

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

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE  
BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS DE SOJA E CANOLA  
POR CENTRIFUGAÇÃO**

Janaína Fernandes Medeiros

Eng.<sup>a</sup> Química, FATEB, 2011

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como parte  
integrante dos requisitos necessários à  
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química, Área de Processos de Separação e  
Sistemas Particulados.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

M488a Medeiros, Janaína Fernandes  
Análise da produção e purificação de biodiesel  
etílico de óleos de soja e canola por centrifugação  
/ Janaína Fernandes Medeiros. -- Maringá, 2014.  
92 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta  
Lima.  
Coorientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de  
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2014.

1. Biodiesel - Centrifugação - Purificação. 2.  
Biodiesel - Óleo de soja. 3. Biodiesel - Óleo de  
canola. I. Lima, Oswaldo Curty da Motta, orient. II.  
Pereira, Nehemias Curvelo, coorient. III.  
Universidade Estadual de Maringá. Centro de  
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
III. Título.

CDD 21.ed. 660.28429

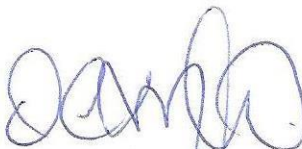
GVS-000997

---

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 Janaína Fernandes Medeiros perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 21 de fevereiro de 2014.

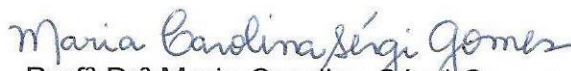
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Coorientador



Profª Drª Maria Carolina Sérgio Gomes  
Membro



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Membro

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus, que é meu melhor amigo e nunca me abandona, e aos meus honrosos pais Carlinhos e Loreni pelo apoio, incentivo e amor.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concebido a vida e por permitir que eu pudesse completar mais esta etapa da minha vida.

Aos meus pais Carlinhos e Loreni por todo o ensinamento de amor, humildade e caráter para que pudesse realizar os objetivos de minha vida. Por acreditarem e por me fazerem acreditar que este seria um sonho possível de ser realizado. Vocês sempre serão o meu porto seguro. Amo muito vocês!

A minha irmã Dayane, cunhado Flávio e sobrinha Rafaela por todo apoio, incentivo e companhia durante esta caminhada, e por trazerem felicidade e harmonia à minha vida.

Aos demais familiares que mesmo fisicamente distantes, estiveram sempre próximos, com incentivo, orações, compreensão e apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima e ao meu coorientador Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira pela dedicada orientação, sugestões e críticas para a conclusão dessa dissertação de mestrado, contribuindo significativamente para meu aprimoramento profissional.

Aos amigos do Laboratório de Separação de Partículas I e II Maraísa, Sandro, Gredson e Douglas por estarem presentes sempre que necessário, me ajudando no que fosse preciso dentro e fora do laboratório. A todos os alunos de iniciação científica em especial ao Emanuel e Lucas por estarem sempre prontos a ajudar no que fosse preciso.

Aos professores Maria Carolina Sérgi Gomes e Marcelo Fernandes Vieira que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial aos amigos Ramon, Joelma, Carole, Lidiane, Flavinha, Simone.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) pela oportunidade de realização do mestrado.

A empresa Cocamar (Maringá) por doar os óleos para o desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES, por ter proporcionado uma bolsa de estudos que apoiou a realização desta pesquisa.

---

# **ANÁLISE DA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS DE SOJA E CANOLA POR CENTRIFUGAÇÃO**

**AUTOR: JANAÍNA FERNANDES MEDEIROS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**COORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790 , Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 21 de Fevereiro de 2014. 92 p.

## **RESUMO**

O uso de combustíveis fósseis em larga escala tem mudado substancialmente a composição da atmosfera e o balanço térmico do planeta, provocando o aquecimento global. A utilização das energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis é uma direção viável e vantajosa, pois, além de serem praticamente inesgotáveis podem apresentar um impacto ambiental muito baixo. O biodiesel é uma das opções por ser um combustível alternativo, renovável, biodegradável e não tóxico. Neste trabalho a produção de biodiesel ocorreu por meio da transesterificação, utilizando óleo de soja degomado e canola bruto com etanol, na presença do catalisador hidróxido de sódio. A principal vantagem da utilização do etanol é sua origem, pois é um derivado de biomassa, tornando o biodiesel um produto verdadeiramente renovável. Entretanto, há uma dificuldade na separação das fases de glicerol e biodiesel que se formam após a reação de transesterificação etílica. Uma alternativa é o uso do processo de centrifugação que acelera o processo de decantação. O objetivo deste trabalho foi a análise da purificação do biodiesel por meio de centrifugação, mostrando a viabilidade deste processo com relação ao processo convencional de purificação de biodiesel, que consiste na retirada do etanol e posterior lavagens com água aquecida e/ou acidificada e decantação. Buscando eliminar a etapa de retirada do etanol e com isso diminuir a energia que seria utilizada prosseguiu-se com a centrifugação sem a retirada do etanol. Porém, os resultados preliminares obtidos

mostraram que na centrifugação sem a retirada do etanol não houve separação das fases, sendo assim, foram adicionados ao biodiesel diferentes concentrações de água, ou de água acidificada (0,5, 1 e 2 %) ou de solução de cloreto de sódio saturado. A eficiência da purificação do biodiesel foi analisada por meio do teor de glicerol na fase de biodiesel (fase superior) que tem um limite de 0,02% permitido pela ANP. O melhor resultado de centrifugação, para o biodiesel de soja e também para o de canola, foi obtido com uma proporção de 10% de água, com uma rotação de 2000 rpm e um tempo de 5 minutos, mostrando a eficiência do método para a purificação do biodiesel.

Palavras-chave: soja; canola; biodiesel; purificação; centrifugação.

---

**ANALYSIS OF PRODUCTION AND PURIFICATION OF ETHYLIC BIODIESEL  
OF CANOLA OIL AND SOYBEAN BY CENTRIFUGATION**

**AUTHOR: JANAÍNA FERNANDES MEDEIROS**

**SUPERVISORS: PROF. DR. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

**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 February 21, 2014. 92 p.

**ABSTRACT**

The use of fossil fuels on a large scale has substantially changed the composition of the atmosphere and the heat balance of the planet, causing global warming. The use of renewable energy to replace fossil fuels is a viable and advantageous direction because, besides being practically inexhaustible, may have a very low environmental impact. Biodiesel is one of the options to be an alternative, renewable, biodegradable and non-toxic fuel. In this study the production of biodiesel occurred by transesterification using degummed soy oil and crude canola with ethanol, in the presence of catalyst sodium hydroxide. The main advantage of using ethanol is its source, because it is a derivative of biomass, making biodiesel a truly renewable product. However, there is a difficulty in separation of phases, biodiesel and glycerol, formed after the reaction of ethyl transesterification. An alternative is the use of a centrifuge process which speeds up the process of decantation. The objective of this study was to analyze the purification of biodiesel by centrifugation, showing the viability of this process compared to the conventional process of purification of biodiesel, which consists in removing the ethanol and subsequent washing with heated and / or acidified water and decanting. In order to eliminate the stage of ethanol withdrawal, thereby reducing the energy that would be used if it continued to centrifugation without ethanol withdrawal. However, preliminary results showed that the centrifugation without removal of ethanol there was no phase separation, then was added to biodiesel different concentrations of water or acidified water (0.5, 1 and 2 %) or solution saturated sodium chloride. The efficiency of the purification of biodiesel



was analyzed by the content of glycerol in the biodiesel phase (upper phase) which has a permitted limit of 0.02% for ANP. The best result centrifugation for soybean biodiesel and also for canola were achieved with a concentration of 10% water, with a rotation of 2000 rpm and a time of 5 minutes, showing the efficiency of the method for purification to biodiesel.

**Keywords:** soy; canola; biodiesel; purification; centrifugation.

---

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Combustíveis .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Biodiesel.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1 Qualidade do biodiesel.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Produção de biodiesel .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Matéria-prima.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.1 Óleos vegetais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.2 Álcool.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.3 Catalisador .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Purificação.....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 Processos de Purificação .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6.1 Lavagens e Decantação .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6.2 Adsorção .....</b>	<b>23</b>
<b>2.6.3 Membranas .....</b>	<b>23</b>
<b>2.6.4 Centrifugação .....</b>	<b>25</b>
<b>2.7 Conclusões da Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Matéria-prima.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Caracterização do óleo .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.1 Massa específica .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2 Viscosidade cinemática.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.3 Teor de umidade.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.4 Índice de acidez.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.5 Índice de saponificação .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2.6 Composição em ácidos graxos.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3 Produção de biodiesel .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.1 Quantificação dos ésteres etílicos .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4 Purificação do biodiesel.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.1 Planejamento experimental de centrifugação .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2 Centrifugação .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4.3 Análise da eficiência da centrifugação .....</b>	<b>36</b>

---

3.5	Caracterização do biodiesel produzido.....	37
3.5.1	<i>Viscosidade cinemática</i> .....	37
3.5.2	<i>Teor de ésteres</i> .....	37
3.5.3	<i>Teor de etanol</i> .....	38
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....		<b>39</b>
4.1	Caracterização dos óleos vegetais.....	39
4.2	Centrifugação do biodiesel de óleo de soja .....	42
4.2.1	<i>Centrifugação sem etanol</i> .....	42
4.2.2	<i>Centrifugação com etanol</i> .....	42
4.2.3	<i>Centrifugação com etanol e adição de água</i> .....	43
4.2.4	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 0,5% (v/v)</i> .....	47
4.2.5	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 1% (v/v)</i> .....	50
4.2.6	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 2% (v/v)</i> .....	54
4.2.7	<i>Centrifugação com etanol e adição de solução de NaCl saturada</i> .....	57
4.2.8	<i>Melhores resultados da centrifugação do biodiesel de óleo de soja</i> .....	60
4.3	Centrifugação do biodiesel de óleo de canola .....	61
4.3.1	<i>Centrifugação com etanol e adição de água</i> .....	61
4.3.2	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 0,5% (v/v)</i> .....	64
4.3.3	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 1% (v/v)</i> .....	68
4.3.4	<i>Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 2% (v/v)</i> .....	72
4.3.5	<i>Melhores resultados da centrifugação do biodiesel de óleo de canola</i> .....	75
4.4	Caracterização do biodiesel .....	76
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b> .....		<b>80</b>
<b>CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....		<b>84</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	12
<b>Figura 2:</b> Reação de transesterificação de óleos vegetais .....	13
<b>Figura 3:</b> Saponificação dos ácidos graxos livres .....	13
<b>Figura 4:</b> Módulo experimental para produção de biodiesel.....	32
<b>Figura 5:</b> Rotor e recipientes para amostras da centrífuga Excelsa Baby II 206-R .....	35
<b>Figura 6:</b> Perfil cromatográfico do óleo de soja degomado .....	40
<b>Figura 7:</b> Perfil cromatográfico do óleo de canola bruto .....	41
<b>Figura 8:</b> Sequencia da purificação do biodiesel para centrifugação sem etanol. ....	42
<b>Figura 9:</b> Sequencia da purificação do biodiesel para centrifugação com etanol. ....	43
<b>Figura 10:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água .....	44
<b>Figura 11:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água.....	46
<b>Figura 12:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 0,5% .....	48
<b>Figura 13:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 0,5% .....	50
<b>Figura 14:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 1% .....	51
<b>Figura 15:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 1% .....	53
<b>Figura 16:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 2% .....	54
<b>Figura 17:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 2% .....	56
<b>Figura 18:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de solução de NaCl saturado.....	58

---

<b>Figura 19:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 50% de solução de NaCl saturado .....	60
<b>Figura 20:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água .....	62
<b>Figura 21:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água.....	64
<b>Figura 22:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 0,5% .....	66
<b>Figura 23:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 0,5% .....	68
<b>Figura 24:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 1% .....	69
<b>Figura 25:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 1% .....	71
<b>Figura 26:</b> Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 2% .....	73
<b>Figura 27:</b> Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 2% .....	75
<b>Figura 28:</b> Perfil cromatográfico do biodiesel de soja degomado.....	77
<b>Figura 29:</b> Perfil cromatográfico do biodiesel de canola bruto.....	79

---

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Especificação do biodiesel .....	8
<b>Tabela 2:</b> Principais oleaginosas e seus respectivos conteúdos em óleo.....	16
<b>Tabela 3:</b> Composição de ácidos graxos. ....	17
<b>Tabela 4:</b> Condições utilizadas para produção de biodiesel.....	32
<b>Tabela 5:</b> Valores utilizados no DCCR para centrifugação.....	33
<b>Tabela 6:</b> Matriz experimental do delineamento .....	34
<b>Tabela 7:</b> Composição de ácidos graxos do óleo de soja degomado.....	39
<b>Tabela 8:</b> Composição de ácidos graxos do óleo de canola bruto.....	40
<b>Tabela 9:</b> Massas molares dos óleos de soja e canola.....	41
<b>Tabela 10:</b> Características físico-químicas dos óleos vegetais estudados .....	42
<b>Tabela 11:</b> Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água. ....	44
<b>Tabela 12:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água.....	46
<b>Tabela 13:</b> Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 0,5%. ....	47
<b>Tabela 14:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 0,5%. ....	49
<b>Tabela 15:</b> Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 1%. ....	51
<b>Tabela 16:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 1%.....	52
<b>Tabela 17:</b> Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 2% .....	54
<b>Tabela 18:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 2%.....	55
<b>Tabela 19:</b> Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de solução de NaCl saturado.....	57
<b>Tabela 20:</b> Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de solução de NaCl saturado.. ....	59

---

<b>Tabela 21</b> : Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água. ....	61
<b>Tabela 22</b> : Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água. ....	63
<b>Tabela 23</b> : Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 0,5%. ....	65
<b>Tabela 24</b> : Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 0,5%. ....	67
<b>Tabela 25</b> : Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 1%. ....	69
<b>Tabela 26</b> : Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 1%. ....	70
<b>Tabela 27</b> : Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 2%. ....	72
<b>Tabela 28</b> : Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de água acidificada 2%. ....	74
<b>Tabela 29</b> : Características do biodiesel produzido a partir de óleo de soja degomado utilizando a centrifugação para separação das fases glicerol/biodiesel com adição de água. ....	76
<b>Tabela 30</b> : Composição em ácidos graxos do biodiesel de soja. ....	77
<b>Tabela 31</b> : Características do biodiesel produzido a partir de óleo de canola bruto utilizando a centrifugação com adição de água para separação das fases glicerol/biodiesel. ....	78
<b>Tabela 32</b> : Composição em ácidos graxos do biodiesel de canola. ....	78

---

## NOMENCLATURA

FCR	Força centrífuga relativa, Equação 1.
Db	Diâmetro de rotor em polegada (in), Equação 1.
v	Velocidade de rotação em rotações por minuto (rpm), Equação 1.
V	Volume (mL) de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação, Equação 2 e 3.
F	Fator de correção da solução de hidróxido de sódio, Equações 2 e 3.
M	Massa da amostra (g), Equações 2 e 3.
A	Volume gasto na titulação da amostra (mL), Equação 4.
B	Volume gasto na titulação do branco (mL), Equação 4.
F	Fator da solução de HCl 0,5 M, Equação 4.
P	n° de g da amostra, Equação 4.
MM <sub>óleo</sub>	Massa molar média do óleo em g/mol, Equação 5.
MM <sub>ácido graxo</sub>	Massa molar do ácido graxo em g/mol, Equação 5.
P <sub>ácido graxo</sub>	Percentual do ácido graxo no óleo determinado por cromatografia gasosa, Equação 5.
X <sub>R</sub>	Variável rotação codificada.
X <sub>t</sub>	Variável tempo codificada.
Y	Variável dependente, Teor de glicerol.
C	Concentração da solução de arsenito de sódio (g.mL <sup>-1</sup> ), Equação 6.
V <sub>b</sub>	Volume gasto na titulação da amostra em branco (mL), Equação 6.
V <sub>a</sub>	Volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL), Equação 6.
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação.
ANOVA	Análise de variância.
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (ésteres metílicos de ácidos graxos).



---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A qualidade do meio ambiente tem sofrido alterações significativas devido à poluição do ar, às mudanças climáticas e à formação de resíduos tóxicos como os resultantes do uso dos derivados de petróleo. Neste panorama, é necessário encontrar alternativas, surgindo assim o biodiesel como um combustível “ecologicamente correto”, uma vez que é obtido de fontes renováveis de biomassa, reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns nos derivados de petróleo. Comparando o biodiesel com o óleo diesel derivado do petróleo, pode reduzir-se em cerca de 78% as emissões de dióxido de carbono e em 90% as emissões dos gases de combustão, eliminando praticamente as emissões de óxido de enxofre (CORTE e OLIVEIRA, 2006).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos aos motores do ciclo diesel tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores a diesel é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, como por exemplo, a alta viscosidade. Visando tornar suas propriedades mais adequadas ao uso como combustível, 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 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 (GOMES, 2012).

No Brasil, é uma vantagem utilizar etanol, pois a oferta desse álcool ocorre de forma disseminada em todo o território nacional, além de ser obtido por meio da cana de açúcar tornando o biodiesel ainda mais renovável. Porém há uma dificuldade na separação das fases que se formam após a reação de transesterificação. Uma alternativa seria o uso do processo de centrifugação, já que acelera o processo de decantação (STELUTI, 2007).

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias para biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a aplicabilidade do processo de centrifugação na separação e purificação de biodiesel produzido por transesterificação etílica de óleos de

---

soja degomado e canola bruto. Para que o objetivo geral fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- Caracterização dos óleos de soja degomado e canola bruto.
- Produção de biodiesel a partir da transesterificação etélica dos óleos de soja degomado e canola bruto com o hidróxido de sódio como catalisador.
- Utilização da centrifugação para separação das fases.
- Estabelecimento de parâmetros (rotação/tempo) para a centrifugação.
- Análise da proporção de água, água acidificada ou solução de NaCl saturado adicionadas.
- Avaliação da eficiência da centrifugação por meio da análise do teor de glicerol contido na fase superior (biodiesel).
- Análise da qualidade do produto final, por meio das análises de teor de glicerol livre, densidade, viscosidade, acidez, umidade, teor de ésteres e teor de etanol.

A apresentação da dissertação está dividida em seis capítulos. No Capítulo 1, referente à introdução, estão apresentados: o problema de forma sucinta, a necessidade de estudar novas técnicas e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica do tema estudado. São apresentados alguns conceitos e trabalhos nacionais e internacionais envolvendo o uso de biodiesel, as técnicas de produção, separação e purificação. Os materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais efetuados são descritos em detalhes no Capítulo 3. Em seguida, no Capítulo 4, são avaliados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais. As conclusões do trabalho são destacadas no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6, são listadas as referências utilizadas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Combustíveis

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Uma vez que estas fontes não renováveis são limitadas, a pesquisa de fontes alternativas de energia reveste-se de especial importância. Além disso, os combustíveis fósseis são muito poluentes afetando o meio ambiente de forma bastante significativa e muitas vezes irreversivelmente, o que motiva a população em geral e a comunidade científica a procurar soluções (DEL VECHIO, 2006; CRESTANA, 2005).

Há anos vêm sendo realizadas experiências com combustíveis alternativos, comprovando a preocupação de pesquisadores, governos e sociedade em geral com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas e com a questão ambiental (gases poluentes, poluição causada pela produção e uso do petróleo). É importante ressaltar que há controvérsias entre pesquisadores quanto ao período de esgotamento dessas reservas (RATHMANN, 2006).

Os óleos vegetais apareceram como combustíveis alternativos para motores de ignição por compressão e começaram a ser estudados no final do século XIX por Rudolf Diesel, sendo usados *in natura*. No entanto, o seu uso direto nos motores apresenta muitos problemas (CRISTO, 2006), como por exemplo: a ocorrência de excesso de depósitos de carbono no motor; a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; a diluição parcial do combustível no lubrificante; e o comprometimento da durabilidade do motor, com um subsequente aumento em seus custos de manutenção (KUCEK, 2004).

Segundo Rinaldi *et al.*, (2007), os biocombustíveis de óleos vegetais apresentam diversas vantagens sobre o diesel convencional, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em sua composição e característica renovável. Entretanto, seu uso direto como combustível é problemático, devido a sua alta viscosidade, alta densidade e baixa volatilidade. Knothe *et al.*, (2006) afirmam que a viscosidade cinemática dos óleos vegetais é superior à observada em combustíveis derivados do petróleo, causando uma má atomização do combustível na câmara de combustão do motor, acarretando problemas operacionais como a formação de depósito em suas partes internas.

Segundo Knothe *et al.*, (2006), além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta uma série de vantagens adicionais em comparação com o combustível fóssil. Dentre algumas vantagens, podemos citar o fato do biodiesel ser biodegradável, ser derivado de matérias-primas renováveis, reduzir a emissão dos principais gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO<sub>2</sub>), apresentar excelente lubricidade e por possuir alto ponto de fulgor, o que lhe garante manuseio e armazenamento mais seguro.

A utilização de óleo diesel no setor automotivo é responsável em média por 70% das emissões de poluentes nos centros urbanos. Além da emissão de gases, a combustão do diesel emite cerca de quarenta espécies de partículas tóxicas que são absorvidas pelo sangue, com efeitos negativos sobre a saúde humana. A substituição do petrodiesel pelo biodiesel resulta numa qualidade do ar significativamente melhor. Para além de todas as emissões tóxicas na combustão do óleo diesel, a cadeia produtiva deste também causa impactos negativos ao meio ambiente (OLIVEIRA e COSTA, 2009).

A combustão do biodiesel é relativamente mais limpa, sendo as emissões de monóxido e dióxido de carbono, reduzidas em 78%, considerando-se que ocorre reabsorção pelas plantas durante a fotossíntese (o CO<sub>2</sub> libertado na atmosfera, quando o biodiesel é queimado, é reciclado pelo crescimento das plantas que são mais tarde processadas para a produção do combustível); apresenta um baixo conteúdo em hidrocarbonetos aromáticos (redução de benzofluranteno e de benzopirenos); elimina uma quantidade nas emissões de enxofre (SO<sub>2</sub>); reduz as emissões de partículas em cerca de 25%. No entanto, os níveis de emissões de gases nitrogenados são maiores, mas estas emissões podem ser diminuídas recorrendo a catalisadores. O enxofre existe no biodiesel sob a forma de mercaptanas, que também fazem parte das emissões. A queima de biodiesel misturado com óleo diesel (BX) vai favorecer a oxidação das mercaptanas, transformando-as em dióxido de enxofre, mais volátil e menos tóxico aos seres vivos. Essas vantagens são diretamente proporcionais à percentagem de biodiesel que é adicionada à mistura. Assim, o biodiesel usado como mistura até 30% (< B30), é uma boa solução para reduzir a poluição do meio ambiente e substituição direta do combustível diesel (NETO *et al.*, 2000; FONSECA, 2005; WEHRMANN *et al.*, 2006; FERRARI *et al.*, 2005; DANTAS, 2006).

É importante destacar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa econômica e segura, mas proporciona, também, benefícios ambientais e sociais, e seu desenvolvimento permite ao país reduzir a dependência de importação de petróleo (POUSA *et al.*, 2007).

A importância da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia é crescente, haja vista a dependência do país no que se refere às importações de óleo diesel. Desta forma, é possível afirmar que o consumo de biodiesel poderá reduzir as pressões relacionadas à dependência do mercado externo (BIODIESEL B20, 2011).

## 2.2. Biodiesel

Segundo Ferrari *et al.*, (2005), o biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, processo chamado de transesterificação, sendo uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel derivado do petróleo.

De acordo com Demirbas (2008), o biodiesel é considerado um combustível renovável, com maior ponto de fulgor que o diesel mineral, garantindo maior segurança na sua utilização. Possui alto número de cetano e, conseqüentemente, elevado poder de autoignição e de combustão, apresentando, também, viscosidade apropriada para queima nos motores diesel. É biodegradável, não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos componentes dos motores.

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, associa o termo biodiesel em geral a um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (SILVA FILHO, 2010).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e/ou de gorduras animais (ANP, 2013).

O biodiesel, como alternativa à substituição do óleo diesel, tem-se apresentado como a opção mais aceita. Já que é obtido de fontes renováveis, mantém os níveis de CO<sub>2</sub> presente no meio ambiente terrestre sem acrescentar novas quantidades ou retirando-as de depósitos não contabilizados no ciclo do meio ambiente (BUENO, 2007).

