação foram comparados com os teores limites de glicerina descritos na tabela 7, avaliando dessa forma se a centrifugação sob determinada condição é satisfatória no processo de separação das fases.

Tabela 7: Teor limite de etanol e glicerina nas amostras E.3 e E.6 nas temperaturas de 25°C e 55°C

Amostra	T(°C)	% EtOH	% Glic.
E.3	25	6,53	0,55
	55	7,10	0,68
E.6	25	8,25	0,88
	55	9,07	0,97

Para a realização dos ensaios à 55°C, as amostras foram preparadas, postas no tubo da centrífuga e colocadas em banho termostático até estabilização da temperatura. A centrífuga utilizada (GR-20.22) operou sob temperatura ambiente já que esta possuía controle de temperatura apenas para temperaturas inferiores à ambiente. Dessa forma, houve perda de calor da amostra durante o processo de centrifugação a 55°C, o que pôde ser evidenciado medindo-se a temperatura da amostra após a realização do ensaio (T_f). Os valores médios obtidos com os respectivos desvios estão citados na tabela 8. Para cada condição de tempo de residência e rotação foram consideradas ambas as amostras, ou seja, foi suposto que a quantidade da perda de calor da amostra é independente do seu tipo: E.3 ou E.6. A temperatura média foi calculada com base nas temperaturas inicial (55°C) e final das amostras antes e após a centrifugação destas, respectivamente.

Tabela 8: Temperatura final da amostra após a centrifugação e temperatura média de centrifugação em relação às condições de tempo de residência e rotação.

$t_{res.}$ (min)	RPM	T_f (°C)	T_m (°C)
2	1000	$40,0 \pm 5,4$	47,5
4	1000	$34,0 \pm 7,6$	44,5
2	3000	$42,0 \pm 6,5$	48,5
4	3000	$35,0 \pm 4,8$	45,0

T_f : Temperatura da amostra após a centrifugação.

T_m : Temperatura média da amostra antes e após a centrifugação.

Apesar da perda de temperatura da amostra ser significativa, para efeito do registro dos resultados, a temperatura de operação considerada foi a de 55°C. No entanto, cabe ressaltar, que o efeito da temperatura não foi uma variável influente no processo de separação por centrifugação e que houve um ligeiro aumento do teor de glicerina e etanol

no biodiesel, o que leva a crer que o aumento de temperatura elevou a solubilidade destas substâncias no biodiesel.

Com relação às quantidades de etanol e glicerina obtidas nas amostras de biodiesel após a centrifugação, nota-se uma tendência de proporcionalidade direta entre essas medidas o que pode ser verificado na Figura 17.

