

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PALMISTE

A. C. LUCARINI^{1,*}, N. L. FERREIRA¹, A. M. NATSUMEDA¹, C. B. AGUIAR¹,
C. C. SOUZA¹, C. M. COELHO¹ e F. LARELIO¹

¹ Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química

*E-mail: lucarini@fei.edu.br

RESUMO: Neste trabalho buscou-se produzir biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo de palmiste, derivado do dendê, através da transesterificação etílica alcalina. Estudaram-se diferentes razões molares óleo:álcool (1:5; 1:6; 1:7) e porcentagens de catalisador KOH (0,5, 0,75 e 1%). A análise dos dados mostrou que quanto maior o excesso de álcool, mais eficiente é a conversão e que, porcentagens muito altas de catalisador favorecem reações secundárias, diminuindo a conversão. O ensaio com maior rendimento foi o de razão molar 1:7 com 0,75 % de KOH, o qual foi purificado e caracterizado. Para os testes realizados o produto encontrou-se dentro dos valores adequados à norma ANP. Realizou-se também um estudo experimental de separação de fases, e concluiu-se que uma proporção mássica emulsão:água de 7:3 torna a separação viável. Por meio de diversas simulações, pôde-se traçar uma rota de operações unitárias para se purificar os produtos e ainda reaproveitar o álcool residual do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Etanol; Óleo de Palmiste; Transesterificação.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a principal matéria-prima para produção do biodiesel é o óleo de soja. No entanto, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2012), dentre os óleos vegetais para a produção desse biocombustível, o óleo de dendê possui elevado potencial como matéria-prima, não só pelo alto rendimento de produção e menor custo, mas também por não sofrer sazonalidade. Sua produção torna-se ainda mais atraente no país por conta do clima e das características geográficas, já que pode ser plantado em solos desgastados (VEIGA FILHO, 2008). De acordo com a Embrapa (2012), a produção de óleo de dendê pode chegar a 6000kg/ha, sendo 5% de óleo bruto de palmiste, enquanto o óleo de soja produz cerca de 550kg/ha, onde 18% é óleo bruto.

Segundo Rodrigues (2006), a agricultura familiar foi de grande importância para que fosse implementado, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Essa iniciativa do governo prioriza o fortalecimento desse tipo de agricultura, favorecendo, além da geração de empregos, melhoria das condições das famílias rurais e diversificação das atividades, o que promove uma integração social para as famílias

excluídas do processo econômico. Além disso, a proteção ambiental também é um fator a se considerar uma vez que, com esse programa, há a manutenção da diversidade cultural e da biodiversidade.

O óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel, desde 1º de novembro de 2014 (BRASIL, 2014). Segundo Bittar (2016), em 2016, o Plenário da Câmara dos Deputados aprovou um projeto do Senado que aumenta gradativamente o percentual de biodiesel que deve ser incluído no óleo diesel (PL 3834/15). A proposta aprovada, que segue para sanção presidencial, constitui em um aumento escalonado desse percentual, sendo 8% depois de um ano de publicada a lei, 9% em dois anos e, então, 10% em três anos. Esse plano aprovado permite ainda que o percentual chegue a 15%, se testes e ensaios em motores validarem a utilização da mistura (BITTAR, 2016).

Por isso, a cultura do dendê, além de ser uma interessante matéria-prima para a produção do biodiesel, é também uma grande alternativa para a melhoria das condições econômicas em regiões onde a agricultura familiar predomina (RODRIGUES, 2006).

1.1 Óleo de Palmiste

Segundo Dors (2011), o óleo de palmiste é derivado da amêndoa do dendezeiro (*Elaeis guineensis*), que é uma planta que se desenvolve em regiões tropicais, com temperatura anual acima de 24°C, índice pluviométrico anual maior que 2500 mm e insolação anual de mais de 1500 horas, além de do solo ter boa drenagem, ser espesso e plano. Os países que dominam o mercado mundial são Malásia e Indonésia. Esse óleo é mais utilizado na indústria alimentícia com cerca de 80% da produção sendo destinado a ela, os outros 20% são para outras finalidades, como produção de biodiesel e indústria química. Está em destaque mundial, pois sua produção está atrás apenas do óleo de soja.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de palmiste (CAMPESTRE, 1999).