Segundo Knothe *et al.*, (2006), o biodiesel apresenta várias vantagens em relação ao óleo diesel mineral. Por não conter enxofre e compostos aromáticos, proporciona uma queima mais limpa, sem a formação de SO<sub>2</sub> e de compostos cancerígenos. A composição química homogênea e a presença de oxigênio contribuem para uma combustão mais completa e eficiente, quando comparado ao óleo diesel, podendo atingir 66% de redução de hidrocarbonetos, 45% de material particulado e 47% de CO nos gases de combustão.

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, em 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 maior preço do biodiesel em relação ao diesel mineral é o principal problema na sua comercialização. Em muitos países, o alto custo tem sido compensado por legislações específicas, marcos regulatórios ou subsídios na forma de isenção fiscal, podendo este problema ser parcialmente resolvido pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado, como óleos residuais (KNOTHE *et al.*, 2006).

Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo em comparação com o preço comercial do óleo diesel. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, levando a uma ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão pequenas quantidades de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (NETO *et al.*, 2000).

Pode então concluir-se que o biodiesel é um combustível apropriado às exigências atuais devido às suas imensas vantagens: (a) ganhos ambientais – com menor nível de emissões na utilização, redução do carbono e na utilização de etanol como álcool na transesterificação, o ciclo de carbono é equilibrado; (b) aspectos técnicos – expressiva melhora na lubrificidade, termicamente estável e com uma melhor estabilidade oxidativa, se armazenado corretamente; (c) aspectos econômicos – redução de gastos com importação de petróleo, uma real oportunidade para o aumento e desenvolvimento da produção agrícola nacional e forte apelo ao marketing ecológico; (d) renovabilidade – tem um ciclo curto de produção e todo o processo de produção é controlado pelo homem; (e) aspectos sociais – criação de novos postos de trabalho, valorizando a mão de obra rural, bem como no setor industrial, valorizando a mão de obra especializada, e criação de novas oportunidades de rendimentos (CRESTANA, 2005).

Christoff (2006) avaliou a viabilidade econômica da instalação de uma planta piloto para produção de biodiesel na cidade de Guaratuba, tendo como matéria-prima óleo residual de fritura, disponibilizado pelos principais estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes e hotéis) da cidade. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que é economicamente viável, mas pouco rentável. No entanto, os ganhos ambientais são inúmeros, pois estaria ajudando a preservar o meio ambiente e garantindo a qualidade de vida da população sob dois aspectos: no primeiro, este óleo residual não seria descartado na rede de esgoto, diminuindo a contaminação de rios e solo, e no segundo, estaria contribuindo para diminuição da emissão de gases poluidores.

Castellanelli (2008) estudou a viabilidade de produção de biodiesel obtido a partir do óleo de fritura na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul. Resultados econômicos demonstraram ser altamente favoráveis para a concretização do esquema proposto.

De forma geral, a introdução 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.

### **2.2.1. Qualidade do biodiesel**

Dada a sua importância, 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 (MOURA, 2008).

A especificação do biodiesel é necessária para garantir a sua qualidade e é também pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. As especificações correlacionam o padrão de identidade e o padrão de qualidade. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade asseguram ao produto a garantia de um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não conformidade. Já o padrão de identidade assegura que o biodiesel seja introduzido no mercado comercial sem que seja adulterado (MOURA, 2008).

Como o biodiesel é produzido a partir de uma grande variedade de óleos de origem vegetal de qualidade variada, foi necessário aplicar critérios para a normalização da qualidade dos combustíveis para melhor desempenho dos motores (PRUSTY *et al.*, 2008).

As especificações no Brasil foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), que regula os padrões e procedimentos, com as

portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aqueles cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo). A determinação das características do biodiesel é feita segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). A Tabela 1 mostra as especificações do biodiesel.

**Tabela 1:** Especificação do biodiesel, com os limites permitidos e a metodologia recomendada.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, min	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884



Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: ANP (2013)

Notas:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem

ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Apesar das inúmeras vantagens que o biodiesel apresenta, o desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial, particularmente, em regiões climáticas de temperaturas moderadas. A tendência de um combustível em formar cristais em baixas temperaturas pode ser quantificada pela avaliação das propriedades de fluxo a frio, como o ponto de nevoa e o ponto de fluidez. Os ésteres produzidos a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados, como o sebo bovino, apresentam elevado ponto de fusão e, assim, propriedades de fluxo a frio relativamente ruins. Em contraste, matérias-primas com baixa concentração de ácidos graxos de cadeia longa e saturada, geralmente, fornecem biodiesel com pontos de nevoa e fusão muito menores (KNOTHE *et al.*, 2006; KNOTHE, 2005).

A viscosidade e a densidade são propriedades fluidodinâmicas importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. A viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica e com o aumento do grau de saturação. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência de ocorrer problemas relacionados à atomização do combustível durante a injeção e a formação de depósitos residuais nos motores. Independentemente de sua origem, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que, em geral, não há necessidade de adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores (PARENTE, 2003; KNOTHE, 2005).

Um das propriedades físicas de maior interesse, sobretudo para a elaboração de técnicas e aparelhos para o processamento de uma gordura, é a densidade. Atualmente, sua aplicação mais importante é para determinar a relação sólido/líquido das gorduras comerciais. A densidade das gorduras sólidas ou líquidas são constantes para diferentes tipos de triacilglicerol, mas a diferença é grande entre os estados sólidos e líquido, de modo que o volume da banha aumenta 13% ao passar do estado sólido para o estado líquido (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Existem, ainda, desafios tecnológicos a serem superados, como as características de fluidez do biodiesel em temperaturas baixas, sua estabilidade oxidativa e as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), que, apesar de apresentarem um pequeno aumento, não devem ser um impedimento para a disseminação do biodiesel, devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes (MONTEIRO *et al.*, 2008).

### 2.3. Produção de biodiesel

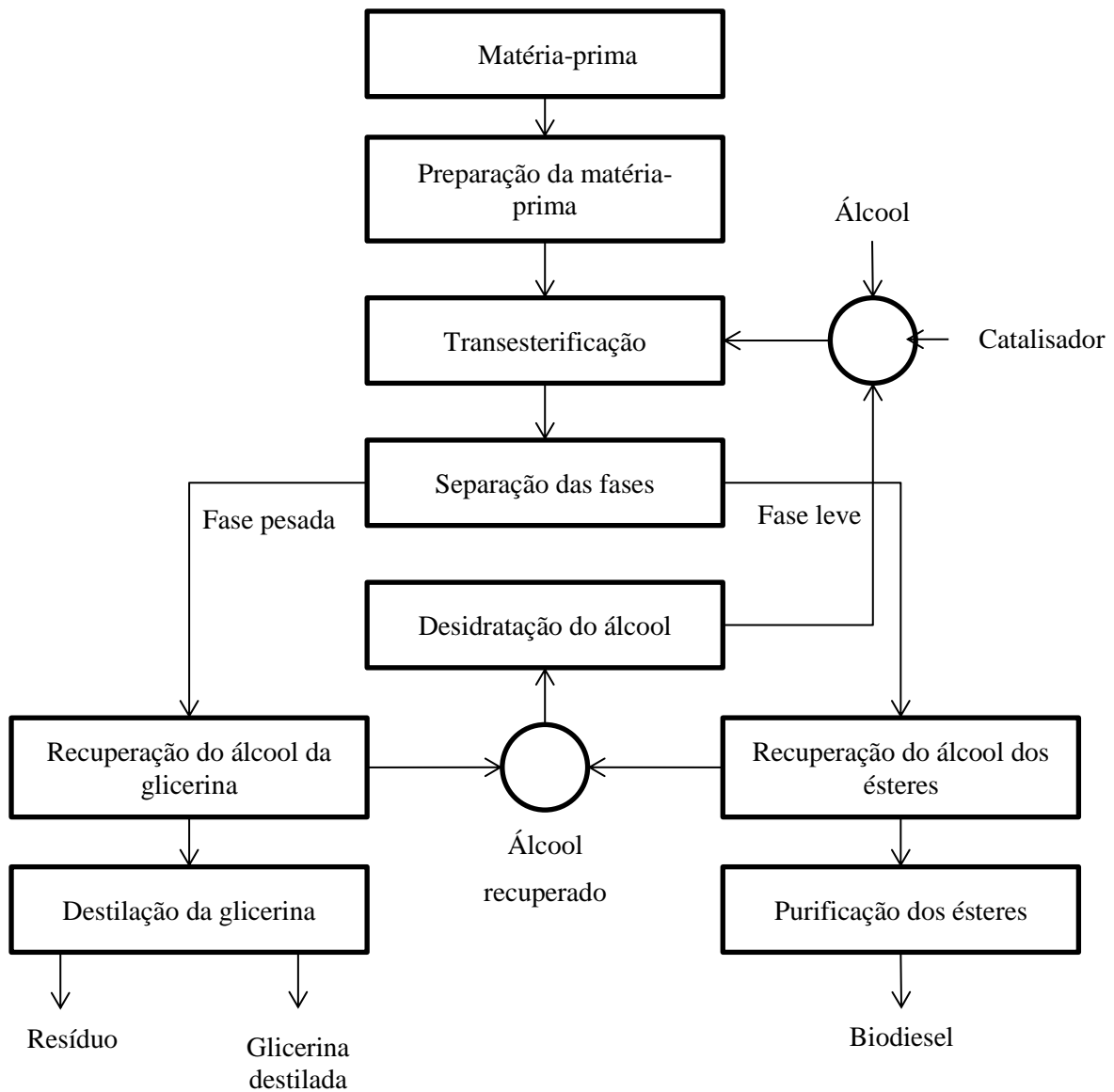
O Brasil chegou a ser o segundo produtor mundial de biodiesel em 2010, com uma produção de 2,4 milhões de metros cúbicos, ficando atrás somente da Alemanha. Entretanto, com o aumento da produção nos Estados Unidos e na Argentina, o Brasil é hoje o quarto produtor mundial de biodiesel (BERGMANN *et al.*, 2013).

Para a utilização de biodiesel na matriz energética brasileira, é necessário o domínio de todas as etapas de produção deste biocombustível (KNOTHE *et al.*, 2006).

O biodiesel pode ser obtido por diversos processos químicos, tais como o craqueamento térmico, a esterificação e a transesterificação. Esta última opção, a mais utilizada, consiste numa reação química entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool (de cadeia curta), estimulada por um catalisador, na qual ocorre a transformação de um triglicerídeo em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos, resultando num combustível de alta qualidade que substitui o óleo diesel. Como produto secundário extrai-se o glicerol, que pode ser utilizado na fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos ou fármacos, e outros subprodutos que são encaminhados para alimentação animal (TORRES, 2006).

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e, por consequência, com propriedades físico-químicas próximas (CARVALHO, 2007).

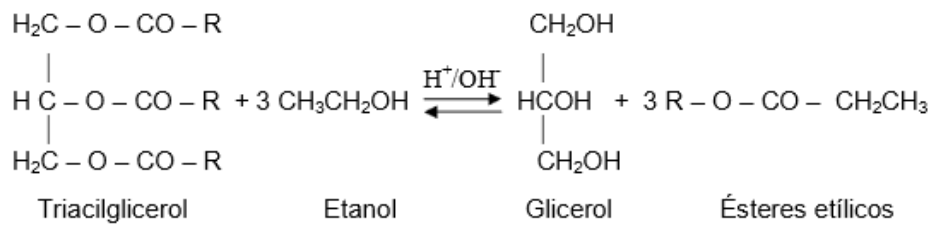
A Figura 1 mostra as etapas envolvidas na produção de biodiesel por transesterificação alcalina, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer.



**Figura 1:** Fluxograma do processo de produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de PARENTE (2003).

Os processos de produção atuais estão concentrados fortemente na reação de transesterificação de óleos vegetais (Figura 2), usando etanol anidro como reagente, e catálise básica homogênea, com hidróxidos ou alcoóxidos de metais alcalinos, gerando ésteres etílicos e, como subproduto, grandes quantidades de glicerina, substância que tem atualmente bom valor comercial no mercado internacional, mas que, com a produção em larga escala de biodiesel, pode-se transformar num problema (CARVALHO, 2007).



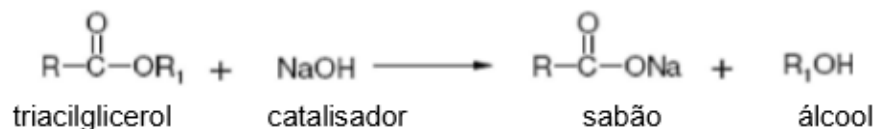
**Figura 2:** Reação de transesterificação de óleos vegetais.

Fonte: CHRISTOFF (2006).

Um 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, em razão da lentidão e dificuldade da retirada do glicerol do meio reacional (PETROBIO, 2006).

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, 2003).

Na catálise básica, pode ocorrer, como reação paralela, a saponificação (Figura 3), responsável pela redução do rendimento da produção de ésteres e pela formação de emulsões (sabão), o que dificulta a separação do glicerol.



**Figura 3:** Saponificação dos ácidos graxos livres.

Fonte: CHRISTOFF (2006).

Para uma reação completa na produção de biodiesel por catálise alcalina, os teores de ácidos graxos livres na matéria-prima devem ser inferiores a 3%. Os sabões podem ser formados pela hidrólise do triacilglicerol e pela neutralização dos ácidos graxos livres. Os

sabões de sódio e potássio se comportam de forma diferente. O segundo permanece suspenso na camada de ésteres formada e não se mistura ao glicerol, já os sabões de sódio, decantam e facilitam a formação de emulsões (KNOTHE *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (KNOTHE *et al.*, 2006).

Dubé *et al.*, (2007) utilizaram um reator de membrana para a produção de biodiesel. Aumento na temperatura, na concentração de catalisador e no fluxo de matéria-prima (metanol/óleo) aumentou significativamente a conversão de óleo para biodiesel. O reator permitiu a separação dos produtos de reação (FAME glicerol / em metanol) a partir do óleo de canola alimentado. O reator de membrana de duas fases foi particularmente útil na remoção de óleo de canola que não reagiu a partir do produto FAME produzindo biodiesel de elevada pureza e deslocando o equilíbrio da reação para o lado do produto.

## **2.4. Matéria-prima**

### **2.4.1. Óleos vegetais**

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 principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais. Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima para ser utilizada na produção de biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

As matérias-primas e os processos para a produção de biodiesel dependem da região considerada. Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de canola, utilizando metanol e catalisador alcalino (HOEKMAN *et al.*, 2012).

O Brasil é um país que detém grande parte de seu território destinado à produção de oleaginosas e, conseqüentemente, dispõe de uma variedade de plantas que podem servir como fonte de matéria-prima para a produção do biodiesel, como é o caso da palma, babaçu, soja, girassol, amendoim, mamona e dendê (GERIS *et al.*, 2007).

No Brasil, as diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo (HOLANDA, 2004), mas a maior parte da produção é baseada em óleo de soja (ANP, 2013). A produção do biodiesel por meio do óleo de soja destaca-se por representar aproximadamente 90% de toda a produção de óleo vegetal do Brasil (FERRARI *et al.*, 2005).

No Brasil, a canola também tem se destacado na produção de biodiesel e sua produção brasileira na safra 2010/11 foi de 69,7 mil toneladas, sendo que a região sul do país foi responsável por 94,1% desta produção. A canola é uma oleaginosa de inverno, desenvolvida por melhoramento genético convencional da colza, principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel na União Europeia. Apesar dos inúmeros aspectos positivos no consumo da canola na alimentação, o interesse da sua utilização na produção de biocombustível é devido ao elevado percentual de óleo na semente, 34 a 40 %, aproximadamente o dobro do valor encontrado nos grãos de soja. Além disso, a transformação da canola em biocombustível permite aproveitar os grãos que sofreram excesso de chuva na colheita, seca, ou outros fatores que comprometem a qualidade para comercialização (EMBRAPA, 2011; CONAB, 2011).

Uma vez que o Brasil possui a segunda maior produção mundial de soja, 71,3 milhões de toneladas na safra 2010/11, e o setor industrial bem desenvolvido no seu processamento, esta oleaginosa ocupa uma posição de destaque como matéria-prima para a produção do biodiesel. No ano de 2011, 71,7% do biodiesel produzido no Brasil foi utilizando óleo de soja (ANP, 2013; POUSA *et al.*, 2007).

Existe uma grande diversidade de oleaginosas em todo o mundo, e algumas das mais importantes estão listadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Principais oleaginosas e seus respectivos conteúdos em óleo.

Material oleaginoso	Óleo (% em massa)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza (canola)	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: NETO, (2008)

Plantas oleaginosas como a soja, canola, dendê, macaúba, e dentre outras, geralmente quando prensadas, obtêm-se o óleo em fase líquida em temperatura ambiente, presente na polpa ou na amêndoa (CONSTANTINO, 2009).

Espécies de plantas que são fonte de óleos vegetais denominam-se oleaginosas. Outra fonte de triacilgliceróis é constituída pela gordura animal, se apresentando como sebo bovino e banha de suínos (BUENO, 2007; MARTINS, 2006; MORETTO e FETT, 1998; REZENDE, 2009).

O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 3). Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado (NETO *et al.*, 2000; D'ARCE, 2006).

Na Tabela 3, pode-se verificar a composição de ácidos graxos de diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



**Tabela 3:** Composição em ácidos graxos.

Óleos e gorduras	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico $C_{12}H_{24}O_2$	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Estearíco $C_{18}H_{34}O_2$	Oleico $C_{18}H_{32}O_2$	Linoleico $C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{28}O_2$
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6 - 11,4	3 - 6	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Côco	-	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1,0 - 2,6	-
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4 - 6,3	38 - 53	40 - 15,3	-
Girassol	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
Soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Sebo	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-

Fonte: RINALDI *et al.*, (2007)

De uma maneira geral, não existem alterações relevantes nas propriedades do biodiesel obtido de diferentes matérias-primas. Alguns são mais viscosos, outros são menos estáveis quimicamente, ou, ainda, menos resistentes ao frio. No entanto, essas diferenças não interferem na qualidade da sua combustão, se o biocombustível for adequadamente produzido e utilizado. O efeito da origem do óleo ou da gordura vegetal ou animal reflete-se basicamente na composição e na natureza dos ácidos graxos presente nos triglicerídeos. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composição dos ácidos graxos diferentes. Conseqüentemente, a composição dos ácidos graxos combinados nos óleos ou gorduras será a mesma composição no biodiesel produzido. Os ácidos graxos diferem entre si principalmente em três características: a) no tamanho da cadeia carbonada; b) no número de insaturações; c) na presença de grupos químicos. Sabe-se que, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o índice de cetano do combustível (maior qualidade à combustão) e lubricidade do combustível, porém maior o ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúico, araquidônico ou eicosanóico) tornam o combustível tecnicamente inviável em regiões com invernos rigorosos. Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Assim, tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico), como os poliinsaturados (linoleico, linolênico) possuem alguns inconvenientes, dependendo do modo de utilização. Então, biodieseis com

predominância de ácidos graxos combinados mono-insaturados (oleico, ricinoleico) são os que apresentam os melhores resultados (SCHUCHARDT *et al.*, 2006; BESERRA JR., 2006).

Comparando as propriedades físico-químicas dos ésteres com os respectivos óleos vegetais de origem, a reação de transesterificação diminui o ponto de névoa do biodiesel, assim como a sua densidade, cor, viscosidade e índice de cetano. Em relação ao poder calorífico este permanece praticamente constante, indicando que a reação de transesterificação pouco ou nada influencia esta propriedade, enquanto que a volatilidade aumenta. À exceção do índice de cetano, a reação de transesterificação produz um efeito favorável sobre todas as propriedades físico-químicas do óleo, reduzindo principalmente o impacto ambiental. Porém, o índice de cetano dos ésteres é maior do que o do óleo diesel, reiterando a adequação de suas características como combustível alternativo (NETO *et al.*, 2009; CORTE e OLIVEIRA, 2006).

#### 2.4.2. *Álcool*

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 totalmente renovável (ZAGONEL, 2000).

Os alcoóis de cadeia curta (por exemplo, metanol e etanol) são os mais utilizados no processo de transesterificação de óleo vegetal, destacando-se o metanol, devido ao seu baixo custo e alto nível de conversão (RASHID *et al.*, 2008). O metanol apresenta algumas vantagens em relação ao etanol, como o menor teor de água, facilidade na separação do glicerol e dos ésteres metílicos e obtenção de rendimentos em ésteres metílicos numa maior velocidade reacional e com menor consumo de álcool. Porém, é altamente tóxico e, embora possa ser produzido a partir de biomassa, tradicionalmente é obtido de fontes não renováveis (MA e HANNA, 1999). Sob o ponto de vista econômico, nos EUA a rota metílica é economicamente viável, pois o custo do metanol é cinco vezes inferior ao do etanol. Contrariamente no Brasil, o etanol é mais barato e abundante em comparação ao metanol, devendo por isso ter prioridade no processo de produção do biodiesel (PARENTE, 2003).

Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol derivado da cana-de-açúcar, por exemplo, leva vantagem sobre o do metanol quando este último 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 do etanol pode desaparecer. O biodiesel nos demais países tem sido obtido via metanol (PARENTE, 2003).

O álcool, agente transesterificante, é utilizado em excesso na reação para aumentar o rendimento em ésteres alquílicos e, também, permitir a formação de uma fase separada de glicerol. O excesso de álcool desloca a reação no sentido de formação de produtos, aumentando a conversão (FERRARI *et al.*, 2005).

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 etílica 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).

Albuquerque (2006) estudou a obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola nas rotas metílica e etílica, indicando rendimento de 96,78% e 95,81% respectivamente. As análises físico-químicas encontraram-se dentro das normas estabelecidas pela ANP.

### **2.4.3. Catalisador**

Os catalisadores utilizados na produção de biodiesel podem ser bases, ácidos ou catalisadores enzimáticos (LIU *et al.*, 2008). O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida. Esta característica faz, também, com que os catalisadores alcalinos sejam menos corrosivos que os ácidos, tornando os processos de catálise básica, mais atrativos do ponto de vista industrial (SHEEHAM *et al.*, 1998).

Os catalisadores alcalinos utilizados na produção de biodiesel são bases fortes como hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonatos, metóxidos, etóxidos, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio. Os catalisadores mais comuns são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, sendo o hidróxido de sódio o mais usado por proporcionar à reação maior velocidade e rendimento (FERRARI *et al.*, 2005).

Nestes processos, a base é dissolvida no álcool utilizado e adicionada ao óleo. São utilizados reatores com agitação, com ou sem aquecimento. A utilização de catalisadores básicos permite obter taxas de reação três ordens de grandeza superiores às obtidas com a mesma quantidade de catalisador no processo ácido (CARVALHO, 2007).

Para a transesterificação alcalina proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A presença de água no meio reacional causa a hidrólise dos triacilgliceróis, assim como dos ésteres alquílicos sintetizados a diacilgliceróis e, posteriormente, a ácidos graxos livres (GOMES, 2012).

Os ácidos graxos livres no óleo podem reagir com o catalisador básico, cuja reação é chamada saponificação, formando sabões e diminuindo o rendimento da transesterificação. Os produtos saponificados causam aumento da viscosidade, formação de emulsão e tornam a separação do glicerol difícil. Por outro lado, se parte do catalisador for consumida na reação de saponificação, uma quantidade maior de catalisador será necessária, causando um aumento no custo do processo (FREEDMAN *et al.*, 1984; MURUGESAN *et al.*, 2009; QIU *et al.*, 2011). Para se obter rendimentos satisfatórios, o percentual mássico recomendado de catalisador básico é entre 0,1 e 1 % em relação a massa de óleo (MA e HANNA, 1999).

## 2.5. Purificação

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional final é constituída por duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada do excesso de álcool, de água e impurezas. A fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnada do excesso de álcool, água e impurezas (CARVALHO, 2007). Ao final da transesterificação, é necessário que sejam feitos processos de purificação do biodiesel, que consistem na remoção dos excessos de glicerol, álcool e demais elementos (água, sedimentos e odores) e também na neutralização dos catalisadores utilizados (DIB, 2010).

Um dos pontos críticos no processo de produção de biodiesel é a etapa de separação do glicerol, principalmente, quando utilizada a rota etílica, já que os ésteres etílicos apresentam maior afinidade ao glicerol, dificultando a separação. Devido a baixa solubilidade do glicerol nos ésteres metílicos, a separação, neste caso, geralmente ocorre

com rapidez e pode ser obtida em decantadores ou pelo uso de centrifugas. O excesso de álcool atua como solubilizador e pode retardar a separação. Contudo, em razão da reversibilidade da reação de transesterificação, alguns autores não recomendam a remoção do álcool antes da separação do glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006; VAN GERPEN, 2005).