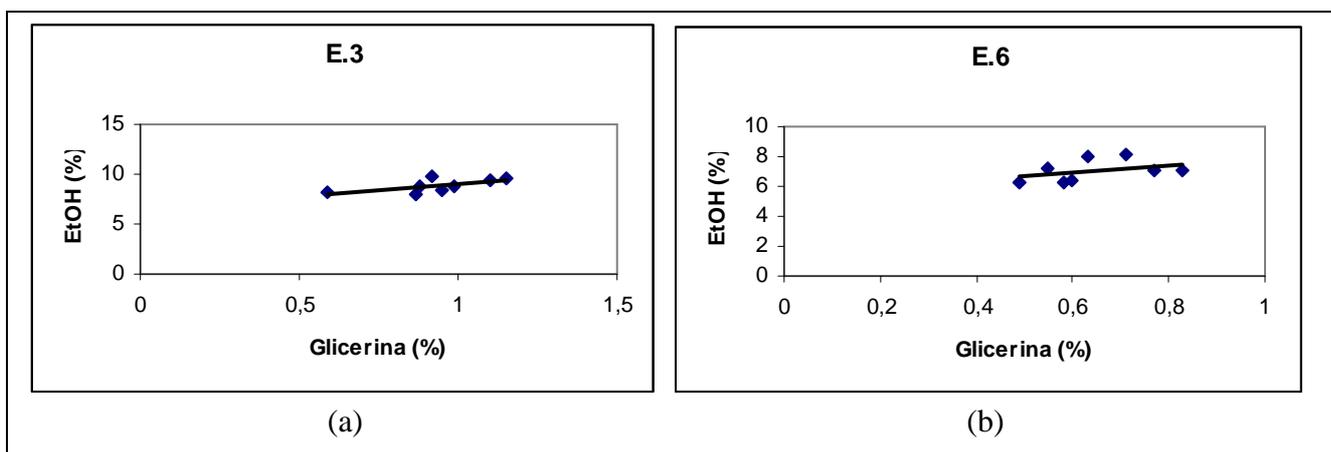


Figura 17: Gráficos da relação entre o teor de etanol e o teor de glicerina, remanescentes na fase biodiesel, para as amostras E.3 e E.6.

Desta forma, as condições de centrifugação foram analisadas com relação ao teor de glicerina na amostra, já que este é o componente de maior interesse a ser separado da fase biodiesel nesta etapa do processo correspondente ao refinamento do biodiesel.

A influência do excesso de etanol no processo de centrifugação não foi tão significativa na centrifugação quanto na decantação. Pois as melhores condições de operação da centrífuga que foram obtidas segundo os resultados de análise, foram similares para ambas as amostras, E.3 e E.6, apesar do baixo tempo de residência considerado. A Tabela 9 mostra os teores de etanol e glicerina obtidos na fase superior da amostra E.3 após a centrifugação nas condições estabelecidas - ensaios de 1 a 8.

As condições de operação nas quais o teor de glicerina na amostra foi igual ao teor limite ou dentro da faixa do teor limite, considerando-se o desvio experimental, foram consideradas as melhores condições de operação da centrífuga.

Tabela 9: Matriz de Planejamento e teores remanescentes de etanol e glicerina na fase biodiesel na amostra E.3.

Amostra E.3					
Ensaio	t _{res.} (min)	RPM	T (°C)	% EtOH	% Glic.
1	2	1000	25	7,02	0,77
2	2	1000	55	7,08	0,83
3	2	3000	25	6,31	0,58
4	2	3000	55	8,00	0,63
5	4	1000	25	6,40	0,60
6	4	1000	55	8,11	0,71
7	4	3000	25	6,25	0,49
8	4	3000	55	7,15	0,55

Os resultados demonstrados na Tabela 9 podem ser mais bem avaliados por meio da comparação destes com o teor limite de glicerina obtido para a amostra E.3 nas temperaturas de 25 e 55°C (Tabela 6): 0,55 e 0,68% , respectivamente. Esta comparação pode ser visualizada nas Figuras 18 e 19, por meio dos gráficos: teor de glicerina x tempo de residência; para cada condição de rotação da centrífuga e temperatura.