Ácidos graxos	Estrutura	Porcentagem (% mássica)
Ácido Caprício	C6:0	<0,8
Ácido Caprílico	C8:0	2,4 - 6,2
Ácido Cáprico	C10:0	2,6 - 5,0
Ácido Láurico	C12:0	41,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	14,0 - 18,0
Ácido Palmítico	C16:0	6,5 - 10,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,3 - 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	12,0 - 19,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 3,5
Outros	C18:3 - C24:1	< 1,0

O óleo de palmiste, embora seja obtido do mesmo fruto da palmeira de dendê, possui características diferentes do óleo de palma que é extraído da polpa do fruto. Enquanto o óleo da palma apresenta quantidades de ácido láurico menores que 0,4%, o óleo de palmiste possui entre 41-55% deste mesmo componente. A diferença dessas e outras propriedades podem alterar negativa ou positivamente as características do biodiesel a ser produzido. A Tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de palmiste e a Tabela 2 apresenta

algumas características físico-químicas deste óleo.

Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo de palmiste (CAMPESTRE, 1999).

Índices	Valores de referência	Unidades
Peso específico (15°C)	0,920 - 0,945	g/c m ³
Índice de refração (40°C)	1,449 - 1,450	-----
Índice de iodo	14 - 23	g I ₂ / 100g
Índice de saponificação	242 - 255	mg KOH/g
Acidez, óleo refinado	< 0,597	g ácido oleico/100g
Acidez, óleo bruto	< 9,95	g ácido oleico/100g
Índice de peróxido	< 10,0	meq/kg

1.2. Biodiesel

Biodiesel é um derivado de óleos vegetais ou gorduras animais que são reagidos com álcool em presença de um catalisador através de uma reação de transesterificação para a formação de ésteres alquílicos. As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são diversas, por exemplo, óleo de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, canola, girassol e coco. Além disso, pode-se utilizar gordura animal, além de óleos de descarte, geralmente utilizados em fritura (KNOTHE et al., 2006). Segundo Knothe et al. (2006), uma das rotas mais utilizadas para a produção do biodiesel é a transesterificação de um óleo vegetal junto a um álcool de cadeia curta e um catalisador, usualmente homogêneo alcalino. A reação de transesterificação ocorre conforme ilustrado na Figura 1.

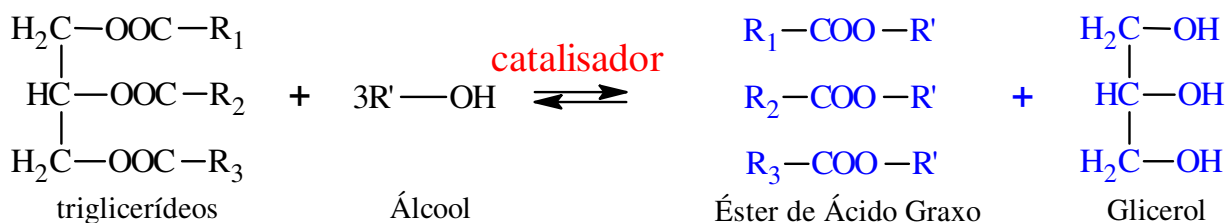


Figura 1 - Reação de transesterificação (DORS, 2011).

Os álcoois mais utilizados são metanol e etanol, gerando os ésteres metílicos e etílicos respectivamente. Mundialmente, o metanol é mais utilizado produzindo os chamados ésteres metílicos de ácidos graxos *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME). Geralmente, utiliza-se metanol devido ao seu baixo custo em relação ao etanol, melhor reatividade, menor volume necessário na síntese e facilidade na separação das fases. Por outro lado, é bastante tóxico, possui chama invisível e ainda é largamente produzido com base em combustíveis fósseis. Dessa forma, surge como alternativa o etanol, que produz o biodiesel com maior viscosidade, e pode fortalecer ainda mais o caráter sustentável da produção de biodiesel. Segundo Saad (2005), se for utilizado etanol na síntese do biodiesel, ele se torna um combustível com caráter renovável já que é proveniente de atividades agrícolas, além do processo poder ser conjugado com usinas de álcool e, ter menor toxicidade que o metanol e menor risco de incêndio.