Esta etapa de separação do glicerol é muito importante para se obter o biodiesel. O método mais utilizado é o qual utiliza água para remover os produtos não desejáveis da reação de transesterificação. Geralmente, após a separação do glicerol dos ésteres, o biodiesel é neutralizado com solução ácida e submetido a lavagens com água. O ácido é adicionado ao produto para neutralizar o catalisador residual e quebrar qualquer quantidade de sabão que tenha se formado durante a reação. Sabões reagirão com o ácido formando sais solúveis em água e ácidos graxos livres. A etapa posterior de lavagem aquosa tem como objetivo a remoção de qualquer quantidade residual de catalisador, sais, álcool ou glicerol livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência a formação de emulsões, quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel. Entretanto, o uso abundante de água nessa etapa apresenta várias desvantagens no processo, como maior custo e tempo de produção e geração de grandes quantidades de efluentes (BERRIOS e SKELTON, 2008; NGAMLERDPOKINA *et al.*, 2011).

Um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02%. A glicerina livre é associada com depósitos no fundo dos tanques de combustível, atraindo outros contaminantes, como a água, aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Além disso, a queima da glicerina a partir de 180°C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004; FERRARI *et al.*, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2008).

A presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente. Os ésteres deverão ser lavados e, posteriormente, desumidificados, para que as suas características se enquadrem perfeitamente nas especificações desejadas. Esta é uma fase crítica que deve ser rigorosamente controlada, para que sejam eliminadas todas as impurezas, principalmente resíduos de glicerina. Outras impurezas a verificar são sabões e traços de catalisador (CORTE e OLIVEIRA, 2006; LOPES e CRUZ, 2004).

Um valor específico para o metanol no biodiesel é sugerido pela norma EN14214, a qual estabelece 0,2% de metanol ou etanol no biodiesel. Testes demonstraram que

mesmo pequenas concentrações de metanol no biodiesel podem reduzir consideravelmente o seu ponto de fulgor ou ponto de inflamabilidade, resultando em efeitos negativos no desempenho do biodiesel como combustível. Assim, a norma ASTM limita a quantidade de álcool a concentrações muito baixas (< 0,2%) (KNOTHE *et al.*, 2006).

Grande parte do catalisador utilizado na reação de transesterificação é removida com o glicerol. Embora, um valor limite para o catalisador residual não esteja incluído na norma ASTM, sua limitação se dá por meio da norma europeia EN 14214 que limita a ocorrência de cálcio e magnésio no biodiesel, assim como os metais alcalinos sódio e potássio (KNOTHE *et al.*, 2006).

## 2.6. Processos de purificação

### 2.6.1. Lavagens e decantação

No processo de separação por decantação, comumente utilizado, tanques com a mistura reacional são deixados em repouso, possibilitando a formação de duas fases. A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada do excesso utilizado 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 impregnada de excessos reacionais de álcool e de impurezas. Neste caso, os custos são baixos, porém, o processo é muito lento (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

A separação entre as fases contendo a água e o biodiesel geralmente é completa e rápida, porém, a solubilidade de equilíbrio da água nos ésteres é mais elevada do que a especificação do teor de água em biodiesel B100. Sendo assim, após o processo de lavagem, o biodiesel precisa ser submetido a um procedimento para a retirada de qualquer água residual, como a evaporação a vácuo ou flasheamento (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Santos e Pinto (2009) estudaram a produção de biodiesel por transesterificação com óleo de soja, etanol e hidróxido de sódio, com uma temperatura de 60°C. Para purificação do biodiesel, foram adicionados 10 mL de glicerina, para alterar o sistema ternário (biodiesel:etanol:glicerina) e acelerar a formação nítida de duas fases. Logo após o biodiesel foi lavado com uma solução saturada de NaCl, nessa etapa foi removido o excesso de etanol e a glicerina residual. Foi possível a comprovação da obtenção do biodiesel por meio da determinação das viscosidades relativas de biodiesel e óleo de soja com relação à água a 25°C.

### 2.6.2. Adsorção

Faccini (2008) realizou um estudo do uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. O biodiesel foi obtido por meio da transesterificação do óleo de soja com metanol na presença de KOH. A purificação do biodiesel consistiu na decantação da glicerina, logo após o biodiesel foi aquecido para evaporação do metanol residual, e então passou por dois diferentes métodos de purificação: via úmida (lavagem com água) e via seca (adsorção em sólidos). Na via úmida foi realizada uma lavagem ácida ( $H_3PO_4$ ) seguida de lavagem tripla com água destilada (5%, 10% e 10% m/m). Na via seca, a purificação foi em batelada, com o uso de adsorventes (nas concentrações de 1 e 2 % m/m) no biodiesel previamente aquecido a 75°C sob agitação e também em leito fixo (coluna de vidro). Os adsorventes utilizados foram Magnesol®, sílica, Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206®. Como melhores resultados, por via seca, a aplicação de 1% de Magnesol®, 2% de sílica e a utilização de 1% de Magnesol® em leito fixo se mostraram eficientes para eliminação de impurezas, gerando um biodiesel especificado segundo as normas brasileiras.

Berrios e Skelton (2008) estudaram a eficiência de remoção de impurezas no biodiesel de óleo de fritura por meio dos métodos de adsorção (silicato de magnésio e bentonita), extração líquido-líquido (água destilada, água da torneira, glicerol), e troca iônica (resina catiônica). Os resultados mostraram que todos os métodos de purificação podem remover sabão, metanol e glicerol enquanto nenhum tem efeito sobre a densidade, viscosidade cinemática, teor de FAME e glicerol. A extração líquido-líquido com glicerol a 15% em massa provou ser a mais adequada.

Aguiar (2013) estudou a purificação de biodiesel por adsorção com carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico. O adsorvente modificado quimicamente com ácido nítrico apresentou pH ácido, enquanto o adsorvente sem modificação apresentou pH básico e o aumento de área superficial com a modificação foi de 125,31%. O biodiesel purificado com o adsorvente modificado apresentou valores de glicerol livre abaixo dos especificados pela ANP, de 0,02 %, reduzindo de 0,041% para 0,0013% o teor de glicerol presente no biodiesel, resultando numa redução de 96,83%.

### 2.6.3. Membranas

Atadashi *et al.*, (2011), realizaram uma revisão da separação e purificação de biodiesel. Observaram que a aplicação de água para purificação de biodiesel, leva a um maior custo de tratamento de águas residuais, consumos de energia e de tempo e um baixo

rendimento do biodiesel. A introdução da tecnologia de membranas minimiza as dificuldades na separação e purificação de biodiesel, por isso essa tecnologia deve ser completamente explorada para determinar seus potenciais de aplicações ao biodiesel.

A extração com membrana foi comparada com métodos tradicionais na produção de biodiesel por He *et al.*, (2006). Os três métodos tradicionais eram: lavagem com água destilada; lavagem com ácido (HCl); dissolução e extração num solvente (hexano ou éter de petróleo), e em seguida, lavagem com água destilada. Biodiesel com um elevado grau de pureza (97,5%) poderia ser obtido por todos os três métodos, mas uma emulsificação ocorreu durante os processos de refinação, o que levou a perdas. Um método com membrana de fibra oca, e polissulfona foi selecionado como a membrana mais adequada. Este processo efetivamente evita a emulsificação durante a refinação e diminui a perda de refino. A pureza do biodiesel obtido foi cerca de 99%, e outras propriedades, tais como a densidade, viscosidade cinemática, o conteúdo de água, e valor de ácido, estavam conforme as normas.

Gomes (2012) avaliou a aplicabilidade dos processos de micro e ultrafiltração com membranas cerâmicas na separação e purificação de biodiesel de óleo de soja e canola. Utilizou membranas tubulares de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> com diâmetros médios de poro de 0,2, 0,1 e 0,05  $\mu$ m e 20 kDa, todas com área de filtração de 0,005 m<sup>2</sup>. Os experimentos foram realizados adicionando-se concentrações mássicas de água acidificada de 10, 20 e 30% ao biodiesel, diferenças de pressão de 1,0, 2,0 e 3,0 bar e temperatura de 50 °C. O processo de purificação de biodiesel por ultrafiltração apresentou a vantagem de eliminar a etapa de separação por decantação e proporcionou um biodiesel com teor de glicerol muito baixo após uma única etapa de processamento; além disso, reduziu a quantidade de água que seria utilizada na lavagem.

Igreja (2013) utilizou membrana cerâmica para a ultrafiltração do biodiesel produzido a partir de óleo de soja bruto, degomado e refinado. Foram utilizadas duas pressões de operação, 1 e 2 bar, e duas membranas com diâmetro de poro de 20 kDa e 0,05  $\mu$ m. Nesta etapa, foi adicionada água acidificada com concentrações de 5 e 10 % de água e 0,5 e 1 % de ácido clorídrico. No estudo, foi mostrado que é possível fazer a separação do biodiesel e do glicerol utilizando membranas cerâmicas e, ainda, diminuir a quantidade de água utilizada no processo de purificação de biodiesel, sendo uma vantagem ambiental e econômica, por gerar menos efluentes e gastar menos energia.



#### 2.6.4. Centrifugação

No processo utilizando centrifugação, a mistura reacional obtida é alimentada em centrífugas para que ocorra a separação. Apesar da grande redução do tempo de processamento, os custos tanto de investimento, quanto de operação são elevados.

Devido ao alto custo, o uso de centrífuga como equipamento para a separação das fases biodiesel-glicerina torna-se inviável em plantas de pequena escala. No entanto, em plantas maiores, em que se exige maior eficiência e produtividade, o processo de centrifugação é um meio certamente apropriado para a separação das fases. Além de agilizar o processo de separação, com o uso de centrífugas pode-se atingir altos graus de pureza com menos etapas, proporcionando uma perda mínima de biodiesel na etapa de purificação e a obtenção de um biodiesel de alta qualidade (STELUTI, 2007).

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 sua velocidade escalar seja constante. Esta aceleração é produzida pela força centrípeta que age na direção radial no sentido do centro de rotação (STELUTI, 2007).

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.*, 1982).

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 (PIERCE BIOTECHNOLOGY, 2005).

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 de fases líquidas após a extração líquido-líquido (PIERCE BIOTECHNOLOGY, 2005).

Dassey e Theegala (2013) estudaram estratégias econômicas da utilização de centrifugação na separação de células de microalgas, para aplicação na produção de biodiesel. Geralmente a colheita por centrifugação é caracterizada por alta eficiência de captura (> 90%) sob baixas taxas de fluxo e alto consumo de energia. No entanto, os resultados do presente estudo demonstraram que, ao aumentar as taxas de fluxo (> 1 L/min), à eficiência de captura mais baixa (< 90%) pode ser compensado pelos maiores volumes de água cultura processados através da centrífuga, resultando em menor consumo de energia. O consumo de energia foi reduzido em 82% quando apenas 28,5% da biomassa das algas de entrada foi colhida a uma velocidade de 18 L/min, por centrifugação.

Bürger *et al.*, (2006) avaliaram a possibilidade da obtenção de SiC com menos de 1 µm de diâmetro equivalente por centrifugação. O material de partida apresentava um diâmetro médio de 0,81 µm e um diâmetro máximo de 3,00 µm. Os primeiros ensaios foram de decantação baseados na lei de Stokes e o processo desenvolvido partiu do princípio de se variar a velocidade de centrifugação para controlar a velocidade de decantação. Foi possível reduzir o tempo de separação de 54 horas (decantação por gravidade) para 5 minutos (decantação por centrifugação). Por este processo foi possível obter grãos com diâmetro médio de 0,17 µm e diâmetro máximo de 1,00 µm. Demonstrando com isso a possibilidade da centrifugação em diminuir o tempo do processo, como também separar partículas menores.

Steluti (2007) avaliou a separação das fases de uma “mistura sintética” constituída de biodiesel, glicerina e etanol, por meio dos processos de centrifugação e decantação. Neste estudo, foram avaliadas amostras com diferentes concentrações de etanol e avaliado o tempo de decantação da fase glicerina de diferentes amostras e constatado que a presença do etanol, realmente, aumenta a solubilidade do biodiesel na glicerina e vice-versa, agindo como um cossolvente e, dessa forma, dificultando o processo de separação dessas substâncias por decantação. Nos ensaios de centrifugação, variou-se o tempo de residência (2, 3 e 4 minutos), velocidade de rotação (1000, 2000 e 3000 rpm), temperatura (25, 30 e 55 °C) e quantidade de etanol (3, 6 e 9 mols) presente no meio, chegando nas melhores condições de operação da centrífuga: 1000 rpm, tempo de residência de 4 minutos e 25 °C ou 3000 rpm, tempo de residência de 2 minutos e 25 °C.

Meu trabalho é uma continuação do trabalho de Steluti (2007), estudando a purificação por centrifugação da amostra “real” após a produção de biodiesel. Variando-se a rotação e o tempo de centrifugação em valores maiores.

Silva (2010) estudou a obtenção de biodiesel empregando rota etílica e catalisador alcalino e realizou sua purificação da seguinte maneira: após a reação de transesterificação, a amostra foi deixada em descanso por 20 min com o intuito de aumentar a purificação do produto formado. Depois, a mesma foi lavada com água deionizada sob forte agitação no próprio reator. Em seguida, a amostra foi deixada descansar por aproximadamente 18 h para quebra de emulsão e centrifugada 2 vezes por 20 min, com intervalo de 1 min entre as centrifugações a uma velocidade de 2400 rpm, com o propósito de separar as fases éster e glicerina. Finalmente, a amostra foi recolhida em kitasato e submetida à secagem a vácuo a PN-660 mmHg, a uma temperatura de secagem de 80°C por 20 min. Porém, nos resultados, foi observada a presença de radicais OH em seu espectro infravermelho, sugerindo que a precipitação da glicerina não foi completa, porém, os resultados indicam a possibilidade de melhora do processo.

Segundo Pierce Biotechnology (2005), 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), que é denominada força centrífuga relativa (FCR). Esta força, que é expressa em unidades da força gravitacional (x g), é função da velocidade de rotação e do diâmetro do rotor da centrífuga, podendo ser calculada por meio da seguinte equação:

$$FCR = 0,0000142 \cdot v^2 \cdot D_b \quad (1)$$

Em que:

$D_b$ : diâmetro de rotor (in)

v: velocidade de rotação (rpm)

Segundo Steluti (2007), as principais vantagens e desvantagens do processo de separação por centrifugação, são citadas abaixo.

Vantagens

- Separação de componentes que possuem pequena diferença de densidade.

- Curto tempo de residência.
- Ocupa pequeno volume na planta industrial.
- Menor geração de resíduos.

#### Desvantagens

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

## 2.7. Conclusões da Revisão Bibliográfica

Como conclusão da revisão apresentada acima, pode-se afirmar que o uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa econômica e segura, mas proporciona também, benefícios ambientais e sociais.

O método mais utilizado para produção de biodiesel é a transesterificação. No Brasil, o uso de óleos vegetais na produção de biodiesel ocorre por motivações regionais, sendo o óleo de soja mais utilizado na região Sul por representar a maior produção. A canola também é utilizada por ser uma oleaginosa de inverno, sendo usada nos períodos de entre safra do óleo de soja. O catalisador hidróxido de sódio é o mais usado por proporcionar à reação maior velocidade e rendimento. É uma vantagem utilizar etanol, pois a oferta desse álcool é grande em todo o território nacional, além de ser derivado de biomassa, tornando o biodiesel um produto verdadeiramente renovável. Porém, há uma dificuldade na separação das fases que se formam após a reação de transesterificação.

Nos processos de purificação de biodiesel, o processo convencional de decantação é o mais utilizado atualmente, porém é um processo lento que gera muitos efluentes das lavagens do biodiesel. O processo de adsorção ainda precisa de muitos estudos para torná-lo aplicável à purificação do biodiesel. O processo com membranas é altamente eficiente, porém existem problemas na limpeza das membranas. A centrifugação surge como uma proposta de purificação de biodiesel, sendo viável pela rapidez do processo, gerando poucos resíduos e, com isso, evidenciando vantagens econômicas e ambientais.

---

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Matéria-prima

Foram utilizados óleos de soja degomado e de canola bruto fornecidos pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar (Maringá, Paraná). A extração do óleo de soja ocorreu em novembro de 2012 e a do óleo de canola, em julho de 2013. O etanol anidro foi fornecido pela Usina Santa Terezinha (Tapejara, Paraná). O catalisador utilizado foi hidróxido de sódio de grau analítico, na forma de micropérolas, adquirido da Biotec.

#### 3.2. Caracterização do óleo

A caracterização dos óleos de soja degomado e canola bruto consistiu nas seguintes análises:

##### 3.2.1. *Massa específica*

Para a determinação da massa específica, foi utilizado um densímetro digital da marca Anton Paar modelo DMA 5000, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

##### 3.2.2. *Viscosidade cinemática*

A viscosidade foi determinada utilizando-se um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-27 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm.

##### 3.2.3. *Teor de umidade*

O teor de umidade foi obtido por meio do equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

### 3.2.4. *Índice de acidez*

Para a determinação da acidez, foi utilizado o método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), cujo procedimento de análise consiste em pesar aproximadamente 2 g da amostra em um frasco erlenmeyer e adicionar 25 mL de solução neutra éter-álcool (2:1). Após a adição de duas gotas de indicador fenolftaleína, a titulação é realizada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea, a qual deve persistir por 30 segundos. As Equações 2 e 3 foram utilizadas para o cálculo da acidez e do índice de acidez, respectivamente.

$$\text{Acidez em ácido oleico (\% mássico): } \frac{v.f.100.0,00282}{m} \quad (2)$$

$$\text{Índice de acidez (mgKOH/g de amostra): } \frac{v.f.5,61}{m} \quad (3)$$

Sendo que:

v: volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação;

f: fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

m: massa da amostra em gramas.

### 3.2.5. *Índice de saponificação*

Na determinação do índice de saponificação, foi utilizado o método apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). O procedimento de análise consiste em pesar aproximadamente 5 g de amostra (fazendo uma amostra em branco simultaneamente com a amostra), adicionar 50 mL de solução alcoólica de KOH (4% m/v), conectar o condensador e deixar ferver por aproximadamente 1 hora, adicionar 1 mL de fenolftaleína e titular com solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. A Equação 4 foi utilizada para o cálculo do índice de saponificação.

$$\text{Índice de Saponificação: } \frac{26,06.f.(B-A)}{P} \quad (4)$$

Sendo:

A: volume gasto na titulação da amostra.

B: volume gasto na titulação do branco.

f: fator da solução de HCl 0,5 M.

P: massa em gramas da amostra.

### 3.2.6. Composição em ácidos graxos

Para a determinação dos ácidos graxos, foi utilizado um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para a separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm.

Como a coluna detecta a quantidade em ésteres, para injeção no cromatógrafo foi realizada a derivatização da amostra, que consistiu na pesagem de 100 mg de óleo em um tubo de ensaio, adição de 3,0 mL de n-hexano e agitação até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida, adicionou-se 4,0 mL de solução 0,5 mol/L de NaOH em metanol, então fechou-se o tubo e aqueceu-se em banho de água com temperatura entre 65 e 70°C, até dissolver os glóbulos de gordura e a solução ficar transparente (3 a 5 min.). Logo após, resfriou-se o tubo sob água corrente o mais rápido possível e adicionou-se à amostra 4 mL de solução saturada de NaCl e agitou-se vigorosamente por 30 segundos, a amostra foi deixada em repouso por aproximadamente 1 a 1,5 horas na geladeira. Após a completa separação das fases, o sobrenadante foi utilizado para injeção no cromatógrafo a gás. A partir dos resultados do perfil de ácidos graxos, foi calculada as massas molares dos óleos de soja e canola, de acordo com a Equação 5.

$$MMM_{\text{óleo}} = 3\sum MM_{\text{ácido graxo}} \cdot P_{\text{ácido graxo}} + 38,05 \quad (5)$$

Sendo que:

$MMM_{\text{óleo}}$ : massa molar média do óleo, em g/mol.

$MM_{\text{ácido graxo}}$ : massa molar do ácido graxo, em g/mol.

$P_{\text{ácido graxo}}$ : percentual do ácido graxo no óleo, determinado por cromatografia gasosa.

### 3.3. Produção de biodiesel

O biodiesel foi produzido pela reação de transesterificação, conduzida em balão de três bocas, equipado com um agitador mecânico e um termômetro, imerso em um banho termostático, como mostra a Figura 4.



**Figura 4:** Módulo experimental para produção de biodiesel.

Utilizou-se os resultados obtidos do planejamento experimental de produção de biodiesel, utilizando óleos com acidez mais elevada, conforme apresentado por GOMES *et al.*, (2013), mostrados na Tabela 4, que determinam a razão molar óleo:álcool, a temperatura, o tempo de agitação e a rotação que proporcionam os maiores rendimentos em ésteres etílicos.

**Tabela 4:** Condições utilizadas para produção de biodiesel.

Condições experimentais	
Temperatura	30°C
Razão molar (óleo:álcool)	(1:7,5)
Tempo	1 h
Rotação	≈ 350 rpm

Para cada reação, foram colocados 1000 g de óleo no balão, que permaneceu sob agitação até que se atingisse a temperatura desejada de 30°C. Foram previamente misturados 10 g de hidróxido de sódio e 290 g do etanol até completa dissolução do catalisador e, então, adicionados ao reator, onde a mistura permaneceu sob agitação em torno de 350 rpm por uma hora. Logo após a produção do biodiesel, foi verificado a conversão da reação por meio da análise em cromatografia gasosa.

Após o termino da reação, 150 mL da mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura em torno de 65°C, para a



recuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso para a separação das fases. Após a decantação e separação, a fase inferior, contendo os ésteres etílicos, foi lavada com água a 90°C, para a retirada de resíduos indesejados. Foram realizadas três lavagens, utilizando 50 g de água em cada uma. Após decantar novamente, a amostra foi levada ao evaporador rotativo a 80°C, sob vácuo, para eliminar a umidade e, finalmente, poder ser realizada a quantificação dos ésteres etílicos do biodiesel produzido.

### 3.3.1. *Quantificação dos ésteres etílicos*

A quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi realizada por cromatografia a gás em cromatógrafo da marca Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm. Antes da injeção, a amostra foi preparada pesando-se 20 mg de biodiesel em balão de 10 mL, em seguida completando esse balão com iso-octano e agitando vigorosamente por 30 segundos em agitador. Em um vial, adicionou-se 0,4 mL de padrão interno dissolvido em iso-octano (1,003797 mg/mL). Retirou-se 1 mL da amostra contida nos balões de 10 mL e adicionou-se ao vial com o padrão interno.

## 3.4. Purificação do biodiesel

### 3.4.1. *Planejamento experimental de centrifugação*

Utilizou-se um planejamento DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) com 2 variáveis (tempo e rotação) com 4 repetições no ponto central. O erro experimental foi obtido por meio da média e desvio padrão dos pontos centrais. As Tabelas 5 e 6 mostram a descrição do planejamento.

**Tabela 5:** Valores utilizados no DCCR para a centrifugação.

Variável	-1,414	-1	0	+1	+1,4142
Rotação (rpm)	1000	1879	4000	6121	7000
Tempo (min)	1	5	16	26	30

A execução do planejamento consiste em realizar ensaios e registrar as respostas observadas (o grau de separação, neste caso) em todas as combinações consideradas. A listagem dessas combinações, que é chamada matriz de delineamento é apresentada na

Tabela 6. O teor de glicerol contido na fase superior (biodiesel) foi selecionado como a variável de resposta.

**Tabela 6:** Matriz experimental do delineamento.

Experimentos	$X_R$	$X_t$	Rotação (rpm)	Tempo (min)
1	-1	-1	2000	5
2	1	-1	6000	5
3	-1	1	2000	26
4	1	1	6000	26
5	0	0	4000	16
6	0	0	4000	16
7	0	0	4000	16
8	0	0	4000	16
9	-1,414	0	1000	16
10	1,414	0	7000	16
11	0	-1,414	4000	1
12	0	1,414	4000	30

Os termos  $X_R$  e  $X_t$  são as variáveis codificadas, que representam a rotação e o tempo de centrifugação, respectivamente.

O programa Statistica 8 foi utilizado para a construção das superfícies de resposta. O modelo matemático determinado foi considerado satisfatório quando sua análise de variância apresentou um nível elevado de significância, com os valores de F dentro do nível de significância de 95% e os p-valores menores do que 5%. Após cada centrifugação e consequente separação das fases, foi retirada uma alíquota da fase superior (rica em biodiesel), na qual foi avaliado o grau de separação obtido, medindo-se os teores de glicerol remanescentes nessa fase. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar a rotação e o tempo que proporcionam a melhor separação de fases biodiesel/glicerol.