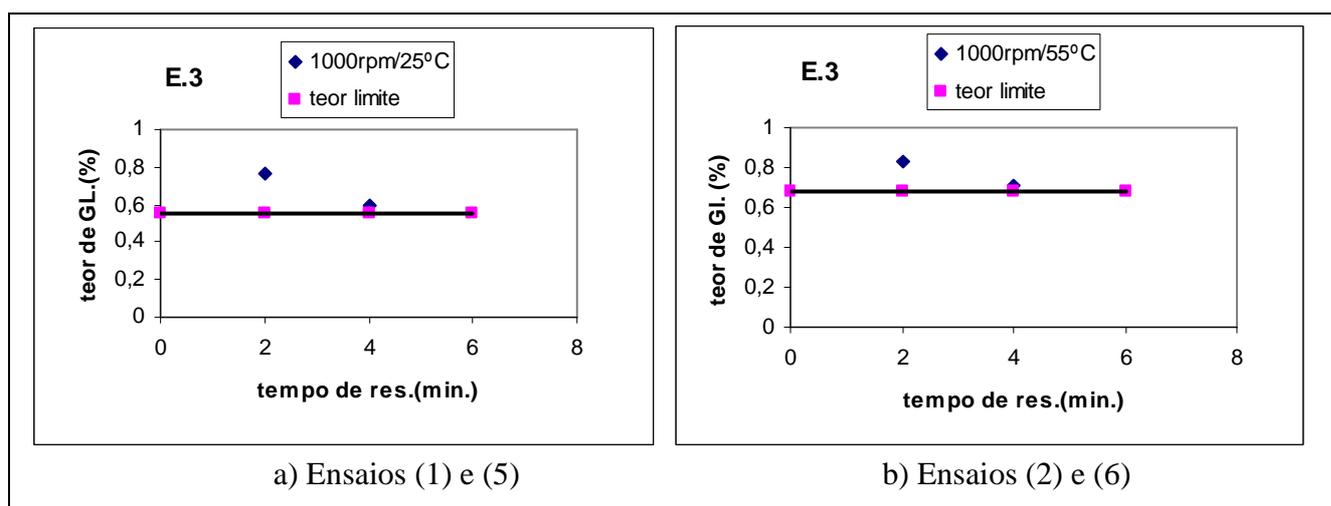


Figura 18: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 1000 rpm, para a amostra E.3 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.

Nota-se na Figura 18, que o tempo de residência de 2 minutos, na rotação de 1000 rpm não é suficiente para uma separação eficaz, já que neste tempo o teor de glicerina na fase biodiesel é superior ao teor limite, que é o parâmetro utilizado para se ter uma separação efetiva. No entanto pode-se observar na Figura 19, para a rotação de 3000 rpm, que o tempo de 2 minutos é suficiente para a centrifugação da amostra. Em ambas as rotações a temperatura não foi uma variável influente neste processo de separação.

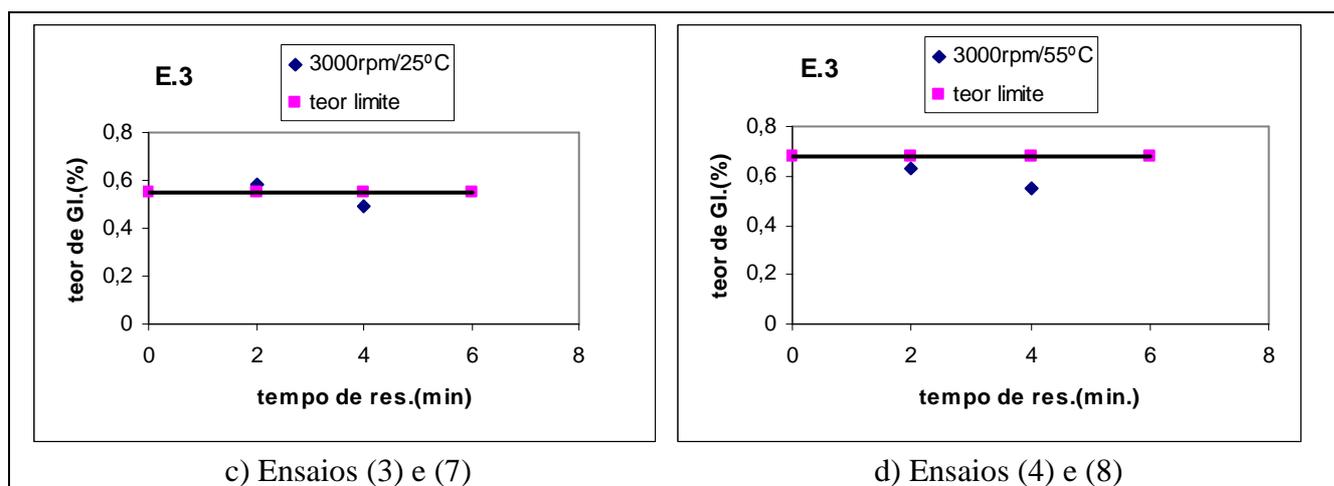


Figura 19: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 3000 rpm, para a amostra E.3 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.

Portanto de acordo com os resultados das Figuras 18 e 19 as melhores condições de operação da centrífuga para o processamento da amostra E.3 são: 1000 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, durante 4 minutos, ou 3000 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, durante 2 minutos. Para definir qual das duas condições é a mais recomendada, outros fatores devem ser considerados, tais como a vazão de alimentação na centrífuga, gasto energético, entre outros.