O biodiesel pode ser produzido na presença de um catalisador que pode ser um ácido, uma base ou uma enzima, e podem atuar em meio homogêneo ou heterogêneo. Em meio homogêneo, o catalisador se dissolve no meio onde ocorre a reação, formando um reativo intermediário; e no heterogêneo, ocorre adsorção dos reagentes na superfície do catalisador (DORS, 2011). A catálise mais empregada é a homogênea alcalina. A catálise homogênea em meio alcalino é mais usada devido à sua rapidez e facilidade, o que a torna economicamente viável. O catalisador, mais comumente NaOH ou KOH, pode ser adicionado diretamente ao meio de reação ou mediante a dissolução dele no álcool utilizado como agente de transesterificação (RAMOS et al, 2011). Mesmo sendo necessárias várias etapas de purificação para que os ésteres produzidos por catálise alcalina sejam adequados aos parâmetros recomendados pela Agência Nacional de Petróleo - ANP (2014), industrialmente, utiliza-se hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH), sendo o segundo o mais utilizado por causa do seu custo mais baixo. Entretanto, o uso do KOH torna-se interessante devido à sua característica de dificultar a formação de sabão durante a reação, desfavorecendo reações secundárias.

A razão molar óleo:álcool é um dos principais fatores que influenciam o rendimento da reação de transesterificação. O excesso de álcool favorece a formação de produto, mas uma grande quantidade deste reagente pode dificultar a separação do glicerol. Na literatura, as razões molares mais citadas variam entre (1:6 a 1:12) para a transesterificação alcalina (KNOTHE et al., 2006). Outro fator que influencia na transesterificação é a temperatura. Acredita-se que em maiores temperaturas a cinética da reação deveria ser favorecida, porém reações concorrentes também são privilegiadas. Temperaturas brandas, entre 30° e 50°C, levam a maiores rendimentos (RAMOS et al., 2011).

Terminada a reação, adiciona-se água ao sistema com a função de anti-solvente, pois é usada para promover uma melhor separação entre as fases biodiesel e glicerol (SILVA et al, 2009). Segundo Saleh et al. (2010) apud Medeiros et al. (2014), ao se adicionar uma concentração de água maior do que 0,06% ao produto formado, ocorre um aumento considerável do tamanho dos aglomerados do glicerol. Com isso, há a aglutinação deles em gotículas maiores, acelerando a sua decantação e, portanto, a formação de duas fases, essencial para um alto rendimento e futura purificação dos produtos.

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de biodiesel por transesterificação etílica do óleo de palmiste do dendezeiro, estudando a influência dos parâmetros: razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador KOH no rendimento da transesterificação. Estudou-se também a influência da quantidade de água adicionada no processo de separação das fases glicerina e biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização da Matéria-prima

Para a caracterização do óleo de palmiste refinado, foram realizados os testes de caracterização de índice de acidez (IA) e saponificação (IS) para que fosse possível calcular a massa molar média do óleo ($MM_{m\acute{e}dia}$), segundo a Equação 1. A partir desse valor, foram calculadas, através da estequiometria da reação, as massas necessárias de reagentes para os

ensaios de transesterificação.

$$MM_{\text{média}} = \frac{3000 \cdot M_{\text{KOH}}}{IS - IA} \quad (1)$$

Onde: **Erro! Fonte de referência não encontrada.**: massa molar do KOH (g/ mol); IS: índice de saponificação (mg KOH/ g de amostra); e, IA: índice de acidez (mg KOH/ g de amostra).

Índice de acidez (IA): refere-se à massa necessária de KOH, expressa em miligramas, para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra. Neste método, em um erlenmeyer de 250mL foi adicionado um volume de 75mL de álcool etílico anidro previamente neutralizado com solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L, 10g da amostra de óleo e gotas de fenolftaleína. Em seguida, essa mistura foi titulada com solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L (ABNT NBR 11115, 2014).