Como os resultados do teor de glicerol são valores muito pequenos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) pode ser um valor baixo, indicando que o modelo fornece uma baixa estimativa da resposta na região estudada. Contudo, não significa que sejam resultados a serem desconsiderados.

### 3.4.2. Centrifugação

Os experimentos foram realizados em uma centrífuga de laboratório (como mostra a Figura 5) da marca Fanem – Excelsa Baby II modelo 206-R, com capacidade de rotação de 1000 a 7000 rpm e tempo de residência de 1 a 69 minutos.



**Figura 5:** Rotor e recipientes para amostras da centrífuga Excelsa Baby II 206-R.

Nos experimentos, foram avaliados os parâmetros técnico-operacionais da centrífuga (rotação e tempo de residência), a fim de se obter as condições mais favoráveis para a separação das fases biodiesel/glicerol.

Primeiramente, buscando a eliminação da etapa de retirada do etanol, foi realizada a produção de biodiesel e, logo em seguida, a centrifugação; porém, os resultados mostraram que não houve separação das fases glicerol e biodiesel em nenhuma rotação e tempo. Isso pode ser explicado pelo fato do etanol ser um cossolvente (dissolve tanto polar, quanto apolar), fazendo com que o glicerol fique dissolvido no biodiesel.

Por este motivo, buscando-se uma metodologia alternativa que proporcionasse a separação das fases na centrifugação, adicionou-se diferentes concentrações de água, água acidificada e solução de NaCl saturado no biodiesel, realizando uma mistura manual.

*Centrifugação com adição de água:* A água foi adicionada ao biodiesel nas proporções de 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 90 %, seguindo as misturas resultantes para a centrifugação.

*Centrifugação com adição de água acidificada a 0,5% (v/v) de HCl:* A solução aquosa de ácido clorídrico foi adicionada ao biodiesel nas proporções de 5, 25, 50, 75 e 90 %, sendo as misturas resultantes levadas para a centrifugação.

*Centrifugação com adição de água acidificada a 1% (v/v) de HCl:* A solução aquosa de ácido clorídrico foi adicionada ao biodiesel nas proporções de 5, 25, 50, 75 e 90 %, sendo as misturas resultantes levadas para a centrifugação.

*Centrifugação com adição de água acidificada a 2% (v/v) de HCl:* A solução aquosa de ácido clorídrico foi adicionada ao biodiesel nas proporções de 5, 25, 50, 75 e 90 %, seguindo as misturas resultantes para a centrifugação.

*Centrifugação com adição de solução de NaCl saturado:* Adicionou-se ao biodiesel solução de NaCl saturado nas proporções de 5, 25, 50, 75 e 90 %, sendo as misturas resultantes levadas para a centrifugação.

Para avaliação do processo de purificação, foram utilizados os seguintes parâmetros: mínima proporção de solução adicionada, menor rotação e menor tempo de centrifugação. Para avaliação da separação das fases, foi analisado o teor de glicerol na fase rica em ésteres.

### **3.4.3. Análise da eficiência da centrifugação**

A eficiência da centrifugação na separação das fases (biodiesel e glicerol) é feita pela análise do teor de glicerol livre, realizada por método titulométrico (metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS (Ca 14-56)), que consiste na pesagem de aproximadamente 3 g de uma amostra do biodiesel. Essa massa é colocada em um funil de separação, adicionados 20 mL de água destilada e 0,5 mL de solução  $H_2SO_4$  (1:4). A mistura é agitada e deixada em repouso até que ocorra a formação de duas fases. A fase mais densa (mais clara) é retirada e colocada num erlenmeyer de 150 mL, ao qual serão adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, são adicionados 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra é, então, agitada para homogeneização e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se torne um pouco mais clara. Após a adição de gotas de solução de amido, a titulação prossegue até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se torna incolor. Todo o procedimento acima deverá ser realizado, também, para uma amostra em branco. O percentual mássico de glicerol é calculado de acordo com a Equação 6.

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 C (V_b - V_a)}{m} 100 \quad (6)$$

Sendo que C é a concentração exata da solução de arsenito de sódio (g/mL),  $V_b$  é o volume gasto na titulação da amostra em branco (mL),  $V_a$  é o volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL) e m é a massa total da amostra de biodiesel (g) (GOMES, 2012).

### 3.5. Caracterização do biodiesel produzido

A fase rica em ésteres etílicos (biodiesel), das amostras com adição de 10% de água e com centrifugação de 2000 rpm e 5 minutos, foram caracterizadas em termos de massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, índice de acidez, teor de ésteres, teor de glicerol livre e teor de etanol.

Os procedimentos de análise já foram descritos anteriormente, com exceção do teor de etanol que está descrito a seguir e do teor de ésteres e viscosidade cinemática que apresentam análises com algumas diferenças.

#### 3.5.1. Viscosidade cinemática

A viscosidade foi determinada utilizando-se um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-18 e velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm.

#### 3.5.2. Teor de ésteres

A quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi realizada por cromatografia a gás, utilizando um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm. Antes da injeção, a amostra foi preparada pesando-se 20 mg de biodiesel em balão de 10 mL, em seguida completando esse balão com iso-octano e agitando vigorosamente por 30 segundos em agitador. Em um vial, adicionou-se 0,4 mL de padrão interno dissolvido em iso-octano (1,003797 mg/mL). Retirou-se 1 mL da amostra contida nos balões de 10 mL e adicionou-se ao vial com o padrão interno.

### **3.5.3. *Teor de etanol***

Para a estimativa do teor de etanol, 50 mL de amostra de biodiesel foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 760 mmHg e temperatura de 70°C por 15 minutos. A diferença de massa inicial e final da amostra determinou a quantidade de etanol contido no biodiesel.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Caracterização dos óleos vegetais

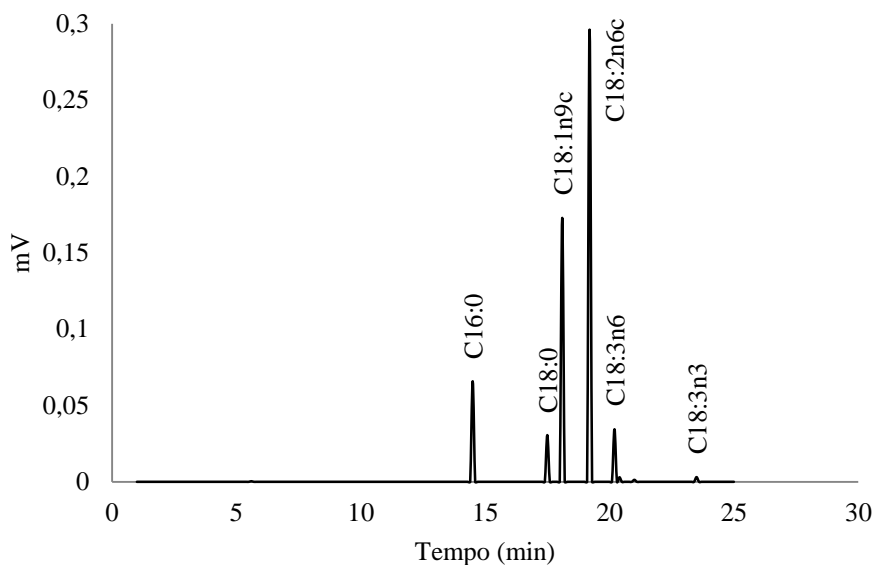
Foi realizada a caracterização físico-química dos óleos de soja e canola para verificar se os mesmos estão de acordo com a literatura, visto que não existe uma legislação específica de caracterização do óleo, para posterior produção de biodiesel.

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados da análise da composição em ácidos graxos do óleo de soja degomado, cujos valores estão de acordo com a literatura (GOMES, 2012; STELUTI, 2007; ANVISA, 2013; RINALDI *et al.*, 2007).

**Tabela 7:** Composição de ácidos graxos do óleo de soja degomado.

Ácidos graxos	% mássica
Ácido Palmítico (C16:0)	11,3
Ácido Esteárico (C18:0)	5,3
Ácido Oleico (C18:1n9c)	28,8
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	48,3
Ácido $\gamma$ -Linoleico (C18:3n6)	6,1
Ácido Linolênico (C18:3n3)	0,2

Na Figura 6 está apresentado o cromatograma do óleo de soja degomado demonstrando os picos dos ácidos graxos presentes no óleo.



**Figura 6:** Perfil cromatográfico do óleo de soja degomado.

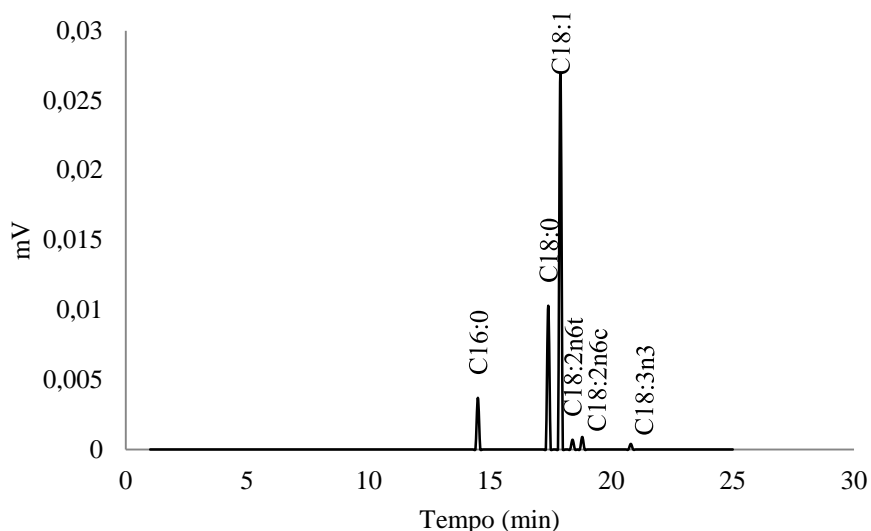
Por meio da Tabela 7 e Figura 6 percebe-se uma maior quantidade dos ácidos graxos oleico e linoleico, que são insaturados, demonstrando que o óleo proporcionará uma melhor fluidez ao biocombustível.

Na Tabela 8 e Figura 7, estão apresentadas a composição em ácidos graxos e o cromatograma do óleo de canola bruto.

**Tabela 8:** Composição de ácidos graxos do óleo de canola bruto.

Ácidos graxos	% mássica
Ácido Palmítico (C16:0)	9,1
Ácido Esteárico (C18:0)	31,6
Ácido Oleico (C18:1n9c)	44,7
Ácido Linolaidico (C18:2n6t)	5,9
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	8,4
Ácido Linolênico (C18:3n3)	0,3





**Figura 7:** Perfil cromatográfico do óleo de canola bruto.

Os resultados para a composição química em ácidos graxos do óleo de canola foram concordantes com os dados da literatura para a composição média do óleo (GOMES, 2012; ALBUQUERQUE, 2006; ANVISA, 2013).

Diferente do óleo de soja, o óleo de canola bruto já apresenta uma maior quantidade dos ácidos graxos oleico e esteárico, sendo este último um ácido graxo saturado, demonstrando que o óleo proporcionará uma menor fluidez ao biocombustível quando comparado com o óleo de soja degomado.

Na Tabela 9, encontra-se o resultado da massa molar média do óleo de soja degomado e do óleo de canola bruto.

**Tabela 9:** Massas molares dos óleos de soja e canola.

<b>Óleo vegetal</b>	<b>Massa molar média do óleo (g/mol)</b>
Soja degomado	873,3
Canola bruto	858,4

Os resultados de massa molar média estão de acordo com Gomes (2013). Por meio desses resultados, foi calculada a quantidade de óleo e etanol para as reações de transesterificação, para a razão molar utilizada.

Na Tabela 10, são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos óleos vegetais.

**Tabela 10:** Características físico-químicas dos óleos vegetais estudados.

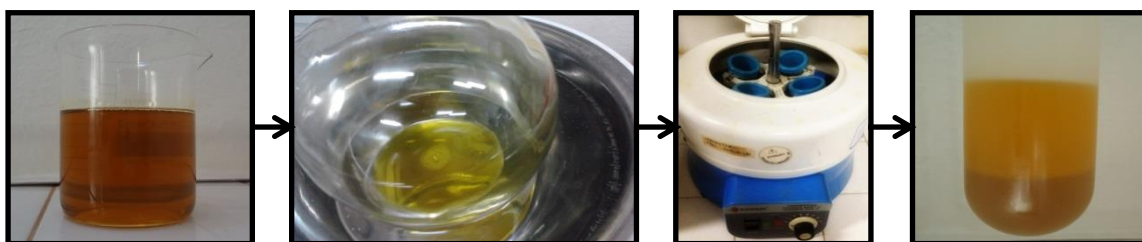
Análises experimentais	Soja degomado	Canola bruto
Índice de Acidez (KOH/kg amostra)	2,22	4,75
Acidez (%)	1,12	2,39
Umidade (%)	0,24	0,17
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	922,19	916,48
Viscosidade a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	31,23	33,97
Índice de Saponificação	156,47	188,88

A partir dos resultados da Tabela 10, é possível analisar as condições dos óleos vegetais. Um destaque para o resultado de maior acidez para o óleo de canola bruto, que pode ser explicado por ser um óleo sem pré-tratamento. Estes resultados estão de acordo com os valores encontrados na literatura (GOMES, 2012; ANVISA, 2013). Deste modo, os óleos de soja degomado e canola bruto podem ser utilizados para a produção de biodiesel.

## 4.2. Centrifugação do biodiesel de óleo de soja

### 4.2.1. Centrifugação sem etanol:

No método convencional de produção do biodiesel, o etanol é retirado antes da purificação do biodiesel, pois assim, a separação das fases se torna mais fácil. Realizando desta maneira, ou seja, retirando o etanol antes da purificação, a separação das fases na centrifugação é rápida, como mostra a Figura 8. Entretanto, busca-se a eliminação desta etapa de retirada do etanol, proporcionando assim uma diminuição na quantidade de energia utilizada e no tempo de produção do biodiesel.

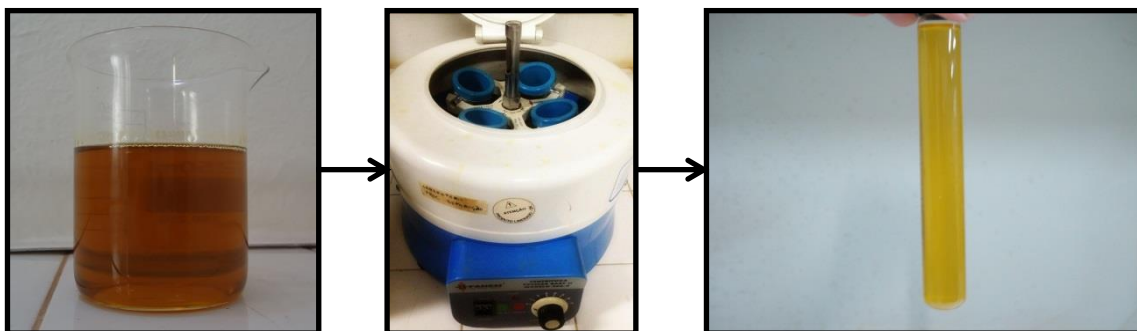


**Figura 8:** Sequência da purificação do biodiesel para centrifugação sem etanol.

### 4.2.2. Centrifugação com etanol:

Nesta etapa, o processo de centrifugação sem retirada do etanol não promoveu a separação das fases glicerol e biodiesel em nenhuma das condições operacionais estudadas (rotação e tempo), como mostra a Figura 9. Isso pode ser explicado pelo fato do etanol ser

um cossolvente (dissolve tanto polar, quanto apolar), fazendo com que o glicerol fique dissolvido no biodiesel. Steluti (2007) estudando a purificação de biodiesel por centrifugação de amostras “sintéticas” de uma mistura de biodiesel, glicerol e etanol, encontrou resultados diferentes. Como no trabalho atual estuda-se a amostra “real” da produção de biodiesel e não a sintética, isso pode ser explicado devido à presença de outros componentes nesta amostra “real”, não estarem deixando a separação de fases ocorrer.



**Figura 9:** Sequência da purificação do biodiesel para centrifugação com etanol.

Como a separação de fases não foi eficiente, nos experimentos seguintes foi utilizada adição de diferentes proporções de água, água acidificada e solução de cloreto de sódio saturado ao biodiesel.

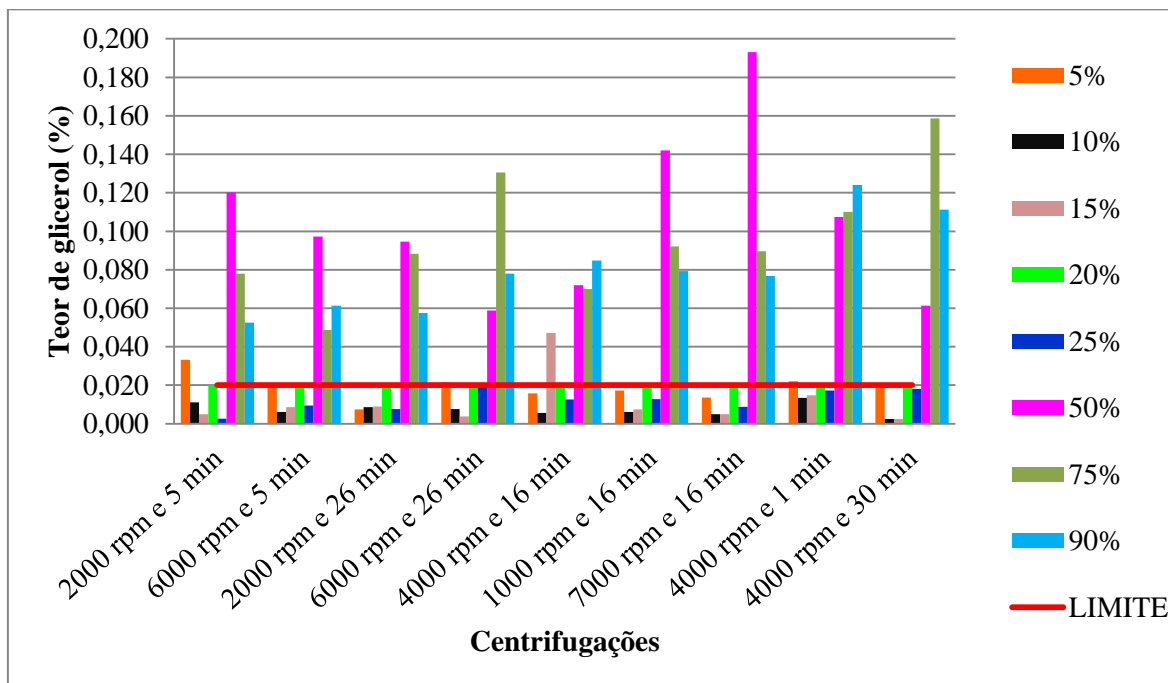
#### **4.2.3. Centrifugação com etanol e adição de água**

Na Tabela 11, estão apresentados os resultados do teor de glicerol contido no biodiesel após as centrifugações com adição de 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 90 % de água ao biodiesel. Para cada uma dessas proporções, foi aplicado o planejamento experimental de centrifugação.

**Tabela 11:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e proporções de adição de água.

Centrifugação		Proporção de água							
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{10\%}$	$Y_{15\%}$	$Y_{20\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{50\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{90\%}$
2000	5	0,033	0,011	0,005	0,014	0,003	0,120	0,078	0,052
6000	5	0,021	0,006	0,009	0,006	0,009	0,097	0,049	0,061
2000	26	0,007	0,009	0,009	0,001	0,008	0,095	0,088	0,058
6000	26	0,021	0,008	0,004	0,005	0,021	0,059	0,130	0,078
4000	16	0,016	0,010	0,002	0,009	0,015	0,077	0,051	0,075
4000	16	0,015	0,005	0,014	0,010	0,008	0,079	0,074	0,090
4000	16	0,005	0,001	0,009	0,009	0,016	0,042	0,056	0,096
4000	16	0,027	0,006	0,164	0,002	0,012	0,090	0,098	0,078
1000	16	0,017	0,006	0,007	0,007	0,013	0,142	0,092	0,079
7000	16	0,014	0,005	0,005	0,005	0,009	0,193	0,090	0,077
4000	1	0,022	0,013	0,015	0,013	0,017	0,107	0,110	0,124
4000	30	0,019	0,003	0,003	0,003	0,018	0,061	0,159	0,111

Percebe-se que os melhores resultados do teor de glicerol estão nas proporções de 5 a 25 %. Na Figura 10, estão os resultados do teor de glicerol do biodiesel purificado, com adição de diferentes proporções de água e centrifugado em diferentes rotações e tempos.



**Figura 10:** Resultados da centrifugação do biodiesel de soja com adição de água.

Na Figura 10, está apresentado todo o comportamento da separação de fases biodiesel/glicerol com a variação da proporção de água adicionada, da rotação e do tempo de centrifugação.

Observa-se que a adição de 5% de água ao biodiesel proporciona valores de teor de glicerol dentro da especificação da ANP para as centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm por 16 minutos e 7000 rpm por 16 minutos.

A adição de 10% de água proporciona um bom resultado do teor de glicerol em todas as centrifugações, porém a centrifugação com 2000 rpm e 5 minutos é a mais viável economicamente por ser uma centrifugação com rotação e tempo baixos.

Para as adições de 50, 75 e 90 % de água ao biodiesel, verifica-se que os resultados não foram satisfatórios, demonstrando que o aumento da proporção influencia negativamente nos resultados. Isto pode ser explicado pelo fato de que uma grande quantidade de água adicionada ao biodiesel pode favorecer a reação de hidrólise dos triglicerídeos restantes (reação de saponificação) em presença de base, formando-se sabão.

Os dados do planejamento da melhor adição (10%) foram analisados usando o programa Statistica 8. O modelo foi obtido e está representado pela Equação 9.

$$Y_{10\%} = 0,005683 - 0,000962 X_{R(L)} + 0,000275 X_{R(Q)} - 0,002070 X_{t(L)} + 0,001626 X_{t(Q)} + 0,000990 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (9)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).

Por meio da Equação 9, que descreve o modelo, pode-se perceber que a rotação e o tempo de processamento influenciam negativamente, ou seja, o aumento da rotação e tempo diminuem os resultados do teor de glicerol.

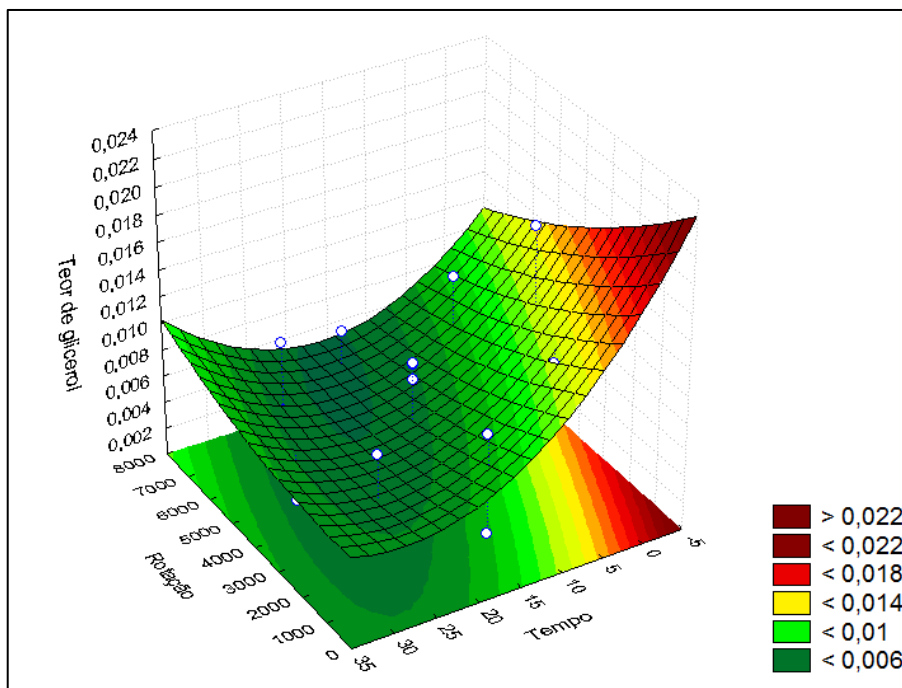
O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,2747, indicando que o modelo fornece uma baixa estimativa da resposta na região estudada, de modo que apenas 27,47% da variação do teor de glicerol pode ser explicado por este modelo. Este valor pequeno de  $R^2$  pode ser explicado devido aos termos rotação e tempo não estarem influenciando tanto nos resultados, e sim, a proporção, como pode ser observado na Figura 10. A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 12.