A Tabela 10 mostra os teores de etanol e glicerina obtidos na fase superior da amostra E.6 após a centrifugação nas condições estabelecidas - ensaios de 11 a 16.

Tabela 10: Tabela: Matriz de Planejamento e teores remanescentes de etanol e glicerina na fase biodiesel na amostra E.6.

Amostra E.6					
Ensaio	t _{res.} (min.)	RPM	T (°C)	% EtOH	% Glic.
9	2	1000	25	9,45	1,10
10	2	1000	55	9,55	1,15
11	2	3000	25	8,27	0,59
12	2	3000	55	9,85	0,92
13	4	1000	25	8,88	0,99
14	4	1000	55	8,33	0,95
15	4	3000	25	8,09	0,87
16	4	3000	55	8,79	0,88

Por meio das Figuras 20 e 21 pode-se avaliar o grau de separação obtido para a amostra E.6. Nestas figuras é comparado os resultados descritos na Tabela 10, referentes ao teor de glicerina, com o teor limite de glicerina obtido para a amostra E.6 nas temperaturas de 25 e 55°C (Tabela 6): 0,88 e 0,97% , respectivamente.

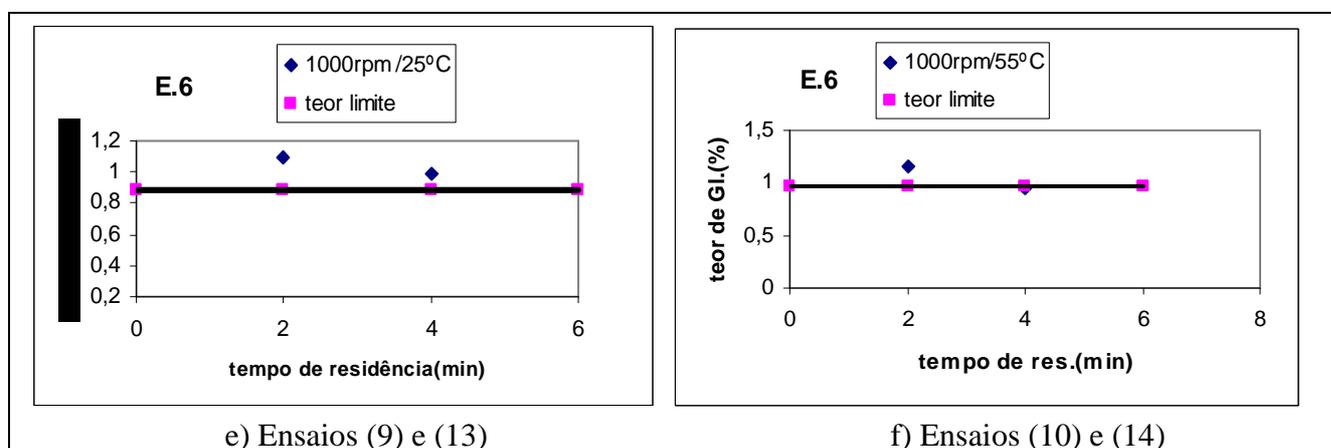


Figura 20: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 1000 rpm, para a amostra E.6 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.