Índice de saponificação (IS): quantifica a massa de KOH, em miligrama, necessária para saponificar um grama da amostra de óleo em estudo. Neste método, em um erlenmeyer de 125mL com boca esmerilhada foi adicionado 4g da amostra e 50mL de solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L. Este erlenmeyer foi acoplado a um condensador de refluxo e foi aquecido por uma hora sob refluxo. Em seguida, o erlenmeyer foi resfriado e foram adicionadas gotas de fenolftaleína. Foi feita a titulação da mistura com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L. Foi feito um teste em branco, que corresponde ao mesmo procedimento, mas sem a adição do óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

2.2. Transesterificação Eólica

A reação de transesterificação para a produção do biodiesel foi feita em um balão de 1L com três bocas. Na boca central do balão, foi colocado um agitador mecânico e, nas outras duas, termômetro e condensador de refluxo. O sistema foi colocado em banho termostatizado para manter a temperatura constante.

Inicialmente, foi adicionado ao balão 100g do óleo de palmiste previamente fundido. O balão foi colocado no banho com a temperatura ajustada para 50°C, de forma a fundir o óleo de palmiste. Simultaneamente, o catalisador KOH foi dissolvido em etanol anidro dentro de um erlenmeyer e aquecido até a temperatura de reação, 50°C. Após o equilíbrio térmico, a mistura contendo catalisador e etanol anidro foi adicionada ao balão e a rotação ajustada para 400 rpm, dando-se início à reação de transesterificação, cujo tempo foi fixado em uma hora.

Decorrido o tempo de reação, o conteúdo foi resfriado até temperatura ambiente e transferido para um funil de separação, adicionando-se inicialmente 10g de água para separação das fases. O produto da transesterificação permaneceu em repouso por 20 horas para que ocorresse a separação das fases por decantação, como mostrado na Figura 2. Após o tempo de decantação, as fases foram separadas, pesadas e armazenadas para, na etapa seguinte, determinar a conversão pelo teor de glicerina formado.



Figura 2 - Separação das fases biodiesel (superior) e glicerina (inferior) por decantação.

A razão molar óleo:álcool foi testada em três condições: 1:5, 1:6 e 1:7, e a porcentagem de catalisador variada em 0,5%, 0,75% e 1% (porcentagem sobre a massa de óleo). As combinações foram testadas de forma a serem obtidas duplicatas verdadeiras. A Figura 3 representa o esquema da produção do biodiesel no laboratório.

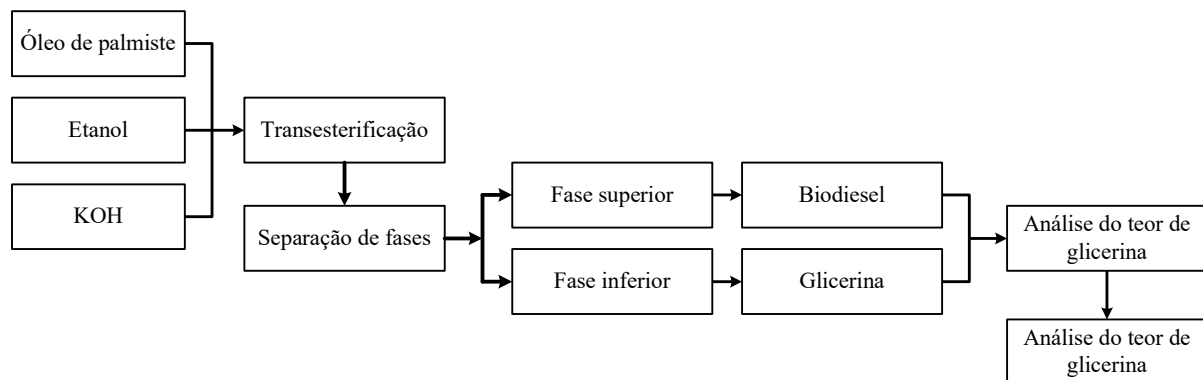


Figura 3 - Representação esquemática do processo de produção do biodiesel em laboratório.