**Tabela 12:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 10% de água.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
X <sub>R(L)</sub>	0,000016	1	0,000016	0,868	0,364
X <sub>R(Q)</sub>	0,000001	1	0,000001	0,065	0,802
X <sub>t(L)</sub>	0,000067	1	0,000067	3,700	0,070
X <sub>t(Q)</sub>	0,000031	1	0,000031	1,716	0,207
X <sub>R(L)</sub> X <sub>t(L)</sub>	0,000008	1	0,000008	0,434	0,518
Erro	0,000326	18	0,000018		
Total soma de quadrados	0,000449	23			

$F_{0,05;5,18} = 4,58$

De acordo com a tabela, os valores de F calculados foram menores que o valor de F tabelado (4,58), demonstrando que os termos considerados no modelo não são estatisticamente significativos ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira, os p-valores são maiores do que 5%, indicando, também, que os termos lineares não são estatisticamente significativos no modelo. Entretanto, o tempo apresentou um p-valor pequeno (0,07) que pode ser considerado como um termo significativo no modelo, pois em quase todas as centrifugações nos tempos menores que 5 minutos o teor de glicerol esteve acima de 0,02%, como mostra a Figura 11.



**Figura 11:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação, para purificação do biodiesel com adição de 10% de água.

Observa-se, que para a adição de 10% de água ao biodiesel, quase todas as rotações e tempos podem ser utilizados para uma separação das fases na região estudada. É necessário evitar somente tempos menores que 5 minutos.

Segundo Saleh *et al.*, (2010) a adição de água proporciona a formação de uma fase dispersa aquosa, contendo glicerol, catalisador, sais e outras substâncias solúveis em água, distinta da fase rica em ésteres etílicos e óleo não reagido. Ou seja, a presença de água diminui a solubilidade dos ésteres no glicerol, proporcionando a coalescência do glicerol em gotículas maiores, e, assim, a sua decantação é mais rápida.

Saleh *et al.*, (2010) concluíram que a adição de uma concentração mássica de água ao biodiesel maior do que 0,06% proporciona um aumento considerável dos aglomerados de glicerol. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que o tamanho dos aglomerados aumentou de 0,25  $\mu\text{m}$  na concentração de 0,06% para 3,0  $\mu\text{m}$  com a adição de 0,2% de água.

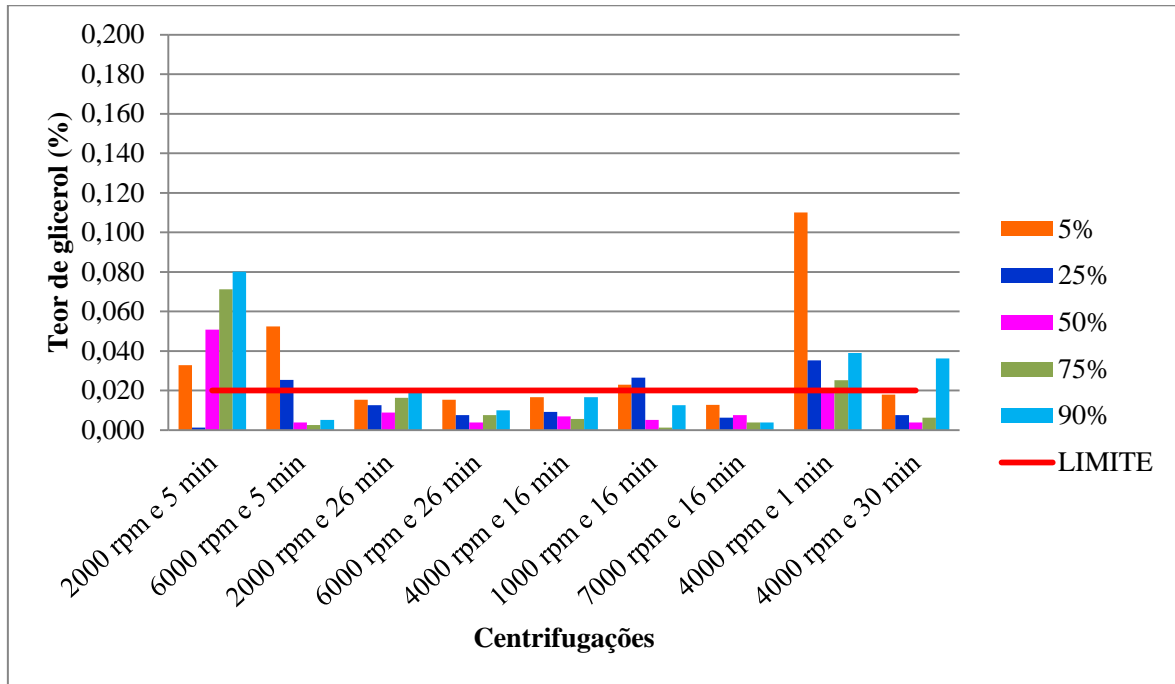
#### 4.2.4. Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 0,5% (v/v) de HCl:

Na Tabela 13, encontram-se os resultados para a centrifugação do biodiesel com adição de concentrações de 5, 25, 50, 75 e 90 % de água acidificada a 0,5% v/v de HCl.

**Tabela 13:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 0,5%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 0,5%				
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{50\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{90\%}$
2000	5	0,033	0,001	0,051	0,071	0,080
6000	5	0,052	0,025	0,004	0,003	0,005
2000	26	0,015	0,013	0,009	0,016	0,020
6000	26	0,015	0,008	0,004	0,008	0,010
4000	16	0,017	0,009	0,007	0,006	0,017
1000	16	0,023	0,026	0,005	0,001	0,013
7000	16	0,013	0,006	0,008	0,004	0,004
4000	1	0,110	0,035	0,019	0,025	0,039
4000	30	0,018	0,008	0,004	0,006	0,036

Por meio da Tabela 13, pode-se perceber que as diferentes concentrações de água acidificada a 0,5% não causaram grande variação no teor de glicerol, e sim, o tempo de centrifugação, como consta na Figura 12.



**Figura 12:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 0,5%.

Analisando todo o comportamento na Figura 12, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm por 16 minutos e 7000 rpm por 16 minutos. Para a adição de 25%, obteve-se resultados satisfatórios para a centrifugação com 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo menores.

Para os tempos menores (1 e 5 minutos) com menor quantidade de água, os resultados não foram tão satisfatórios, apresentando altos teores de glicerol, demonstrando com isso que o tempo de centrifugação influencia diretamente na separação das fases, que pode ser confirmado pela análise estatística.

Os resultados da adição de 5% de água acidificada 0,5% foram analisados usando o programa Statistica 8. Um modelo foi obtido e está representado pela Equação 10.

$$Y_{5\%} = 0,017393 + 0,000631 X_{R(L)} - 0,002071 X_{R(Q)} - 0,023192 X_{t(L)} + 0,020589 X_{t(Q)} - 0,005103 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (10)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).



Este modelo indica que o tempo influencia negativamente, ou seja, o aumento do mesmo diminui o teor de glicerol melhorando assim os resultados, como mostra a Figura 13.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,8296, indicando que o modelo fornece uma boa estimativa da resposta na região estudada, de modo que 82,96% da variação do teor de glicerol pode ser explicado por este modelo.

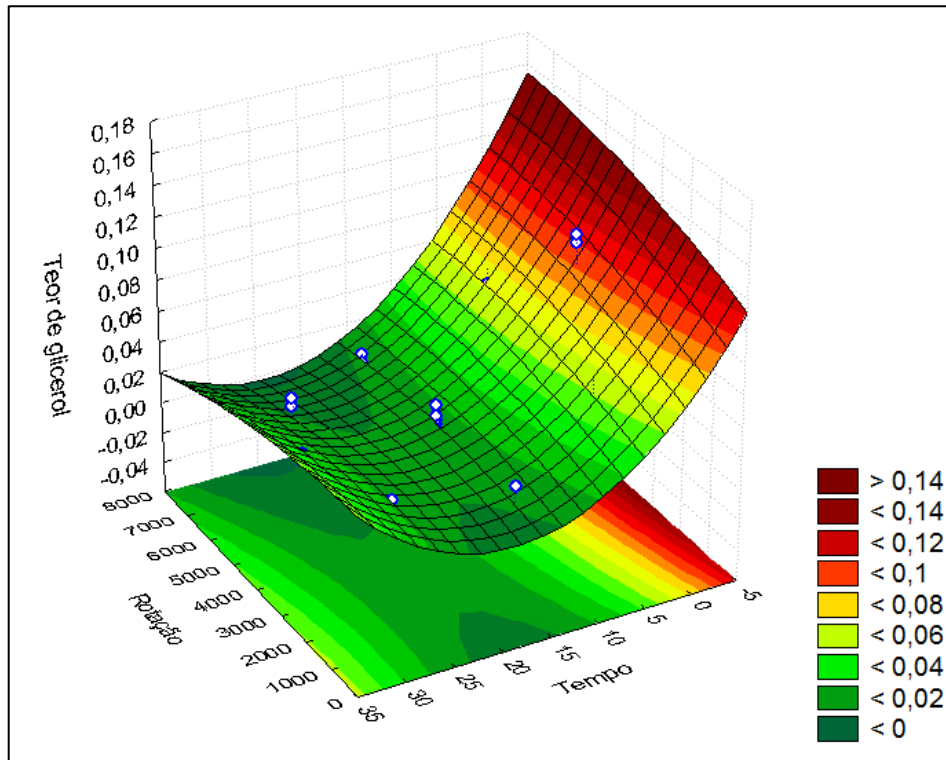
A análise de variância foi realizada para determinar a significância e qualidade do modelo, Tabela 14.

**Tabela 14:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 5% de água acidificada 0,5%.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{R(L)}$	0,000007	1	0,000007	0,041	0,842
$X_{R(Q)}$	0,000066	1	0,000066	0,399	0,535
$X_{t(L)}$	0,008407	1	0,008407	50,644	0,000001
$X_{t(Q)}$	0,004979	1	0,004979	29,993	0,000033
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,000209	1	0,000209	1,257	0,277
Erro	0,002988	18	0,000166		
Total soma de quadrados	0,017532	23		$F_{0,05;5,18} = 4,58$	

Os resultados obtidos com a ANOVA indicam que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F no nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F calculado para o tempo (50,644) foi maior que o valor de F tabelado (4,58), demonstrando que este termo é estatisticamente significativo ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira, o valor de probabilidade de erro (p-valor) é muito baixo (0,000001), também indicando a significância do modelo.

O gráfico de superfície de resposta, obtido a partir deste modelo, é mostrado na Figura 13.



**Figura 13:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 0,5%.

Da Figura 13, pode-se perceber que somente em tempos maiores de centrifugação (10 minutos em diante) é possível ter resultados de teor de glicerol menores que 0,02%, demonstrando mais uma vez a dependência do tempo de centrifugação para se obter bons resultados de purificação do biodiesel por centrifugação com adição de água acidificada 0,5%.

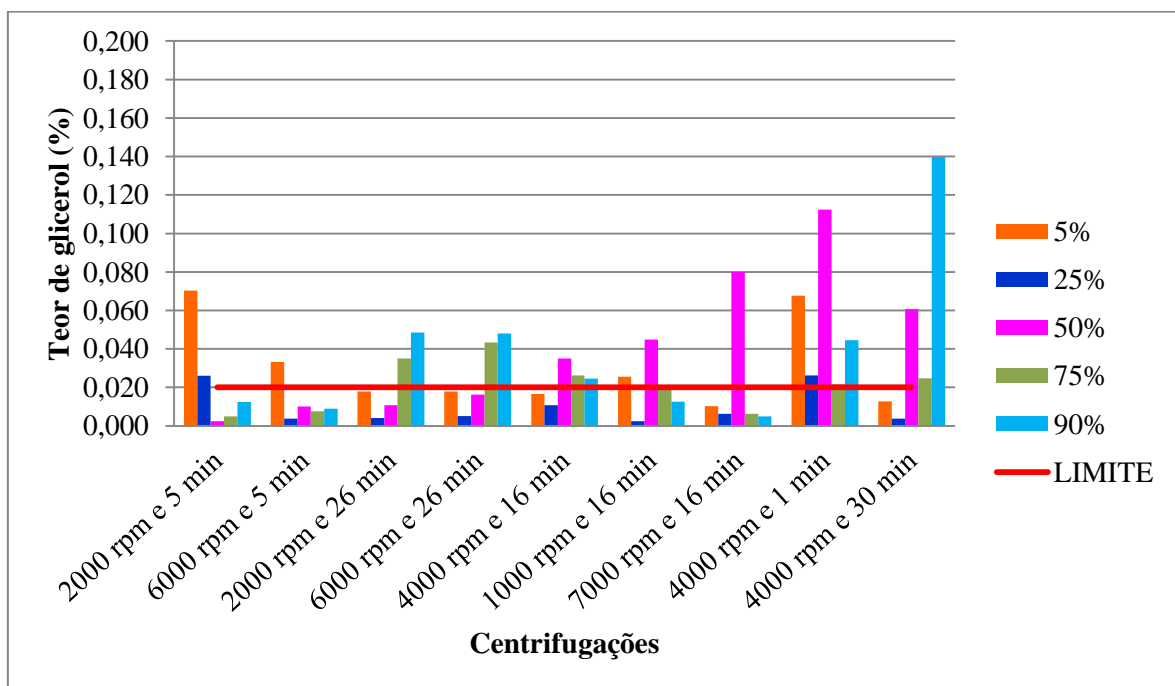
#### 4.2.5. Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 1% (v/v) de HCl:

Na Tabela 15, encontram-se os resultados para a centrifugação do biodiesel com adição de concentrações de 5, 25, 50, 75 e 90 % de água acidificada a 1% v/v de HCl.

**Tabela 15:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 1%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 1%				
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{50\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{90\%}$
2000	5	0,070	0,026	0,002	0,005	0,012
6000	5	0,033	0,004	0,010	0,008	0,009
2000	26	0,018	0,004	0,011	0,035	0,048
6000	26	0,018	0,005	0,016	0,043	0,048
4000	16	0,017	0,011	0,035	0,026	0,025
1000	16	0,026	0,002	0,045	0,019	0,013
7000	16	0,010	0,006	0,080	0,006	0,005
4000	1	0,068	0,026	0,112	0,022	0,044
4000	30	0,013	0,004	0,061	0,025	0,140

Por meio da Tabela 15, percebe-se uma grande variação no teor de glicerol, que pode ser mais bem analisado na Figura 14.



**Figura 14:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 1%.

Pela Figura 14, pode-se verificar que a adição de 5% de água acidificada apresentou resultados para o teor de glicerol dentro da especificação, para as centrifugações com 6000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm por 16 minutos, 7000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos, demonstrando, com isso, que é necessário uma centrifugação com tempo maior que 16 minutos e rotação maior que 2000 rpm.

Para a adição de 25%, apenas as centrifugações com 2000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm e 1 minuto não atingiram a especificação exigida. Isso mostra a necessidade de uma rotação maior para estes tempos, ou então, tempos maiores de centrifugação para estas rotações.

Para a adição de 50%, obteve-se resultados satisfatórios para a centrifugação com 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos, porém inviável pela alta proporção adicionada de água acidificada.

Os dados do planejamento para a menor adição (5%) foram analisados usando o programa Statistica 8. Um modelo foi obtido e está representado pela Equação 11.

$$Y_{5\%} = 0,017457 - 0,007316 X_{R(L)} + 0,001560 X_{R(Q)} - 0,018369 X_{t(L)} + 0,013278 X_{t(Q)} + 0,009361 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (11)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo  $Y$  é a resposta (teor de glicerol).

Este modelo demonstra que a rotação e o tempo proporcionam diminuição do teor de glicerol, ou seja, o aumento dos mesmos melhora os resultados, atingindo teores de glicerol menores.

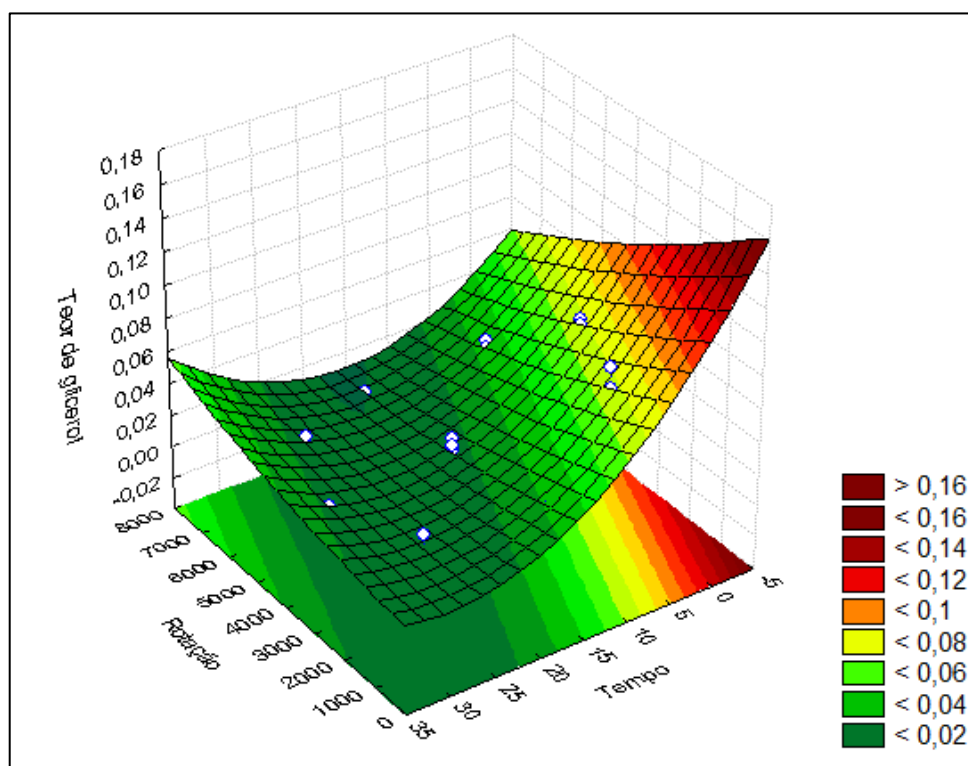
O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,9445, indicando que o modelo fornece uma alta estimativa da resposta na região estudada, de modo que 94,45% da variação do teor de glicerol pode ser explicado por este modelo. A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 16.

**Tabela 16:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 5% de água acidificada 1%.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{R(L)}$	0,000909	1	0,000909	30,617	0,00003
$X_{R(Q)}$	0,000038	1	0,000038	1,266	0,27530
$X_{t(L)}$	0,005274	1	0,005274	177,711	0,0000000001
$X_{t(Q)}$	0,002071	1	0,002071	69,773	0,0000001
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,000702	1	0,000702	23,650	0,0001
Erro	0,000534	18	0,000030		
Total soma de quadrados	0,009633	23		$F_{0,05;5,18} = 4,58$	

Os resultados obtidos com a ANOVA indicam que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F no nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F calculado para o tempo e rotação (30,617 e 177,711) foram maiores que o valor de F tabelado (4,58). Da mesma maneira, o valor de probabilidade de erro (p-valor) é muito baixo (0,00003 e 0,0000000001), também indicando a significância do modelo.

Na Figura 15, apresenta-se a superfície de resposta dos experimentos com adição de 5% de água acidificada a 1% v/v de HCl ao biodiesel, variando com a rotação e tempo de residência da centrifugação.



**Figura 15:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 1%.

Observa-se na Figura 15 que tempos maiores que 20 minutos favorecem a separação das fases, atingindo porcentagens de glicerol menores que 0,02 %.

O resultado desta análise com água acidificada a 1% foi parecido com o resultado a 0,5%. Entretanto, a 0,5%, somente o tempo foi considerado como termo significativo e,

na análise da adição de água acidificada a 1%, o tempo e a rotação são termos significativos.

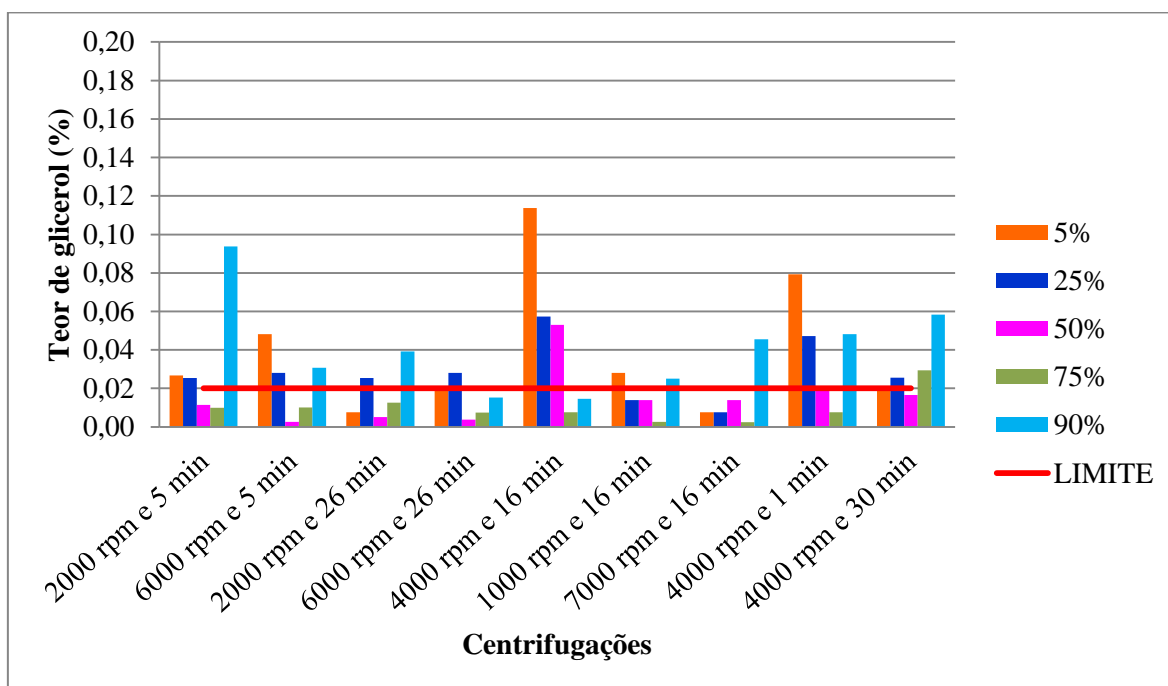
**4.2.6. Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 2% (v/v) de HCl:**

Na Tabela 17, encontram-se os resultados para a centrifugação do biodiesel com adição de concentrações de 5, 25, 50, 75 e 90 % de água acidificada a 2% v/v de HCl.

**Tabela 17:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada 2%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 2%				
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{50\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{90\%}$
2000	5	0,027	0,025	0,011	0,010	0,094
6000	5	0,048	0,028	0,003	0,010	0,031
2000	26	0,008	0,025	0,005	0,013	0,039
6000	26	0,019	0,028	0,004	0,007	0,015
4000	16	0,114	0,057	0,053	0,008	0,015
1000	16	0,028	0,014	0,014	0,003	0,025
7000	16	0,008	0,008	0,014	0,003	0,046
4000	1	0,079	0,047	0,020	0,008	0,048
4000	30	0,019	0,025	0,017	0,029	0,058

Por meio da Tabela 17, percebe-se uma grande variação no teor de glicerol. Na Figura 16, a análise pode ser mais bem verificada.



**Figura 16:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 2%.

Pela Figura 16, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos e 7000 rpm por 16 minutos.

Para a adição de 25%, apenas as centrifugações com 1000 rpm por 16 minutos e 7000 rpm e 16 minutos atingiram a especificação exigida. Percebe-se com isso que a rotação não influencia no resultado.

Para a adição de 50%, somente a centrifugação de 4000 rpm por 16 minutos não obteve resultados satisfatórios, todas as demais tiveram bons resultados. Porém, esta condição é inviável pela alta proporção adicionada de água acidificada.

Os dados do planejamento da menor adição (5%) foram analisados usando o programa Statistica 8. A Equação 12 representa o modelo obtido.

$$Y_{5\%} = 0,114470 + 0,000345 X_{R(L)} - 0,045038 X_{R(Q)} - 0,016731 X_{t(L)} - 0,037719 X_{t(Q)} - 0,002849 X_{R(L)}X_{t(L)} \tag{12}$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).

Este modelo afirma que o tempo influencia negativamente, ou seja, seu aumento apresenta porcentagens menores de glicerol, melhorando os resultados.