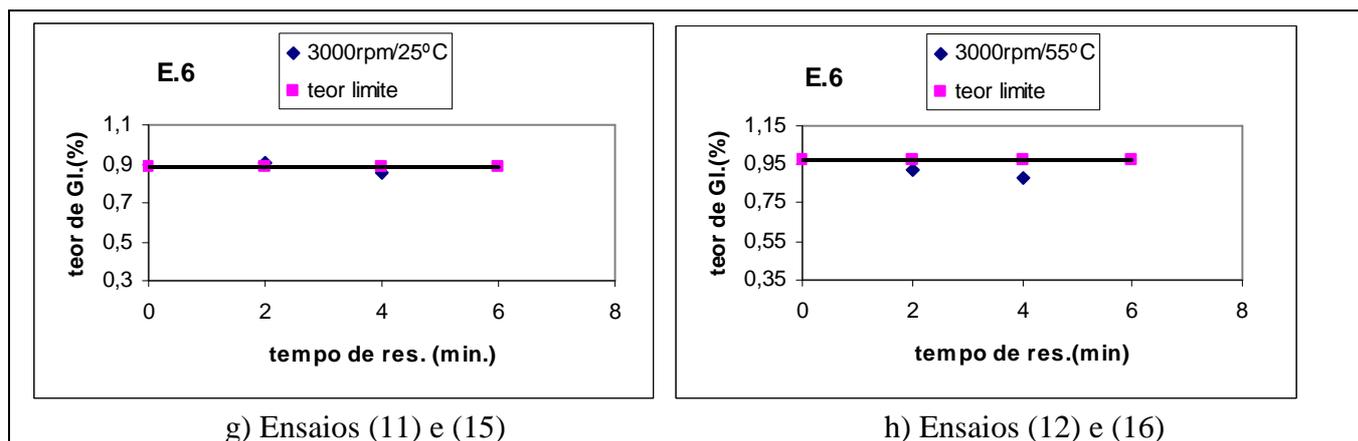


Figura 21: Análise gráfica do teor de glicerina em função do tempo de residência na rotação de 3000 rpm, para a amostra E.6 e comparação com o teor limite estabelecido na temperatura especificada.

A partir da análise das figuras 20 e 21 pode-se concluir que os resultados, quanto as condições de operação da centrífuga, são semelhantes aos da amostra E.3, Figuras 18 e 19, ou seja, as condições são as mesmas:: 1000 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, durante 4 minutos, ou 3000 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$, durante 2 minutos. Dessa forma pode-se afirmar que o excesso de etanol, nas condições estudadas, 3 e 6 mols, não é uma variável influente no processo de centrifugação.

A partir dos resultados obtidos dos experimentos de pontos centrais, descritos na Tabela 11, calculou-se o desvio experimental do planejamento para os teores de etanol e glicerina, respectivamente: 0,32 e 0,13. Os pontos dos gráficos (c) e (d) da Figura 12, e (h), da Figura 21, que estão abaixo da reta que indica o teor limite estão dentro do desvio experimental do planejamento.

Tabela 11: Resultados dos experimentos de pontos centrais.

PC					
Ensaio	$t_{\text{res.}}(\text{min.})$	RPM	T ($^{\circ}\text{C}$)	% EtOH	% Glic.
17	3	2000	40	7,53	0,61
18	3	2000	40	7,80	0,67
19	3	2000	40	8,17	0,86
Desvio Experimental				0,32	0,13

Com relação ao processo de centrifugação pode-se destacar o baixo tempo de residência das amostras nas condições de operação definidas como as mais favoráveis.

5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5-1 CONCLUSÕES

Com a utilização de amostras sintéticas, representando um meio reacional ideal, composto apenas dos principais produtos da reação de transesterificação (biodiesel, etanol e glicerina) pôde-se verificar, de forma notória, a influência da presença de etanol em uma mistura de biodiesel e glicerina, que são os principais produtos da reação. Constatou-se que a presença do etanol, realmente, aumenta a solubilidade do biodiesel na glicerina e vice-versa, agindo como um co-solvente e dessa forma dificultando o processo de separação dessas substâncias por decantação.

De acordo com os resultados obtidos nesses experimentos, foi possível obter uma boa estimativa da influência da concentração de etanol no processo de separação por decantação, visto que o tempo de decantação aumenta com a massa de etanol na amostra. O tempo de decantação da amostra correspondente a 6 mols de excesso de etanol aumentou de um fator de 1,52 em relação ao tempo da amostra E.3. E, para a amostra E.9, o aumento foi de um fator de 1,14 em relação à amostra E.6, ambas a 25°C. Fatores bem próximos a estes foram encontrados para as amostras a 55°C: 1,56 e 1,12, respectivamente. Porém, a temperatura não foi um fator significativo no processo de separação por decantação, conforme os resultados da tabela 5.