2.3. Determinação do Teor de Glicerina

Determinou-se a conversão da transesterificação através da análise da quantidade de glicerina nas fases biodiesel e glicerina utilizando o método do periodato (PISARELLO et al., 2010; COCKS; VAN REDE, 1966). Dessa forma, foram obtidas as porcentagens mássicas de glicerina nas fases analisadas, para o posterior cálculo do rendimento através da estequiometria de reação e do balanço de massa.

2.4. Purificação e Caracterização do Biodiesel

A purificação do biodiesel formado envolveu quatro etapas. Primeiramente, foi realizada uma lavagem com solução de HCl 0,2% (v/v) a 50°C, até o pH do biodiesel ficar neutro, cuja finalidade foi retirar os triglicerídeos não reagidos e eventuais subprodutos indesejáveis arrastados para a fase biodiesel durante a separação. Posteriormente, foi realizada uma destilação a vácuo, para remoção da água, seguida da adição de Na₂SO₄ anidro para retirada de umidade residual. Finalmente, realizou-se uma filtração a vácuo para retirada do sal adicionado. Após a purificação do biodiesel, foram determinadas as seguintes propriedades do produto purificado: ponto de fulgor, viscosidade a 40°C, massa específica a 20°C, ponto de entupimento de filtro a frio, poder calorífico e ensaio de corrosão em lâmina de cobre. As propriedades determinadas foram comparadas com as normas da ANP n° 45/2014 para verificar se o biodiesel atendia aos valores especificados pela norma.

2.5. Estudo da Separação de Fases

A primeira etapa deste estudo foi feita experimentalmente, para determinar a quantidade mínima de água necessária que devia ser adicionada, para promover a separação das fases biodiesel e glicerina. Para tanto, foram realizados sete ensaios experimentais de produção de biodiesel variando somente a massa de água adicionada para a separação de fases. Fixou-se a razão molar 1:6, com 0,75% de KOH e as massas de água escolhidas foram de 20g, 30g, 40g, 50g, 60g, 70g e 100g de água.

Uma vez obtida experimentalmente a massa adequada de água para a melhor separação das fases, realizou-se através de simulação, segunda etapa desse estudo, o dimensionamento de um sistema de separação das fases, que utilizasse a menor quantidade de água possível em relação à massa de emulsão adicionada, e dessa forma, obter o biodiesel dentro dos parâmetros da ANP n° 45/2014. As simulações foram realizadas com o auxílio do software ASPENPLUS®, baseando-se nos dados coletados experimentalmente.

Para o início do dimensionamento, foi escolhido um método de propriedade termodinâmica adequado para determinar com precisão os resultados. O estudo do processo de separação de fases foi feito utilizando o modelo *Universal Functional-Group Activity Coefficients* (UNIFAC), enquanto que, no estudo da purificação dos produtos, foram utilizados os métodos *Distillation Winn Underwood* (DSTWU) e *Rigorous Fractionation* (Radfrac) para o dimensionamento das colunas de destilação.

A primeira operação simulada consistiu em uma extração líquido-líquido e teve como finalidade separar uma dada vazão da emulsão formada (produto da transesterificação) através da adição de água, garantindo a obtenção de glicerina e biodiesel dentro das normas da ANP (2014). Já a segunda operação visou purificar os produtos, separando-os do etanol e água presentes na mistura inicial com o objetivo de reutilizar o etanol residual no processo, após esse passar por outras etapas para chegar a etanol anidro. Para encontrar o número de estágios ideal, foi variada a razão de alimentação do extrator (água:emulsão) até que o biodiesel ficasse nos parâmetros exigidos pela ANP n° 45/2014. A Figura 4 apresenta o diagrama de blocos do processo simulado.