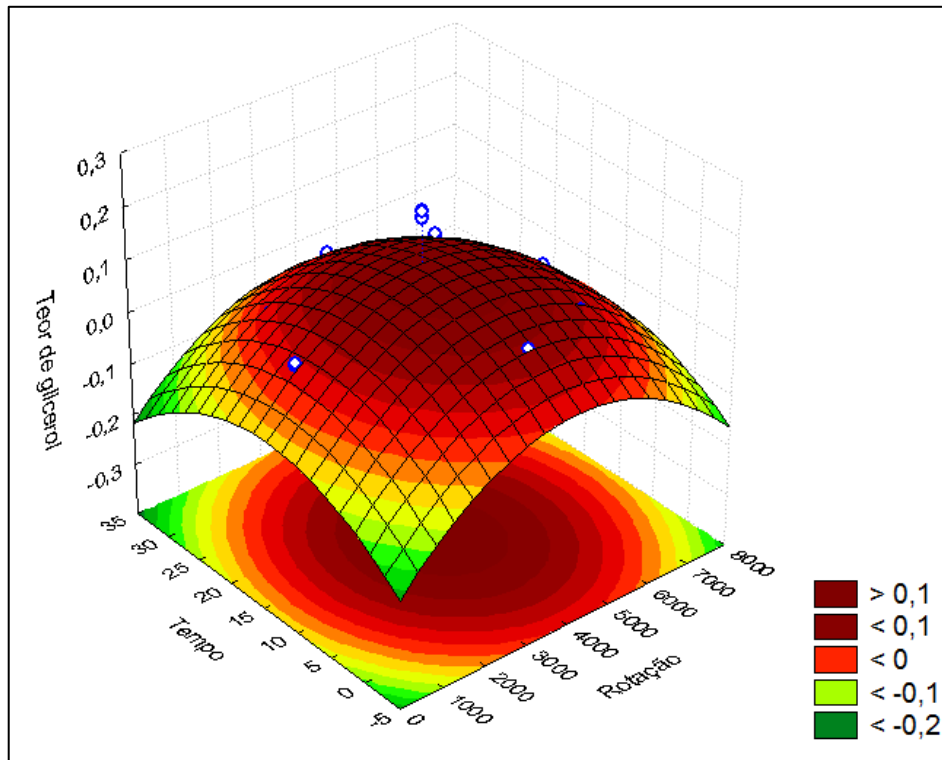
O ajuste do modelo foi avaliado pelo coeficiente de determinação  $R^2$ , cujo valor foi 0,3847, indicando que 38,47% da variabilidade das respostas podem ser explicados pelo modelo. A análise de variância foi realizada para determinar a significância e qualidade do modelo quadrático. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 5% de água acidificada 2%.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{R(L)}$	0,000002	1	0,000002	0,001	0,982
$X_{R(Q)}$	0,031328	1	0,031328	8,012	0,011
$X_{t(L)}$	0,004375	1	0,004375	1,119	0,304
$X_{t(Q)}$	0,016711	1	0,016711	4,273	0,053
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,000065	1	0,000065	0,017	0,899
Erro	0,070386	18	0,003910		
Total soma de quadrados	0,114399	23		$F_{0,05;5,18} = 4,58$	

Segundo o modelo estatístico, somente os termos quadráticos se apresentaram como significativos, diferente dos modelos obtidos para esta análise com adição de água acidificada 0,5 e 1 %.

Na Figura 17, apresenta-se a superfície de resposta dos experimentos com adição de 5% de água acidificada a 2% v/v de HCl ao biodiesel, variando com a rotação e tempo de residência da centrifugação.



**Figura 17:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 5% de água acidificada a 2%.

Da Figura 17, pode-se perceber que é necessário evitar tempos e rotações médias. Por meio deste gráfico, seria possível a utilização de tempos e rotações baixos, sendo viável para a centrifugação.

Das análises com água acidificada a 0,5%, água acidificada a 1% e água acidificada a 2%, a melhor opção é a utilização da água acidificada a 0,5%, pois apresenta bons resultados do teor de glicerol e utiliza a menor quantidade de ácido (HCl), viabilizando assim o processo de purificação.



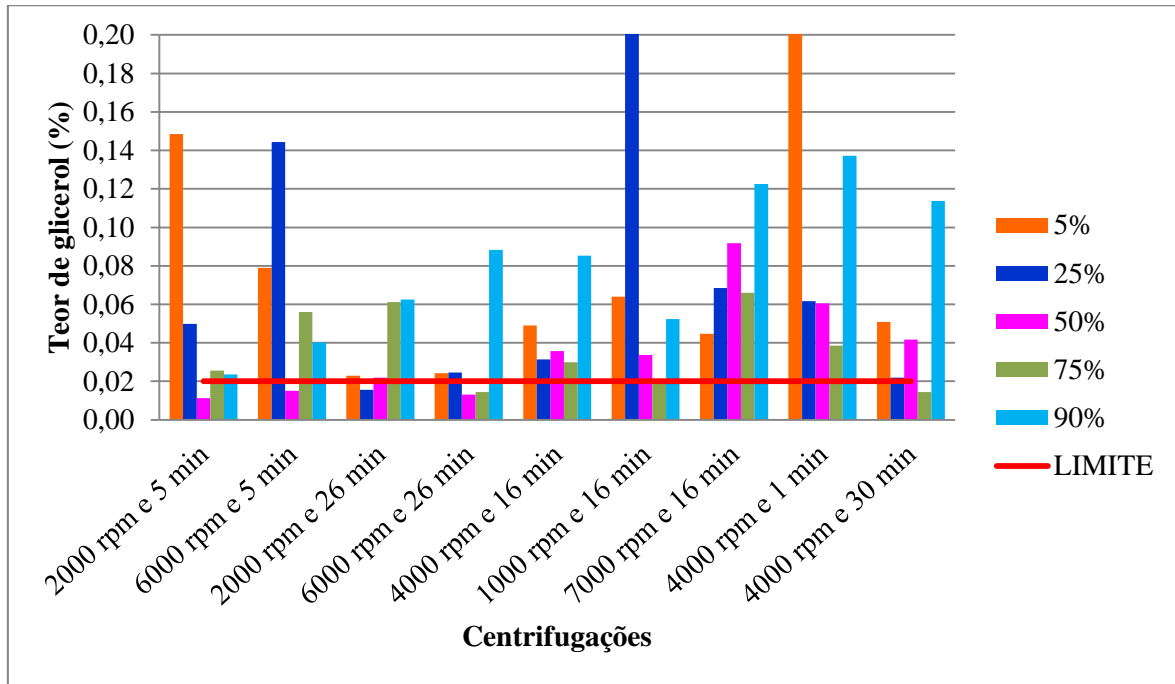
#### 4.2.7. *Centrifugação com etanol e adição de solução de NaCl saturada:*

A Tabela 19 apresenta os dados do teor de glicerol do biodiesel obtido das centrifugações em tempos e rotações diferentes com adição de proporções de solução de NaCl saturado em biodiesel.

**Tabela 19:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e proporções de adição de solução de NaCl saturado.

Centrifugação		Proporção de NaCl saturado				
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{25\%}$	$Y_{50\%}$	$Y_{75\%}$	$Y_{90\%}$
2000	5	0,148	0,050	0,011	0,026	0,024
6000	5	0,079	0,144	0,015	0,056	0,040
2000	26	0,023	0,016	0,022	0,061	0,063
6000	26	0,024	0,025	0,013	0,014	0,088
4000	16	0,049	0,031	0,036	0,030	0,085
1000	16	0,064	0,258	0,034	0,019	0,052
7000	16	0,045	0,068	0,092	0,066	0,123
4000	1	0,248	0,062	0,060	0,039	0,137
4000	30	0,051	0,022	0,042	0,014	0,114

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 19, é possível identificar os melhores resultados de teor de glicerol, mostrando assim as melhores condições (rotação, tempo e proporção) para a centrifugação. Na Figura 18, pode-se analisar em qual proporção, rotação e tempo obtém-se um menor teor de glicerol no biodiesel, demonstrando assim uma centrifugação eficiente.



**Figura 18:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de solução de NaCl saturado.

Na Figura 18, pode-se verificar um bom resultado na adição de 25% para a centrifugação a 2000 rpm por 26 minutos. Na adição de 50%, obteve-se um bom resultado na centrifugação a 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos. Apesar dos melhores resultados estarem nas análises com adição de 50%, uma avaliação geral demonstra que os resultados para adição de NaCl não foram tão satisfatórios, como pode se perceber na Figura 19.

Os dados do planejamento da melhor adição (50%) foram analisados usando o programa Statistica 8. O modelo foi obtido e está representado pela Equação 13.

$$Y_{50\%} = 0,035219 + 0,009744 X_{R(L)} + 0,004051 X_{R(Q)} - 0,001936 X_{t(L)} - 0,003106 X_{t(Q)} - 0,002646 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (13)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).

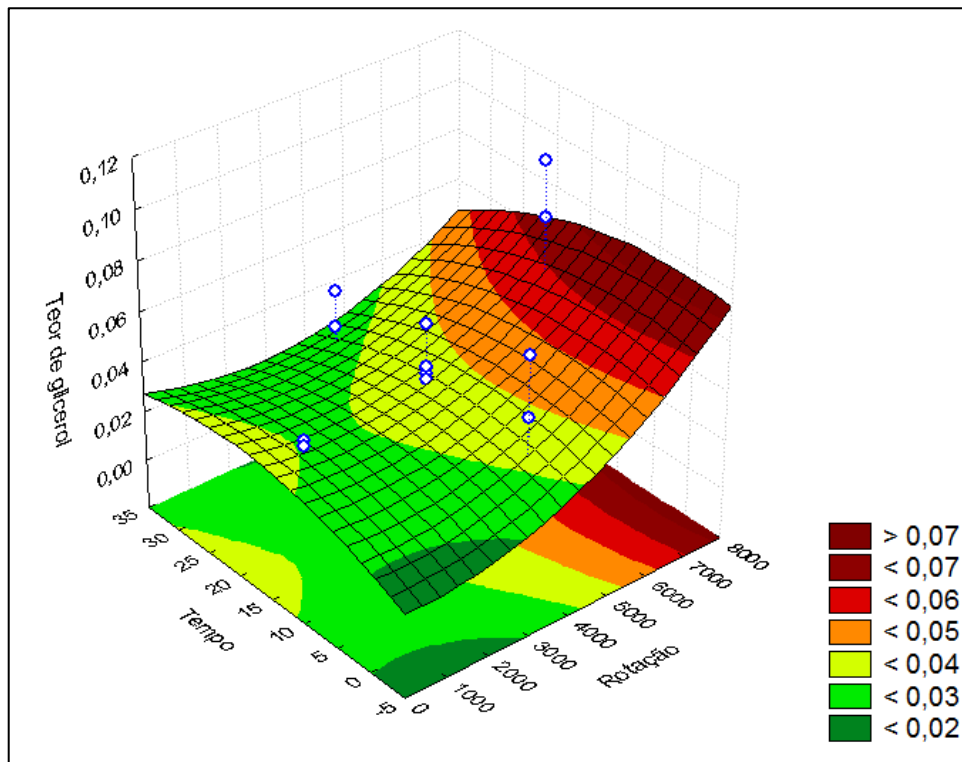
Este modelo indica que o tempo de centrifugação influenciou negativamente. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,16086, indicando que o modelo fornece uma baixa estimativa da resposta na região estudada.

A análise de variância foi realizada para determinar a significância e qualidade do modelo, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 50% de solução de NaCl saturado.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
X <sub>R(L)</sub>	0,001612	1	0,001612	2,570	0,126
X <sub>R(Q)</sub>	0,000253	1	0,000253	0,404	0,533
X <sub>t(L)</sub>	0,000059	1	0,000059	0,093	0,763
X <sub>t(Q)</sub>	0,000113	1	0,000113	0,181	0,676
X <sub>R(L)</sub> X <sub>t(L)</sub>	0,000056	1	0,000056	0,089	0,768
Erro	0,011288	18	0,000627		
Total soma de quadrados	0,013452	23		F <sub>0,05;5,18</sub> = 4,58	

De acordo com a tabela, os valores de F calculados foram menores que o valor de F tabelado (4,58), demonstrando que os termos considerados no modelo não são estatisticamente significativos ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira, os p-valor são maiores do que 5%, indicando, também, que os termos não são estatisticamente significativos no modelo. A partir deste modelo, foi construído o gráfico de superfície de resposta, para que fossem avaliadas as condições em que são obtidas as menores porcentagens de glicerol para a adição de 10% de solução de NaCl saturado ao biodiesel.



**Figura 19:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 50% de solução de NaCl saturado.

Da Figura 19, verifica-se a pequena viabilidade da centrifugação com adição de solução de NaCl saturado, mesmo para a adição de 50%, demonstrando com isso que a utilização do mesmo para a purificação do biodiesel por centrifugação não é viável.

#### 4.2.8. Melhores resultados da centrifugação do biodiesel de óleo de soja

Das análises com água acidificada, a melhor opção é a utilização de 0,5%, pois apresenta bons resultados do teor de glicerol e utiliza a menor quantidade de ácido (HCl), viabilizando assim o processo de purificação. Porém, analisando todos os resultados, a melhor escolha seria a adição de água ao biodiesel, pois é a alternativa mais acessível e econômica que fornece os melhores resultados.

A centrifugação a 2000 rpm por 26 minutos apresentou-se como uma boa condição para o processo de purificação para a adição de 5% das substâncias testadas (água e água acidificada 0,5, 1 e 2 %).

Percebe-se que, para concentrações baixas, são necessários tempos maiores de centrifugação. Assim sendo, é necessário realizar uma análise de custo a fim de verificar o

que seria mais viável: o uso de uma proporção maior, com tempos e rotações menores (2000 rpm e 5 minutos) ou concentrações menores, com rotações e tempos maiores (4000 rpm e 16 minutos).

As concentrações menores mostraram eficiência nos casos estudados, garantindo uma economia no processo de purificação e garantindo o valor do teor de glicerol de acordo com o exigido pela legislação.

Considerando o processo de produção e purificação do biodiesel, temos que, do ponto de vista econômico e ambiental, a proporção de 10% de água, rotação de 2000 rpm e tempo de 5 minutos são as melhores condições encontradas.

### 4.3. Centrifugação do biodiesel de óleo de canola

#### 4.3.1. Centrifugação com etanol e adição de água:

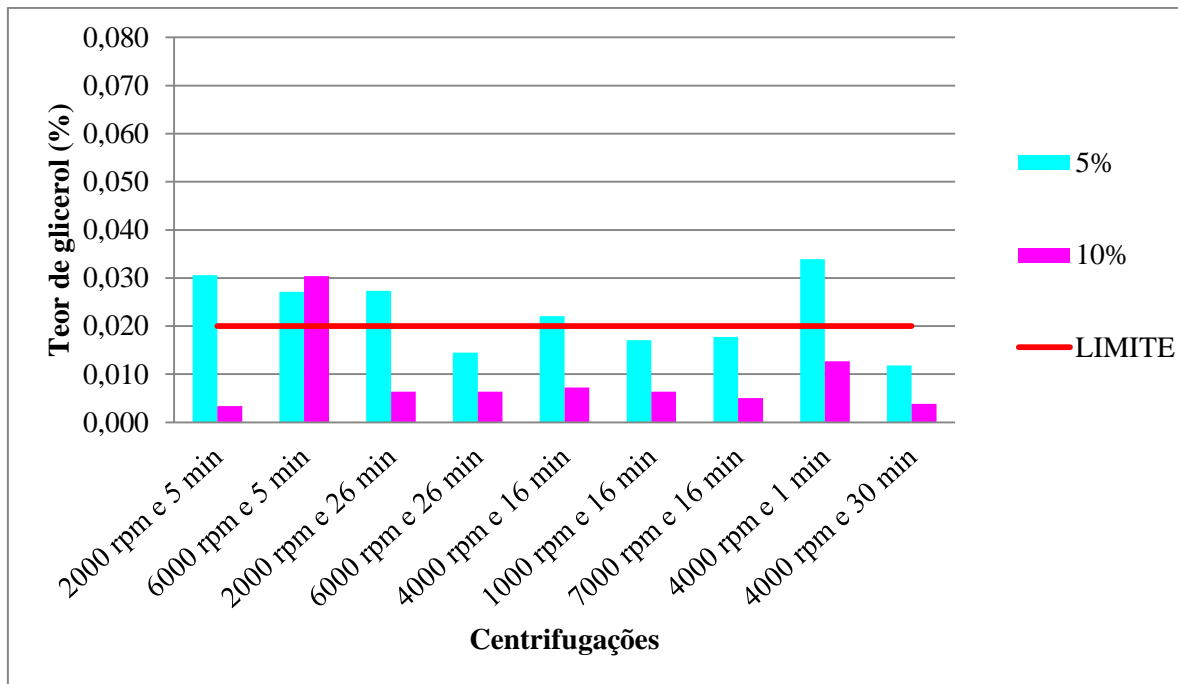
A Tabela 21 apresenta os dados do teor de glicerol do biodiesel obtido a partir de centrifugações em diferentes tempos e rotações com adição de concentrações de 5 e 10 % de água no biodiesel. Foram realizadas somente nessas concentrações, pois as mesmas já apresentaram melhores resultados para o óleo de soja degomado.

**Tabela 21:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água.

Centrifugação		Proporção de água	
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{10\%}$
2000	5	0,031	0,003
6000	5	0,027	0,030
2000	26	0,027	0,006
6000	26	0,014	0,006
4000	16	0,012	0,009
4000	16	0,022	0,009
4000	16	0,032	0,005
4000	16	0,022	0,005
1000	16	0,017	0,006
7000	16	0,018	0,005
4000	1	0,034	0,013
4000	30	0,012	0,004

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 21, é possível identificar que a adição de 10% apresentou melhores resultados de teor de glicerol.

Na Figura 20, pode-se analisar em qual proporção, rotação e tempo obtém-se um menor teor de glicerol no biodiesel, demonstrando assim uma centrifugação eficiente.



**Figura 20:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água.

Pela Figura 20, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 6000 rpm por 26 minutos, 1000 rpm por 16 minutos, 7000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos.

Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente a centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos apresentou um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. Um bom resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos que se torna viável pela rotação e tempo baixos.

Os dados do planejamento com adição de 10% foram analisados usando o programa Statistica 8. O modelo foi obtido e está representado pela Equação 14. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,6723, indicando que 67,23% da variação do teor de glicerol pode ser explicado por este modelo.

$$Y_{10\%} = 0,007505 + 0,003042 X_{R(L)} + 0,000379 X_{R(Q)} - 0,003974 X_{t(L)} + 0,001139 X_{t(Q)} - 0,006289 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (14)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo  $Y$  é a resposta (teor de glicerol).

Este modelo indica que o tempo influencia negativamente, ou seja, o seu aumento diminui os valores do teor de glicerol.

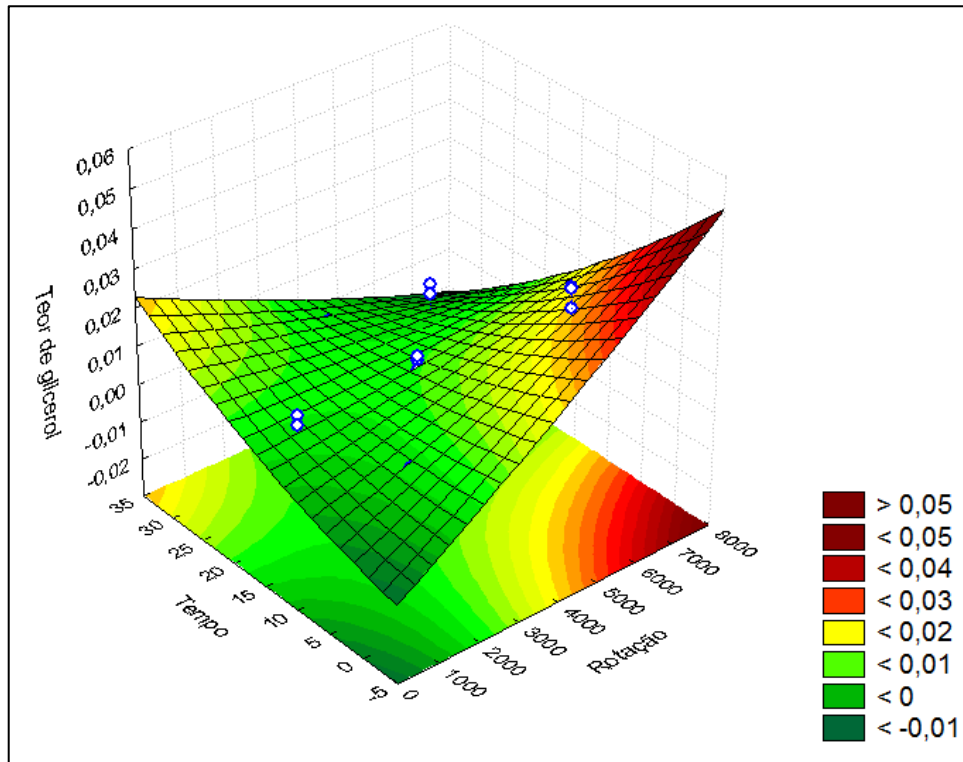
A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 22.

**Tabela 22:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 10% de água.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{R(L)}$	0,000236	1	0,000236	11,63	0,0021
$X_{R(Q)}$	0,000003	1	0,000003	0,14	0,7142
$X_{t(L)}$	0,000370	1	0,000370	18,28	0,0002
$X_{t(Q)}$	0,000019	1	0,000019	0,93	0,3429
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,000475	1	0,000475	23,45	0,0001
Erro	0,000527	26	0,000020		
Total soma de quadrados	0,001608	31		$F_{0,05;5,26} = 4,48$	

De acordo com a tabela, a rotação e o tempo são significativos, pois os valores de F calculados são maiores que o valor de F tabelado (4,48). Da mesma maneira, os p-valores são menores do que 5%, indicando, também, que os termos lineares são estatisticamente significativos no modelo.

A partir deste modelo, foi construído o gráfico de superfície de resposta, para que fossem avaliadas as condições em que são obtidos as menores porcentagens de glicerol para a adição de 10% de água ao biodiesel de canola.



**Figura 21:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água.

Pode-se observar uma ampla utilização de rotação e tempo de centrifugação, sendo necessário evitar somente rotações altas com tempos muito baixos.

Verifica-se que o tempo deve aumentar proporcionalmente com a rotação para se obter bons resultados. Por isso que, na Tabela 22 (Anova), a interação entre rotação e tempo deu significativa.

#### 4.3.2. *Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 0,5% (v/v) de HCl:*

A Tabela 23 apresenta os dados do teor de glicerol do biodiesel obtido das centrifugações em tempos e rotações diferentes com adição de concentrações de 5 e 10 % de água acidificada a 0,5% (v/v) de HCl em biodiesel. Foram realizadas somente nessas concentrações, pois proporcionaram bons resultados para o óleo de soja degomado.