Ainda com relação aos resultados da tabela 5, pode-se concluir que outros fatores decorrentes da reação de transesterificação (concentração de catalisador, agitação, formação de sabão e água no meio, entre outros), além do excesso de álcool, e a interação destes com este último, são influentes no processo de separação das fases biodiesel-glicerina. Pois o elevado tempo de decantação obtido para a reação de transesterificação realizada nas condições pré-estabelecidas em relação ao das amostras sintética, principalmente a amostra E.3 que corresponde o excesso de etanol utilizado na reação (aumento de um fator de 2,36 vezes no tempo de separação). Hipótese que é reforçada pelo fato de a reação ter sido realizada em condições- de acordo com a literatura- mais

favoráveis à separação das fases por decantação (óleo refinado, apenas 3mols de excesso de álcool e baixa concentração de catalisador).

O aspecto mais relevante do processo de centrifugação, como esperado, foi o baixo tempo de separação das fases biodiesel-glicerina, já que as condições de 1000 e 3000 rpm correspondem a 100 e 1000 vezes, respectivamente, a força gravitacional, que é a força motriz do processo de decantação. Contudo, o tempo de separação é significativamente menor em relação a este último processo: 2 e 4 minutos para as rotações de 3000 e 1000 rpm, respectivamente. A temperatura não foi um fator significante na centrifugação, apesar da perda de calor da amostra durante este processo.

Outro aspecto importante do processo de centrifugação foi o comportamento da quantidade de etanol em excesso no meio, já que as melhores condições foram equivalentes para as amostras analisadas, E.3 e E.6: $T = 25^{\circ}\text{C}$, 4 minutos e 1000 rpm e $T = 25^{\circ}\text{C}$, 2 minutos e 3000 rpm, respectivamente, para as condições experimentais estudadas.

5-2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo do processo de separação das fases biodiesel-glicerina que se formam após a reação de transesterificação, tratando-a como uma variável dependente da agitação da reação, temperatura, concentração e tipo de catalisador. Analisando em cada reação o grau de conversão obtido.
- Realização da reação de transesterificação em várias etapas de reação, procurando assim minimizar o excesso de álcool utilizado e avaliar os efeitos no processo de separação das fases. O grau de conversão, também, deve ser obtido.
- Estudo do processo de separação das fases através de hidrociclones.
- Estudo do processo de separação das fases por centrífuga utilizando como amostra o meio reacional resultante da reação de transesterificação.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO BRASILEIRO DA AGROENERGIA , Gazeta Mercantil, 2006.
- BLACKADDER, D. A., NEDDERMAN, R.M. Manual de Operações Unitárias. Hemus Editora. 1982.
- CADERNO NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. - nº. 2 (jan. 2005). - Brasília: Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005. Disponível em :www.planalto.gov.br/secom/nae.
- CANDEIA, R. A., FREITAS, J. C. O., CONCEIÇÃO, M. M., SILVA, F. C., SANTOS, I. M. G. e SOUZA, A. G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2005. Anais eletrônicos. Disponível em: www.biodiesel.gov.br
- COKS, L.V.; van REDE, C. Laboratory handbook for oils and fats analysis. Acad. Press, p. 196, Londres, 1966.
- FERRARI R.A., Oliveira,V.S., SCABIO, A., Química Nova,Vol. 28,2005. Biodiesel de Soja –Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia.
- FERRARI,R.A., Palestra: Biodiesel de Soja: Perspectiva e Uso no Brasil.Disponível em:<www.sbog.com.br>.
- FREEDMAN B, BUTTERFIELD R.O., PRYDE E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. J Am Oil Chem Soc.1986;63 (10):1375–80.
- FREEDMAN B., PRYDE E. H., MOUNTS T.L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. J Am Oil Chem Soc 1984;61(10):1638–23-
- Fuduka H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. J Biosci Bioeng 2001;
- GALLO, W. L. R. Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>>.
- GERPEN, J.V., SHANKS,B., PRUZKO R., Biodiesel Analytical Methods. Iowa State University 2004
- GERPEN, J.V., SHANKS,B., PRUZKO R., Biodiesel Production Technology. Iowa State University 2004