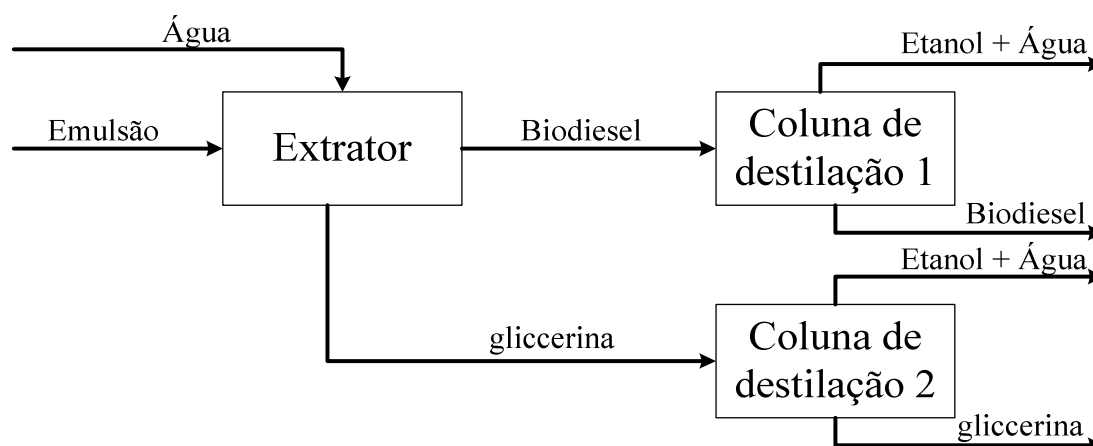


Figura 4 - Diagrama de bloco do processo de purificação do biodiesel e glicerina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Matéria-prima

Os testes de caracterização resultaram na determinação dos valores de índice de acidez: $IA = 0,3025 \pm 0,0001$ mg de KOH/g de amostra; e, de índice de saponificação: $IS = 252,80 \pm 0,73$ mg de KOH/g de amostra. Esses valores encontram-se dentro do intervalo apresentado na Tabela 2. Os valores baixos de índice de acidez e índice de saponificação indicam que a matéria-prima utilizada tem baixa tendência a formar sabão e consumir a base utilizada como catalisador, o que reduziria o rendimento da transesterificação e a qualidade do produto final, por comprometer o processo de separação e purificação pela formação de emulsão. Utilizando a Equação 1 determinou-se que a massa molar média do óleo de palmiste utilizado neste trabalho é de 667,2 g/mol.

3.2. Transesterificação Etilica

O cálculo do rendimento de cada transesterificação foi feito através da determinação da porcentagem mássica de glicerina utilizando o método do periodato, inicialmente na fase glicerina. Entretanto, através das análises observou-se que a quantidade de glicerina presente na fase biodiesel era maior do que o esperado. Dessa forma, concluiu-se que a separação de fases não apresentou um bom resultado e assim, viu-se a necessidade de analisar também a quantidade de glicerina na fase biodiesel. Tendo esses valores de porcentagem mássica de glicerina de ambas as fases, foi calculado o rendimento global da reação para cada ensaio.

A dificuldade na separação das fases afeta diretamente o valor do rendimento da reação porque os ésteres etílicos apresentam grande solubilidade na glicerina. Assim, foram feitos ensaios de modo a obter somente duplicatas reais. Essas duplicatas foram escolhidas levando-se em conta o menor desvio padrão para os ensaios com a mesma quantidade de álcool e catalisador. Os valores obtidos de rendimento e desvio padrão dos ensaios realizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabelas com os rendimentos dos ensaios realizados.

Razão Molar óleo:álcool	KOH (%)	Rendimento (%)	Desvio-padrão
1:5	0,50	32,46	± 3,96
	0,75	42,07	± 6,76
	1,00	72,65	± 3,98
1:6	0,50	42,25	± 6,27
	0,75	80,21	± 3,23
	1,00	78,15	± 0,53
1:7	0,50	60,57	± 7,18
	0,75	88,73	± 6,97
	1,00	82,65	± 1,60

Quando se utilizou a razão molar de 1:5, notou-se que, com o aumento da porcentagem de KOH, houve aumento no rendimento da reação. Observa-se que este rendimento teve um maior aumento entre 0,75 e 1% de catalisador do que entre 0,5 e 0,75%. Isso é justificado pelo baixo excesso de álcool que, nesse caso, não é suficiente para que o equilíbrio químico se desloque por completo para a formação de biodiesel.