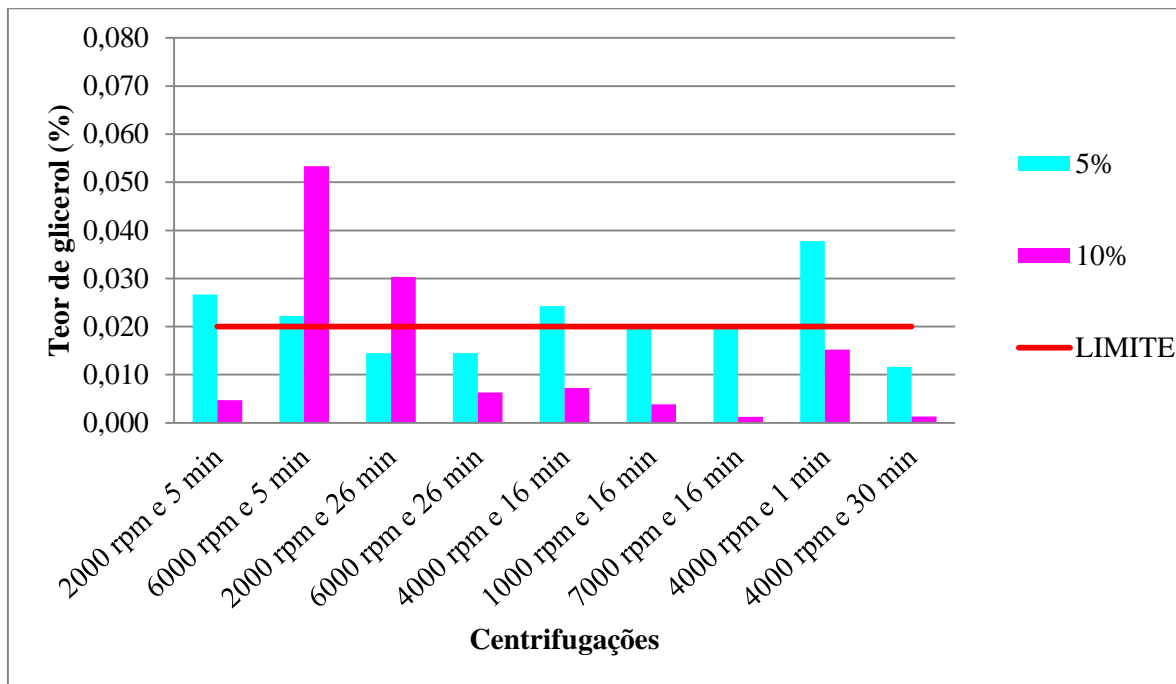


**Tabela 23:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 0,5%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 0,5%	
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{10\%}$
2000	5	0,027	0,005
6000	5	0,022	0,053
2000	26	0,014	0,030
6000	26	0,014	0,006
4000	16	0,020	0,007
4000	16	0,032	0,011
4000	16	0,029	0,003
4000	16	0,016	0,008
1000	16	0,020	0,004
7000	16	0,020	0,001
4000	1	0,038	0,015
4000	30	0,012	0,001

A partir da análise dos dados apresentados, é possível identificar os melhores resultados de teor de glicerol, mostrando assim as melhores condições (rotação, tempo e proporção) para a centrifugação. Pode-se perceber que os resultados para adição de 10% apresentaram-se melhores.

Na Figura 22, pode-se analisar em qual proporção, rotação e tempo obtém-se um menor teor de glicerol no biodiesel, demonstrando assim uma centrifugação eficiente.



**Figura 22:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 0,5%.

Pela Figura 22, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos e 4000 rpm por 30 minutos.

Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente as centrifugações a 6000 rpm por 5 minutos e 2000 rpm por 26 minutos apresentaram um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. Um bom resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos que se torna viável pela rotação e tempo baixos.

Os resultados da adição de 10% de água acidificada 0,5% foram analisados usando o programa Statistica 8. Um modelo com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,6980 foi obtido e está representado pela Equação 15.

$$Y_{10\%} = 0,007834 + 0,003874 X_{R(L)} + 0,002494 X_{R(Q)} - 0,004794 X_{t(L)} + 0,004575 X_{t(Q)} - 0,017810 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (15)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo  $Y$  é a resposta (teor de glicerol).

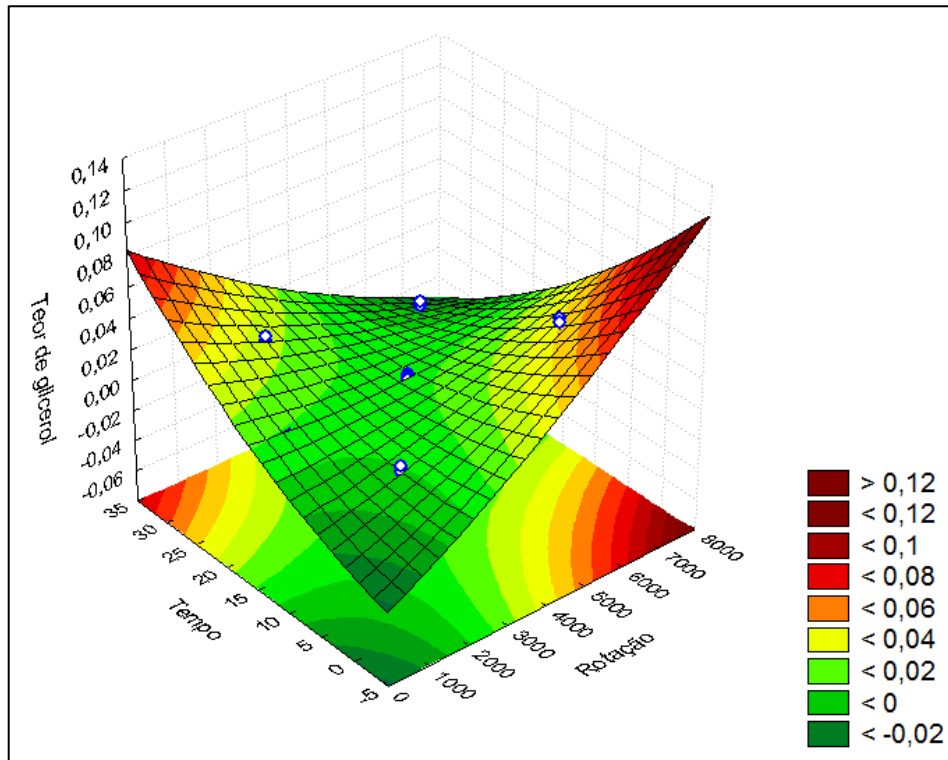
Este modelo indica que o teor de glicerol foi influenciado negativamente pelo tempo, ou seja, tempos pequenos de centrifugação trazem o resultado esperado.

A análise de variância foi realizada para determinar a significância e qualidade do modelo, Tabela 24.

**Tabela 24:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 10% de água acidificada 0,5%.

<b>Efeitos</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
$X_{R(L)}$	0,0003	1	0,0003	3,99	0,056882
$X_{R(Q)}$	0,0001	1	0,0001	1,28	0,267825
$X_{i(L)}$	0,0005	1	0,0005	6,25	0,019302
$X_{i(Q)}$	0,0003	1	0,0003	3,51	0,072620
$X_{R(L)} X_{i(L)}$	0,0038	1	0,0038	44,23	0,000001
Erro	0,0022	25	0,0001		
Total soma de quadrados	0,0071	30		$F_{0,05;5,25} = 4,52$	

Os resultados obtidos com a ANOVA indicam que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F no nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F calculado para o tempo (6,25) foi maior que o valor de F tabelado (4,52), demonstrando que este termo é estatisticamente significativo. Percebe-se também que a interação entre rotação e tempo é significativa, como pode ser visto na Figura 23.



**Figura 23:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 0,5%.

Na Figura 23, encontra-se a superfície de resposta dos experimentos com adição de 10% de água acidificada a 0,5% (v/v) de HCl ao biodiesel variando com a rotação e tempo de residência da centrifugação.

Para a adição de 10% de água, se pode perceber uma ampla utilização de rotação e tempo de centrifugação, sendo necessário evitar rotação alta com tempo muito baixo e rotação baixa com tempo alto, isso explica a significância da interação entre os termos.

#### 4.3.3. Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 1% (v/v):

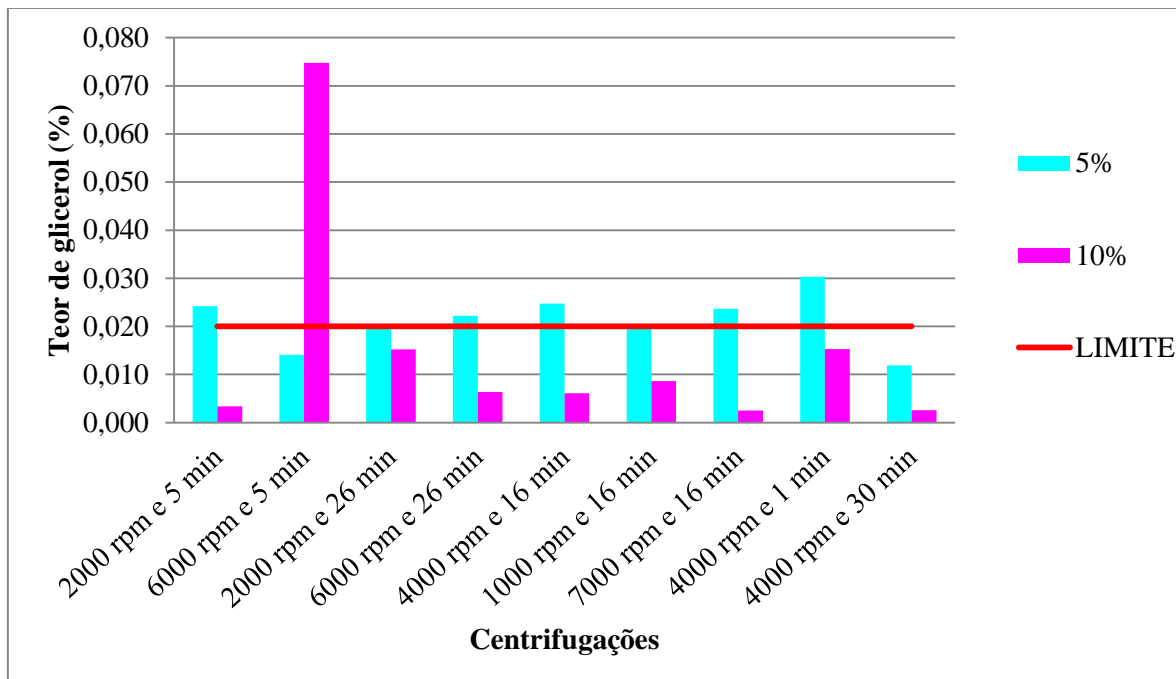
A Tabela 25 apresenta os dados do teor de glicerol do biodiesel obtido das centrifugações em tempos e rotações diferentes com adição de concentrações de 5 e 10 % de água acidificada a 1% (v/v) de HCl em biodiesel. Foram realizadas somente nessas concentrações, pois proporcionaram bons resultados para o óleo de soja degomado.

**Tabela 25:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 1%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 1%	
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{10\%}$
2000	5	0,024	0,003
6000	5	0,014	0,075
2000	26	0,019	0,015
6000	26	0,022	0,006
4000	16	0,009	0,004
4000	16	0,042	0,006
4000	16	0,023	0,006
4000	16	0,025	0,008
1000	16	0,019	0,009
7000	16	0,024	0,003
4000	1	0,030	0,015
4000	30	0,012	0,003

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 25, é possível identificar os melhores resultados de teor de glicerol, mostrando assim as melhores condições (rotação, tempo e proporção) para a centrifugação. Pode-se perceber que os resultados para adição de 10% foram melhores.

Na Figura 24, pode-se analisar em qual proporção, rotação e tempo obtém-se um menor teor de glicerol no biodiesel, demonstrando assim uma centrifugação eficiente.

**Figura 24:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 1%.

Pela Figura 24, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 6000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm por 30 minutos.

Na adição de 10% pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente a centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos apresentou um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. Um bom resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos.

Os dados do planejamento com adição de 10% foram analisados usando o programa Statistica 8. Um modelo foi obtido e está representado pela Equação 16. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,6703, indicando que o modelo fornece uma alta estimativa da resposta na região estudada, de modo que 67,03% da variabilidade do teor de glicerol pode ser explicado por este modelo.

$$Y_{10\%} = 0,007030 + 0,007331 X_{R(L)} + 0,003000 X_{R(Q)} - 0,009865 X_{t(L)} + 0,006379 X_{t(Q)} - 0,020489 X_{R(L)}X_{t(L)} \quad (16)$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).

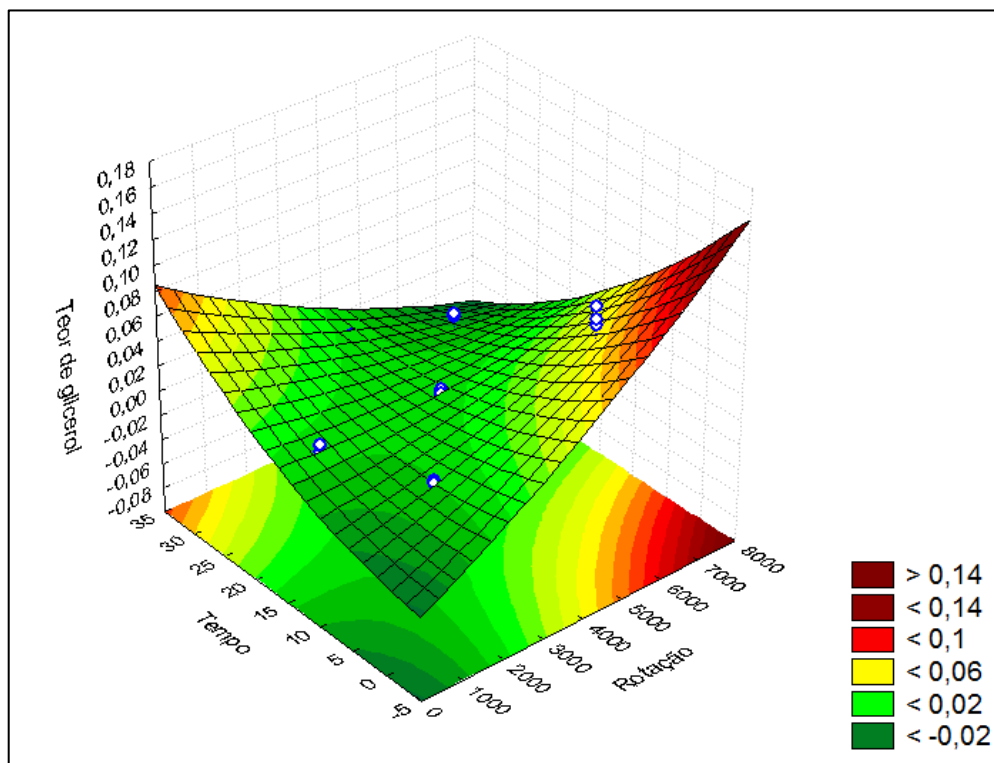
Este modelo demonstra que o tempo e a interação entre os dois termos, influenciam negativamente, ou seja, o aumento dos mesmos melhora os resultados, atingindo teores de glicerol menores. A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 26.

**Tabela 26:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 10% de água acidificada 1%.

Efeitos	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F <sub>calc</sub>	p-valor
$X_{R(L)}$	0,0014	1	0,0014	7,88	0,00935
$X_{R(Q)}$	0,0002	1	0,0002	1,00	0,32571
$X_{t(L)}$	0,0023	1	0,0023	13,13	0,00124
$X_{t(Q)}$	0,0006	1	0,0006	3,41	0,07606
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,0050	1	0,0050	29,03	0,00001
Erro	0,0045	26	0,0002		
Total soma de quadrados	0,0137	31		$F_{0,05;5,26} = 4,48$	

Os resultados obtidos com a ANOVA indicam que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F no nível de 95% de confiança, uma vez que os valores de F calculados para a rotação e o tempo (7,88 e 13,13) foram maiores que o valor de F tabelado (4,48). Da mesma maneira, os valores de probabilidade de erro (p-valor) foram muito baixos (0,00935 e 0,00124), também indicando a significância do modelo.

Na Figura 25, encontra-se a superfície de resposta dos experimentos com adição de 10% de água acidificada a 1% (v/v) de HCl ao biodiesel variando com a rotação e tempo de residência da centrifugação.



**Figura 25:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 1%.

Uma ampla faixa de rotação e tempo de centrifugação pode ser utilizada, sendo necessário evitar rotação alta com tempo muito baixo e rotação baixa com tempo alto, isso explica a interação entre os termos ser significância.

O resultado desta análise com água acidificada a 1% foi parecida com o resultado a 0,5%. Entretanto, a 0,5%, somente o tempo foi considerado como termo significativo, e, na análise da adição de água acidificada 1%, o tempo e a rotação são termos significativos.

#### 4.3.4. *Centrifugação com etanol e adição de água acidificada a 2% (v/v):*

A Tabela 27 apresenta os dados do teor de glicerol do biodiesel obtido das centrifugações em tempos e rotações diferentes com adição de concentrações de 5 e 10 % de água acidificada a 2% (v/v) de HCl em biodiesel.

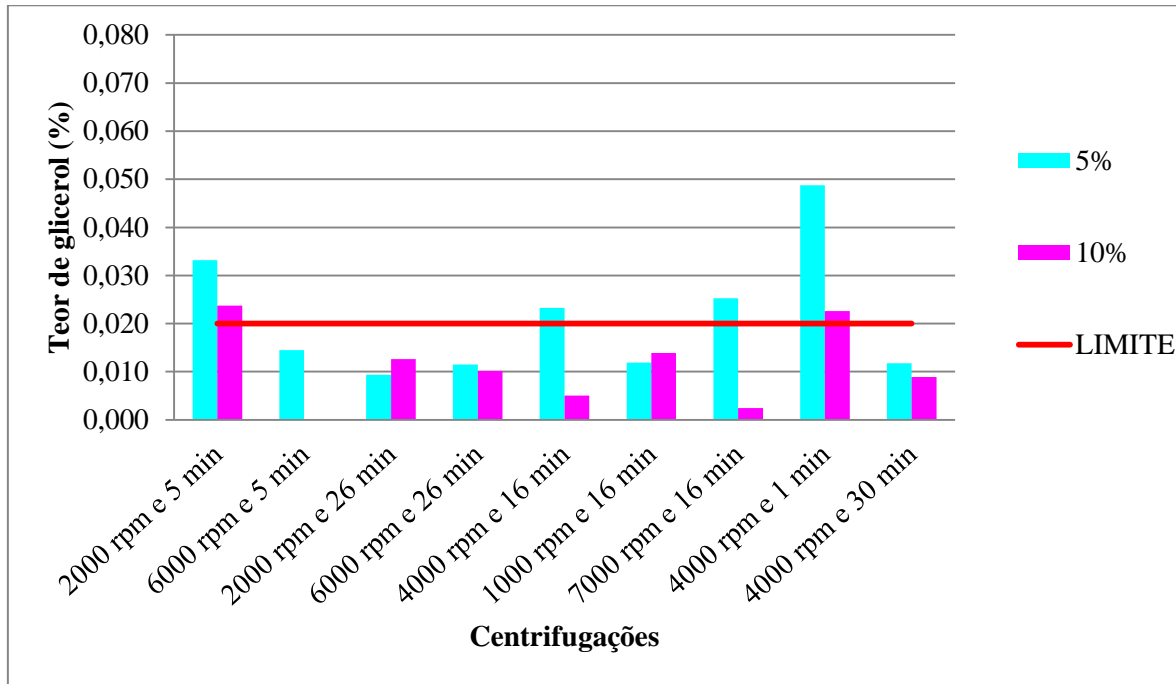
**Tabela 27:** Resultados do teor de glicerol para diferentes rotações, tempos e concentrações de adição de água acidificada a 2%.

Centrifugação		Proporção de água acidificada 2%	
$X_R$	$X_t$	$Y_{5\%}$	$Y_{10\%}$
2000	5	0,033	0,024
6000	5	0,014	-
2000	26	0,009	0,013
6000	26	0,011	0,010
4000	16	0,009	0,001
4000	16	0,032	0,004
4000	16	0,027	0,004
4000	16	0,024	0,010
1000	16	0,012	0,014
7000	16	0,025	0,002
4000	1	0,049	0,023
4000	30	0,012	0,009

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 27, é possível identificar os melhores resultados de teor de glicerol, mostrando assim as melhores condições (rotação, tempo e proporção) para a centrifugação. Pode-se perceber que os resultados para adição de 10% apresentaram-se melhores.

Na Figura 26, pode-se analisar em qual proporção, rotação e tempo obtém-se um menor teor de glicerol no biodiesel, demonstrando assim uma centrifugação eficiente.





**Figura 26:** Resultados da centrifugação do biodiesel com adição de água acidificada a 2%.

Pela Figura 26, pode-se verificar que a adição de 5% apresentou resultados do teor de glicerol dentro da especificação para as centrifugações com 6000 rpm por 5 minutos, 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos, 1000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos.

Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente as centrifugações a 2000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm por 1 minuto apresentaram um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP.

Os dados do planejamento para 10% foram analisados usando o programa Statistica 8. A Equação 17 representa o modelo obtido, que tem um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 74,91%.

$$Y_{10\%} = 0,005246 - 0,004482 X_{R(L)} + 0,002211 X_{R(Q)} - 0,003708 X_{t(L)} + 0,005375 X_{t(Q)} + 0,002199 X_{R(L)}X_{t(L)} \tag{17}$$

em que  $X_R$  é a rotação e  $X_t$  é o tempo de centrifugação (termos lineares e quadráticos (L e Q)), e, o termo Y é a resposta (teor de glicerol).

Este modelo mostra que o tempo e a rotação influenciam negativamente, ou seja, seu aumento apresenta porcentagens menores de glicerol, melhorando os resultados. A

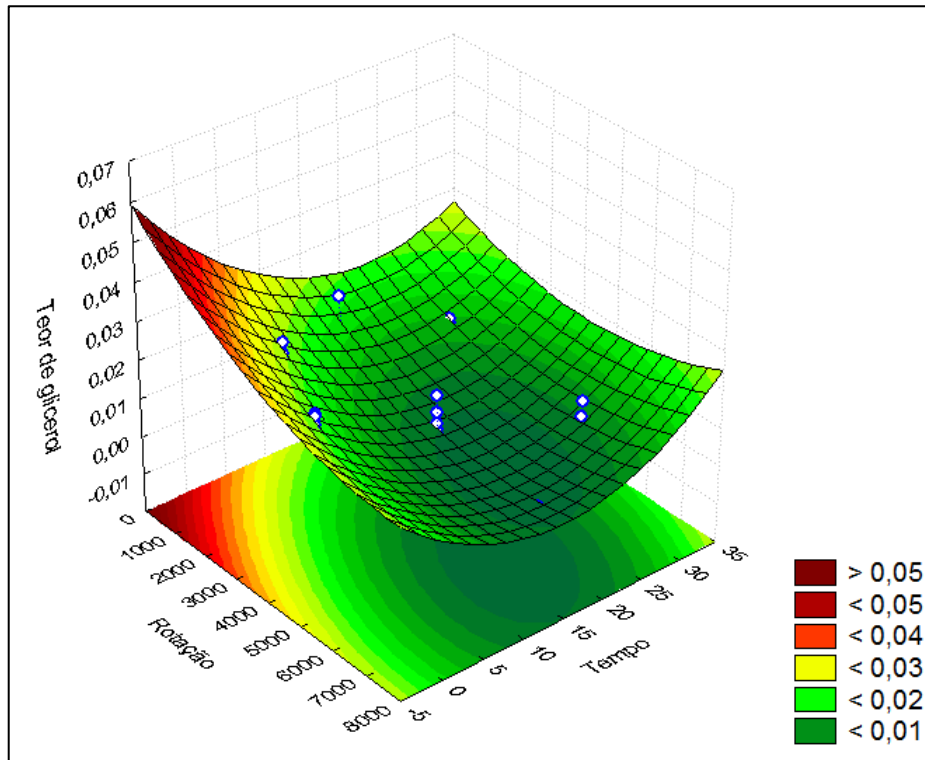
análise de variância foi realizada para determinar a significância e qualidade do modelo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 28.

**Tabela 28:** Análise de variância (ANOVA) para o modelo do teor de glicerol contido no biodiesel de soja com adição de 10% de água acidificada 2%.

<b>Efeitos</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
$X_{R(L)}$	0,00038	1	0,00038	19,58	0,0002
$X_{R(Q)}$	0,00009	1	0,00009	4,73	0,0402
$X_{t(L)}$	0,00024	1	0,00024	12,33	0,0019
$X_{t(Q)}$	0,00040	1	0,00040	20,74	0,0001
$X_{R(L)} X_{t(L)}$	0,00003	1	0,00003	1,76	0,1979
Erro	0,00044	23	0,00002		
Total soma de quadrados	0,00177	28		$F_{0,05;5,23} = 4,54$	

Segundo o modelo estatístico somente o termo interação não foi significativo, uma vez que o valor de F calculado (1,76) é menor que o valor de F tabelado (4,54).

Na Figura 27, encontra-se a superfície de resposta dos experimentos com adição de 10% de água acidificada a 2% (v/v) de HCl ao biodiesel variando com a rotação e tempo de residência da centrifugação.



**Figura 27:** Superfície de resposta para o teor de glicerol (%) em função da rotação (rpm) e tempo (min) da centrifugação para purificação do biodiesel com adição de 10% de água acidificada a 2%.

Na Figura 27, pode-se perceber que é necessário evitar rotações e tempos muito baixos para se obter resultados do teor de glicerol dentro da especificação, conforme a equação que descreve o modelo.

#### 4.3.5. *Melhores resultados da centrifugação do biodiesel de óleo de canola*

Das análises com água acidificada a melhor opção é a utilização de 0,5%, pois apresenta bons resultados do teor de glicerol e utiliza a menor quantidade de ácido (HCl), viabilizando assim o processo de purificação.