- GOERING, C. E.; FRY, B. 'Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel'. Journal of American Oil Chemical Society, v.61, p.1627-1631, 1984.
- GOMIDE, R. Operações Unitárias: operações de Transferência de Massa. Vol. 4. São Paulo: Edição do autor, 1988.
- KORUS R.A., Hoffman D.S., Bam N., Peterson C.L. and Drown D.C.. Department of Chemical Engineering. University of Idaho. Moscow, ID83843.
- LAGO, Regina C.A. et. al. Técnicas Cromatográficas Aplicadas á análise e Identificação de Óleos e Gorduras. Rio de Janeiro: Embrapa 1997.
- LIMA, P.C.R., O Biodiesel e a Inclusão Social. Consultoria Legislativa. Câmara dos Deputados 2004.
- MA F., HANNA MA. Biodiesel production: a review. Bioresour Technol 1999;70:1-15.
- Schuchardt U, Sercheli R, Vargas RM. Transesterification of vegetable oils: a review. J Braz Chem Soc. 1998;9(1):199-210.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Plano Nacional de Agroenergia, 2005.
- MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. 'Diesel fuel derived from vegetable oils', II: emission tests using rape oil methyl ester. Energy in Agriculture, v.4, p.207-215, 1985.
- MITTELBAACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. 'Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester'. Energy in Agriculture, v.2, p.369-384, 1983.
- MOHAMAD IAW, Ali OA. Evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. Bioresour Technol 2002;85:25-256.
- MUNIYAPA, P.R., BRAMMER, S.C. .Bioresource Technology 56(1996). Improved Conversion of Plant Oils And Animal Fats Into Biodiesel And Co-product. Agência Nacional do Petróleo. Resolução N°XXX, de 20 de setembro de 2004. Disponível em :www.anp.gov.br
- NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. 'Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade'. Conjuntura & Informação - Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci>.
- OLIVERIO, J.L., Fórum Brasil-Alemanha de Biocombustíveis, 2004. Disponível em: <www.dedini.com.br>.

- PARENTE, E. J. S. 'Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado'. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66p.
- PETERSON C.; MOLLER G.; HAWS R.; ZHANG X.; THOMPSON J.; REECE D. Optmization of a batch type ethyl ester process, 1996. Disponível em: <<http://journeytoforever.org.br>>.
- PETROBIO, biblioteca: 'Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação', 2006. Disponível em: <www.petrobio.com.br> .
- PIERCE BIOTECHNOLOGY. Convert between times gravity and centrifuge rotor speed (prm). Disponível em: <www.piercenet.com>
- RABELO,D.I. Estudo de Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em fritura.CEFET, Programa de Pós Graduação. Curitiba 2001.
- RAMOS, L.P., Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná: 'Aspectos Técnicos sobre o Processo de Produção de Biodiesel', 2003.
- SOLOMONS, T.W. Graham; (1996) **Química Orgânica**, 6ªed. , Rio de Janeiro: LTC– Livros Técnicos e Científicos, Vol II , p. 405-421.
- SRIVASTAVA A, Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew Sustain Energy Rev* 2000;4:111–33. Shay EG. Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy* 1993;4(4):227–42.
- TOMASVIC AV, MARINKOVIC SS. 'Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technol*' 2003;81:1–6.
- ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino. Curitiba, 2000. 70p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. 'Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais'. *Revista de Química Industrial*, v.717, p.17-26, 2001.