Já as proporções de álcool e óleo 1:6 e 1:7, neste estudo, foram suficientes para que o equilíbrio químico se deslocasse para a formação de produto, ocasionando maiores rendimentos quando comparado à razão molar 1:5. O comportamento dos rendimentos obtidos em relação às porcentagens de catalisador é semelhante para as razões molares mais altas. Nota-se que entre 0,5 e 0,75% de catalisador há um aumento no rendimento da reação, porém, quando esta porcentagem é elevada para 1%, o rendimento da reação diminui. Isso se deve à ocorrência de reações paralelas como a saponificação, onde há consumo da base que está em maior quantidade, que interfere direta e negativamente no rendimento da reação.

Através de uma análise gráfica dos resultados, apresentada na Figura 5, fica mais nítida a influência da porcentagem de KOH e da razão molar óleo:álcool no rendimento. Verifica-se que, quando há um aumento na razão molar óleo:álcool para uma mesma quantidade de catalisador, há também um aumento no rendimento da reação. Para 0,5% de catalisador, os rendimentos obtidos são relativamente baixos, mas seguem a tendência de aumentar de acordo com a razão molar. Há um aumento de rendimento mais considerável entre as razões 1:6 e 1:7 do que entre 1:5 e 1:6. Na porcentagem de 0,75% de catalisador são obtidos os maiores rendimentos de reação para as razões molares 1:6 e 1:7.

Quando utilizado 1% de catalisador nota-se que não há tanta variação nos rendimentos. De fato, há um crescente, porém, é mais regular do que quando utilizadas outras porcentagens de catalisador. Isso demonstra que a quantidade de catalisador utilizada passa a não interferir tanto na reação. Nesta porcentagem de catalisador, ocorreram quedas de rendimento nas razões molares 1:6 e 1:7, devido às reações secundárias. Pela Figura 5, foi possível concluir que a melhor condição experimental encontrada foi a de razão molar óleo:álcool 1:7 e 0,75% de catalisador com rendimento médio de 88,7%.

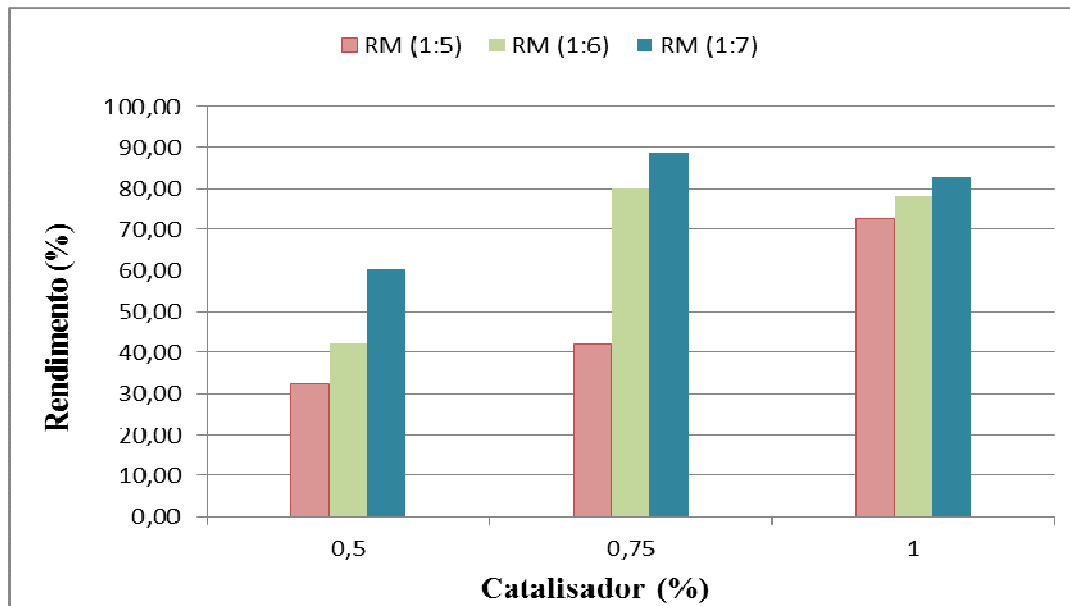


Figura 5 – Estudo da influência da quantidade de catalisador e razão molar óleo:álcool (RM).