A adição de solução de NaCl saturada não foi aplicada na purificação do biodiesel de óleo de canola bruto porque não apresentou resultados satisfatórios quando utilizada na purificação do biodiesel de óleo de soja.

Analisando todos os resultados, a melhor escolha seria a adição de água ao biodiesel, pois é a alternativa mais acessível e econômica que fornece resultados satisfatórios.

Percebe-se que, para concentrações baixas, são necessários tempos maiores de centrifugação. Assim sendo, é necessário realizar uma análise de custo a fim de verificar o que seria mais viável: o uso de uma proporção maior, com tempos e rotações menores (2000 rpm e 5 minutos) ou concentrações menores, com rotações e tempos maiores (4000 rpm e 16 minutos).

Considerando o processo de produção e purificação do biodiesel, temos que, do ponto de vista econômico e ambiental, a proporção de 10% de água, rotação de 2000 rpm e tempo de 5 minutos são as melhores condições encontradas.

#### 4.4. Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel foi realizada somente para os melhores resultados encontrados, seguindo o objetivo estabelecido de utilização da mínima proporção de solução adicionada, menor rotação e menor tempo de centrifugação. Para a purificação do biodiesel de óleo de soja degomado e de canola bruto, o melhor resultado foi obtido pela adição de 10% de água ao biodiesel e centrifugação a 2000 rpm durante 5 minutos.

Após a centrifugação, o sobrenadante foi submetido à evaporação em evaporador rotativo a vácuo de 600 mmHg durante 15 minutos à temperatura de 75°C, para eliminação do etanol e redução da umidade contida no biodiesel. Os resultados da caracterização estão contidos nas Tabelas 29 e 30.

**Tabela 29:** Características do biodiesel produzido a partir de óleo de soja degomado utilizando a centrifugação com adição de água para separação das fases glicerol/biodiesel.

Análises	Limites	Adição de 10% de água
		2000 rpm e 5 min.
Teor de glicerol (%)	Máximo 0,02%	0,01
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	850 a 900 kg/m <sup>3</sup>	873
Viscosidade	3 a 6 mm <sup>2</sup> /s	5
Acidez (mgKOH/g)	Máximo 0,5 mgKOH/g	0,4
Umidade (mg/kg)	Máximo 500 mg/kg	324
Teor de éster (%)	Mínimo 96,5%	<b>95,3</b>
Teor de etanol (%)	Máximo 0,2%	0,04

Observando os resultados de caracterização do biodiesel de óleo de soja degomado, verifica-se que o teor de glicerol apresentou um valor dentro da especificação da ANP, que tem um limite máximo de 0,02%. A viscosidade, densidade, acidez, umidade

e teor de etanol também apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos. Apenas o teor de éster ficou pouco abaixo da especificação exigida, sendo necessário um estudo mais aprofundado no sentido de torná-lo adequado.

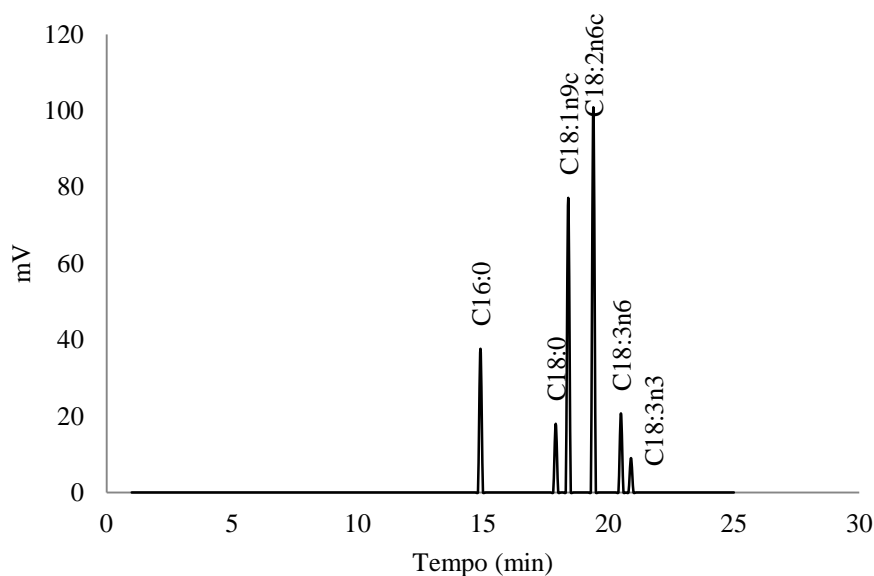
A Tabela 30 apresenta a composição em ésteres etílicos do biodiesel obtido por meio do óleo de soja degomado.

**Tabela 30:** Composição de ésteres etílicos do biodiesel de soja.

Ésteres de Ácidos graxos	% mássica
Palmítico (C16:0)	11,7
Esteárico (C18:0)	5,1
Oleico (C18:1n9c)	29,0
Linoleico (C18:2n6c)	48,2
γ-Linoleico (C18:3n6)	5,6
Linolênico (C18:3n3)	0,4

O percentual mássico do óleo de soja degomado em relação ao biodiesel foi relativamente igual com pequeno aumento no teor dos ésteres.

Na Figura 28, é apresentado o cromatograma do biodiesel de óleo de soja degomado.



**Figura 28:** Perfil cromatográfico do biodiesel de soja degomado.

Na Figura 28, pode-se observar a presença dos mesmos ésteres de ácidos graxos verificados no óleo de soja. A diferença está no teor deles.

**Tabela 31:** Características do biodiesel produzido a partir de óleo de canola bruto utilizando a centrifugação com adição de água para separação das fases glicerol/biodiesel.

Análises	Limites	Adição de 10% de água
		2000 rpm e 5 min.
Teor de glicerol (%)	Máximo 0,02%	0,01
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	850 a 900 kg/m <sup>3</sup>	873
Acidez (mgKOH/g)	Máximo 0,5 mgKOH/g	<b>1,0</b>
Teor de éster (%)	Mínimo 96,5%	<b>94,5</b>
Umidade (mg/kg)	Máximo 500 mg/kg	127
Teor de etanol (%)	Máximo 0,2%	0,1

Observando os resultados de caracterização do biodiesel de óleo de canola bruto, verifica-se que o teor de glicerol apresentou um valor dentro da especificação da ANP, que tem um limite máximo de 0,02%. A densidade e teor de etanol também apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos. O teor de éster ficou pouco abaixo da especificação exigida, sendo necessário um estudo mais aprofundado no sentido de torná-lo adequado. A acidez ficou acima do limite estabelecido, provavelmente devido ao óleo de canola bruto ter uma acidez maior.

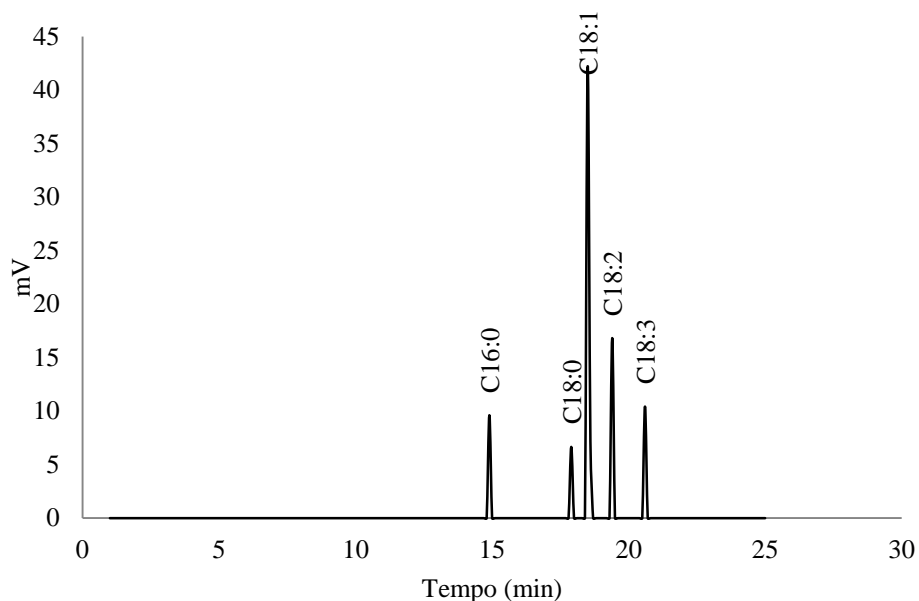
A Tabela 32 apresenta a composição em ésteres etílicos do biodiesel obtido por meio do óleo de canola bruto.

**Tabela 32:** Composição de ésteres etílicos do biodiesel de canola.

Ésteres de Ácidos graxos	% mássica
Palmítico (C16:0)	6,8
Esteárico (C18:0)	2,9
Oleico (C18:1n9c)	60,8
Linolaidico (C18:2n6t)	3,3
Linoleico (C18:2n6c)	18,0
Linolênico (C18:3n3)	8,2

O percentual mássico do óleo de canola bruto em relação ao biodiesel também foi relativamente igual, com pequeno aumento no teor dos ésteres.

Na Figura 29, é apresentado o cromatograma do biodiesel de óleo de canola bruto.



**Figura 29:** Perfil cromatográfico do biodiesel de canola bruto.

Na Figura 29, pode-se observar a presença dos mesmos ésteres de ácidos graxos verificados no óleo de canola. A diferença está no apenas no teor deles.

As propriedades do biodiesel analisadas neste trabalho apresentaram bons resultados, estando dentro dos limites exigidos pela ANP, com exceção do teor de éster que ficou pouco abaixo do teor mínimo, demonstrando que o método de purificação proposto apresenta grande potencial para produção de um biodiesel dentro dos padrões de qualidade.

O processo de centrifugação para a purificação de biodiesel em substituição ao processo convencional mostra-se eficaz pela redução do tempo do processo, redução da quantidade de água utilizada e, conseqüentemente redução do efluente gerado e economia de energia para a retirada do etanol e no aquecimento da água de lavagem.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Nas condições em que os ensaios foram conduzidos, concluiu-se que:

- De acordo com a caracterização dos óleos vegetais, os resultados estão de acordo com a literatura, demonstrando que os óleos de soja degomado e canola bruto podem ser utilizados para a produção de biodiesel.
- O processo de centrifugação sem a retirada do etanol não promoveu a separação das fases glicerol e biodiesel em nenhuma das condições operacionais estudadas (rotação e tempo). Isso pode ser explicado pelo fato do etanol ser um cossolvente (dissolve tanto polar, quanto apolar), fazendo com que o glicerol fique dissolvido no biodiesel.
- No processo de centrifugação sem a retirada do etanol, com adição de água ao biodiesel (de soja) na proporção de 5%, as centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm por 16 minutos e 7000 rpm por 16 minutos mostraram-se muito eficazes para a purificação. Para a adição de 10% de água ao biodiesel, a centrifugação com 2000 rpm por 5 minutos também apresentou um bom resultado para o teor de glicerol, sendo viável por ser uma centrifugação com rotação e tempo menores. Para as adições de 50, 75 e 90 % de água ao biodiesel, verifica-se que os resultados não foram satisfatórios, demonstrando que o aumento da concentração influencia negativamente nos resultados. Isto pode ser explicado pelo fato de que uma grande quantidade de água adicionada ao biodiesel pode favorecer a formação de sabão.
- No processo de centrifugação sem retirada do etanol, com adição de água ao biodiesel (de canola) na proporção de 5%, as centrifugações com 6000 rpm por 26 minutos, 1000 rpm por 16 minutos, 7000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos apresentaram bons resultados. Na adição de 10%, pode-se verificar um bom resultado para quase todas as centrifugações. Somente a centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos apresentou um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. O melhor resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos que se torna viável pela rotação e tempo baixos.
- No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de água acidificada a 0,5% v/v de HCl ao biodiesel (de soja) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm



por 16 minutos e 7000 rpm por 16 minutos. Para a adição de 25%, obtiveram-se resultados satisfatórios para a centrifugação com 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo menores. Para os tempos menores (1 e 5 minutos), os resultados não foram tão satisfatórios, apresentando altos teores de glicerol, demonstrando com isso que o tempo de centrifugação está influenciando na separação das fases.

- No processo de centrifugação sem a retirada do etanol com adição de água acidificada a 0,5% v/v de HCl ao biodiesel (de canola) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos e 4000 rpm por 30 minutos. Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente as centrifugações a 6000 rpm por 5 minutos e 2000 rpm por 26 minutos apresentaram um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. Um bom resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos.
- No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de água acidificada a 1% v/v de HCl ao biodiesel (de soja) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 6000 rpm por 26 minutos, 4000 rpm por 16 minutos, 7000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos, demonstrando com isso que é necessário uma centrifugação com tempo maior que 16 minutos e rotação maior que 2000 rpm. Para a adição de 25%, apenas as centrifugações com 2000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm e 1 minuto não atingiram a especificação exigida. Isso mostra a necessidade de uma rotação maior para estes tempos, ou então, tempos maiores de centrifugação para estas rotações. Para a adição de 50%, obteve-se resultados satisfatórios para a centrifugação com 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos, porém inviável pela alta concentração adicionada de água acidificada.
- No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de água acidificada a 1% v/v de HCl ao biodiesel (de canola) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 6000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm por 30 minutos. Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente a centrifugação a 6000 rpm por 5 minutos apresentou um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP. Um bom resultado é a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo baixos.

- 
- No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de água acidificada a 2% v/v de HCl ao biodiesel (de soja) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 2000 rpm por 26 minutos e 7000 rpm por 16 minutos. Para a adição de 25%, apenas as centrifugações com 1000 rpm por 16 minutos e 7000 rpm e 16 minutos atingiram a especificação exigida. Percebe-se com isso que a rotação não influencia no resultado. Para a adição de 50%, somente a centrifugação de 4000 rpm por 16 minutos não obteve resultados satisfatórios, todas as demais tiveram bons resultados, porém se mostram inviáveis pela alta concentração adicionada de água acidificada.
  - No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de água acidificada a 2% v/v de HCl ao biodiesel (de canola) na proporção de 5%, o melhor resultado está nas centrifugações com 6000 rpm por 5 minutos, 2000 rpm por 26 minutos, 6000 rpm por 26 minutos, 1000 rpm por 16 minutos e 4000 rpm por 30 minutos. Na adição de 10%, pode-se verificar um melhor resultado para quase todas as centrifugações. Somente as centrifugações a 2000 rpm por 5 minutos e 4000 rpm por 1 minuto apresentaram um teor de glicerol maior do que o permitido pela ANP.
  - Das análises com água acidificada a melhor opção é a utilização de 0,5%, pois apresenta bons resultados do teor de glicerol e utiliza a menor quantidade de ácido (HCl), viabilizando assim o processo de purificação.
  - No processo de centrifugação sem retirada do etanol com adição de solução de NaCl saturado ao biodiesel (de soja), pode-se verificar bons resultados na adição de 25% para a centrifugação a 2000 rpm por 26 minutos. Na adição de 50%, obteve-se um bom resultado na centrifugação a 2000 rpm e 5 minutos, que se torna viável pela rotação e tempo menores. Percebe-se que os melhores resultados estão nas análises com adição de 50%, porém os resultados para adição de NaCl em geral não foram tão satisfatórios.
  - Analisando todos os resultados, a melhor escolha seria a adição de água ao biodiesel, pois é a alternativa mais acessível e econômica que fornece resultados satisfatórios.
  - A centrifugação a 2000 rpm por 26 minutos apresentou-se como uma boa condição para o processo de purificação, para a adição de 5% das substâncias testadas (água e água acidificada 0,5, 1 e 2 %).
  - As concentrações menores mostraram eficiência nos casos estudados, garantindo uma economia no processo de purificação e garantindo o valor do teor de glicerol de acordo com o exigido pela legislação.

- 
- Percebe-se que, para concentrações baixas, são necessários rotações e tempos maiores de centrifugação. Assim sendo, é necessário realizar uma análise de custo a fim de verificar o que seria mais viável: o uso de uma proporção maior, com tempos e rotações menores (2000 rpm e 5 minutos) ou concentrações menores, com rotações e tempos maiores (4000 rpm e 16 minutos).
  - Considerando o processo de produção e purificação do biodiesel, temos que, do ponto de vista econômico e ambiental, a proporção de 10% de água, rotação de 2000 rpm e tempo de 5 minutos são as melhores condições encontradas.
  - O processo de centrifugação para a purificação de biodiesel em substituição ao processo convencional mostrou-se eficaz pela diminuição do tempo do processo, redução da quantidade de efluente gerado e economia de energia para a retirada do etanol e no aquecimento da água de lavagem.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, D. R. **Purificação de biodiesel por adsorção**. 77 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de óleo de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4° ed. Champaign, USA. [A.O.C.S. Official method Cd 3-25]. 1990.

ANP, 2013. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Relatório Mensal do Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=58819&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1325941677039>>. Acesso em: 25 set. 2013.

ANVISA 2013, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Caracterização de óleos vegetais - RDC N° 482**, de 23 de setembro de 1999.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

BERGMANN, J.C.; TUPINAMBA, D.D.; COSTA, O.Y.A., ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**. v. 144, p. 459-465, 2008.

BESERRA JR., R. B. **Cromatografia Gasosa Aplicada à Caracterização de Biodiesel**. Seminário Biodiesel - Recife/PE, 2006.

**BIODIESEL B20 – FETRANSPOR – O Rio de Janeiro anda na frente.** Rio de Janeiro: 2011. 104 p. Disponível em: <<http://www.fetranspor.com.br/arquivosantigos/images/publicacoes/pdf/BiodieselB20.pdf>> Acesso em: 15 jan. 2014.

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

BUENO, L. S. R. **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel.** 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Pontifca Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2007.

BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; MELO, F. C. L., **Separação granulométrica do SIC via decantação por gravidade e centrifugação.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu - PR, 2006.

CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21** Rio de Janeiro, v. 80, 2003. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/edicoes/edicoes.asp?edi%E7%E3o=80>> Acesso em: 26 de agosto de 2013.

CARVALHO, S. A. do E. S., **Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Aveiro - Aveiro, 2007.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - RS, 2008.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy and Fuels.** v. 18, p. 1888-1895, 2004.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** Dissertação (Mestrado) Instituto de

Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba, 2006.

CONAB, 2011, **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\\_12\\_08\\_10\\_58\\_12\\_08.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_12_08_10_58_12_08.pdf)> Acesso em: 28 set. 2012.

CONSTANTINO, R. **Espectroscopia de lente térmica: um novo método para a avaliação da oxidação e da eficiência da reação de transesterificação durante a produção de biodiesel**. 136 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

CORTE, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Produção de biodiesel** – Dossiê técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006. Disponível em: <<http://sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MzA0>> Acesso em: 27 ago. 2013.

CRESTANA, S. **Matérias-primas para produção do biodiesel: Priorizando alternativas**, Embrapa, São Paulo, Agosto 2005.

CRISTO, C. M. P. N. **O futuro da indústria: biodiesel**, Coletânea de Artigos, Brasília: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – Instituto Euvaldo Lodi, 2006. Disponível em: <[http://www.desenvolvimento.gov.br//arquivos/dwnl\\_1201279825.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br//arquivos/dwnl_1201279825.pdf)> Acesso em: 15 ago. 2013.

DANTAS, M. B. **Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos e caracterização físico-química**. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2006.

D´ARCE, M. R. **Fundamento da química dos lipídeos para a produção de biodiesel**. II Simpósio do Agronegócio de plantas oleaginosas: Matérias-primas para biodiesel, ESALQ/USP. 2006.

DASSEY, A. J. e THEEGALA, C. S. Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 241 – 245, 2013.

DEL VECHIO, E. **Matérias-primas para biodiesel**, I Simpósio do agronegócio de plantas oleaginosas, ESALQ/USP, Piracicaba, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. Ed. Springer – Demirbas, Ayhan, 2008.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 639-647, 2007.

EMBRAPA, 2011. **Definição e histórico da canola**. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm>> Acesso em: 26 set. 2012.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FONSECA, F. C. Diesel base, uma experiência pioneira na produção de biocombustíveis em Portugal, **Workshop Biodiesel em Oeiras**, Oeiras, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GERIS, R.; SANTOS N. A. C.; AMARAL B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, v. 30, 2007.

GOMES, M. C. S. **Estudo da produção de biodiesel por transesterificação etílica e sua purificação utilizando processos com membranas**. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**. v. 431, p. 28-36, 2013.

HE, H. Y.; GUO, X.; ZHU, S. L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. **JAACS**. v. 83, n. 5, p.457-460, 2006.

HOEKMAN, S.K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. **Série Cadernos de Altos Estudos n.1**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.

IGREJA, G. da, **Análise da purificação de biodiesel etílico de óleos de soja por ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 340p. 2006.

KUCEK, K. T. Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1076-1082, 2008.

LOPES, B. S., CRUZ, R. S. **Otimização da reação de transesterificação de óleos vegetais in natura e residuais**. UESC, 2004.



MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARTINS, G. C. **Transesterificação de óleos vegetais**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) – UNICAMP, Campinas, 2006.

MITTELBACH, 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.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**. v. 77, p. 593-605, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 151 p. 1998.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 126p. Tese (Doutorado em Química) - UFPB/CCEN, João Pessoa, 2008.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non-edible oils – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 825-834, 2009.

NETO, E. G. L.; SILVA, G. P.; SARDEIRO, F. S.; SILVA, G. F. Predição de propriedades físicas e termodinâmicas de óleos vegetais e biodiesel. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

NGAMLERDPOKINA, K.; KUMJADPAIA, S.; CHATANONA, P.; TUNGMANEEA, U.; CHUENCHUANCHOMA, S.; JARUWATB, P.; LERTSATHITPHONGSC, P.;

HUNSOMA, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**. v. 92, p. 2454-2460, 2011.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel, uma experiência de desenvolvimento sustentável, IVIG/COPPE/UFRJ, 2009. Disponível em: <[http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel\\_e\\_des\\_sustentavel.pdf](http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel_e_des_sustentavel.pdf)>.

Acesso em: 15 dez. 2013.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 66p. 2003.

PETROBIO, biblioteca: **Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação**, 2006. Disponível em: <[www.petrobio.com.br](http://www.petrobio.com.br)>. Acesso em: 26 mai. 2013.

PIERCE BIOTECHNOLOGY. **Convert between times gravity and centrifuge rotor speed (rpm)**. Disponível em: <[www.piercenet.com](http://www.piercenet.com)>. Acesso em: 26 de novembro de 2013.

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

PRUSTY, B. A. K.; CHANDRA, R.; AZEEZ, P. A. Biodiesel: freedom from dependence on fossil fuels? Environmental Impact Assessment Division, Anaikatty (PO), Coimbatore. Índia, 2008. Disponível em: <<http://precedings.nature.com/documents/2658/version/1/files/npre20082658-1.pdf>> Acesso em: 20 jan. 2013.

QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**. v. 88, p. 2050-2055, 2011.

RAMOS, L.P. Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná: Aspectos Técnicos sobre o Processo de Produção de Biodiesel, 2003.

RASHID, U.; ANWAR F.; MOSER, B. R.; ASHRAF, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, 2008.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. **Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?**, 2006. Disponível em <[http://www.sottili.xpg.com.br/publicacoes/pdf/IIseminario/sistemas/sistemas\\_03.pdf](http://www.sottili.xpg.com.br/publicacoes/pdf/IIseminario/sistemas/sistemas_03.pdf)> Acesso em: 22 set. 2013.

REZENDE, R. J. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido para produção de biodiesel**. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga-BA, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A.V.; ULF, S. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 2007.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, p. 2260-2266, 2010.

SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p. 58-62, 2009.

SCHUCHARDT, U. F.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida**. II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, v. 1, p.1-3, Piracicaba, 2006.

SHEEHAM, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. **National Renewable Energy Laboratory**, 1998. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24772.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2013.

SILVA, C. A. Obtenção de biodiesel empregando rota etílica e catalisador alcalino. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 7, n. 2, p. 252-262, 2010.

STELUTI, A. J. C. **Estudo do Processo de Separação das Fases Biodiesel-Glicerina por Centrifugação**. 50 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

TORRES, E. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**, v. 16, p. 89-95, 2006.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p. 1097-1107, 2005.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Midwest Research Institute, **National Renewable Energy Laboratory**, Colorado, United States, 105p., 2004.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 70p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

WEHRMANN, M. E. S. de F.; VIANNA, J. N. de S.; DUARTE, L. M. G. Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade. Encontro Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, III, Anais. Brasília, 2006. Disponível em: <[http://www.anppas.org.br/encontro\\_anual/encontro3/GT4.html](http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro3/GT4.html)>. Acesso em: 15 dez. 2013.