ANEXO I

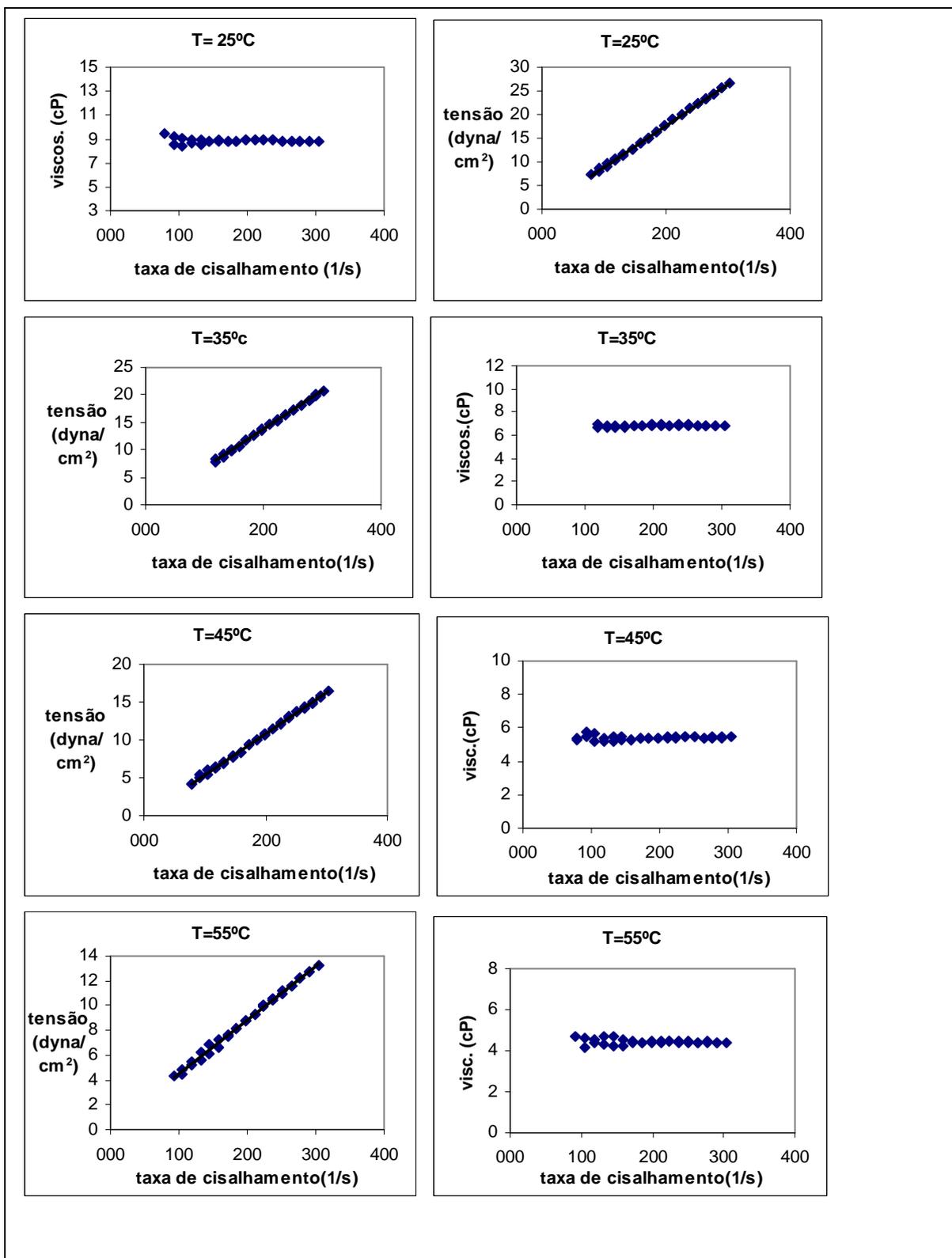


Figura 22: Gráficos sobre o comportamento reológico do biodiesel (B-100).

Analisando os gráficos da Figura 22, pode-se concluir que o biodiesel estudado tem comportamento Newtoniano, pois de acordo com os gráficos da Figura em todas as temperaturas estudadas a viscosidade se manteve constante independente da taxa de cisalhamento aplicada, apresentando uma relação linear entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação. Os valores da viscosidade do biodiesel estudado em cada temperatura de análise foram determinados tomando-se o valor médio dos valores das viscosidades em cada tensão de cisalhamento (ou taxa de deformação) aplicada à amostra. Os resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 12: Variação da viscosidade do biodiesel estudado com a temperatura.

T (°C)	Viscosidade (cP)
25	8,86
35	6,84
45	5,41
55	4,43