3.3. Estudo da Separação de Fases

A primeira etapa do estudo de separação de fases foi feita experimentalmente em laboratório. Nesta etapa, foi utilizado o procedimento descrito no item 2.2 para as transesterificações feitas, com única diferença relacionada à quantidade água adicionada em cada uma para a separação das fases. Foram realizados sete ensaios experimentais de produção de biodiesel, fixou-se a razão molar 1:6, com 0,75% de KOH e as massas de água escolhidas foram de 20g, 30g, 40g, 50g, 60g, 70g e 100g de água. O ponto adequado de adição de água foi analisado conforme mostrado no gráfico da Figura 6(a).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 6(a), nota-se que com um aumento da quantidade de água adicionada, a porcentagem de glicerina presente na fase biodiesel diminui até o valor de 3,98%, quando foi adicionado 60g de água. Este é o melhor ponto de separação pela adição de água, onde há pouca porcentagem de glicerina na fase biodiesel e não ocorre saponificação. Quando se adiciona mais água ao meio, ocorre a reação de saponificação, que consiste na reação de hidrólise do óleo não reagido em meio básico. Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador, formando sabão e glicerina e a glicerina presente na fase biodiesel transfere-se para a fase inferior. A Figura 3(b) mostra essa reação, sendo a fase central do funil de decantação o sabão formado. Portanto a condição de adição de 60 gramas de água à emulsão correspondeu à melhor condição de separação, e esta condição correspondeu a uma proporção mássica emulsão:água experimental de 7:3.

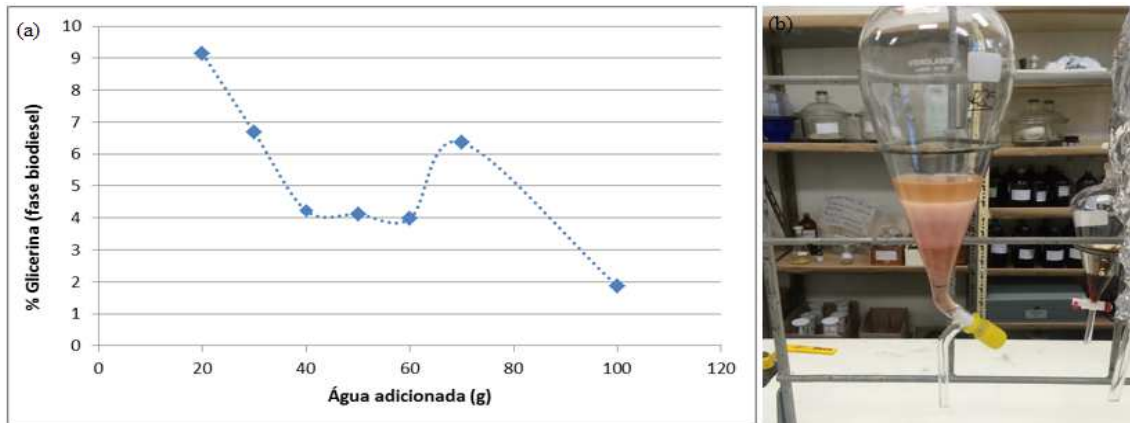


Figura 6 – (a) Gráfico que relaciona a porcentagem de glicerina na fase biodiesel com a massa de água adicionada; (b) Foto do ensaio com adição de 100 g de água.

Na simulação, segunda etapa desse estudo, buscou-se analisar um melhor dimensionamento de equipamentos, nesse caso um extrator, para o processo de separação das fases. O objetivo dessa parte do estudo foi a diminuição do custo operacional, uma vez que, o processo demandaria um custo elevado em escala industrial, devido à grande quantidade de água necessária a ser adicionada para separação, no caso, 60g de água para cerca de 100g de produto formado. Dessa forma, a escolha do ponto adequado de separação baseou-se na influência do custo fixo (número de estágios) e custo operacional (vazão de água alimentada no processo).

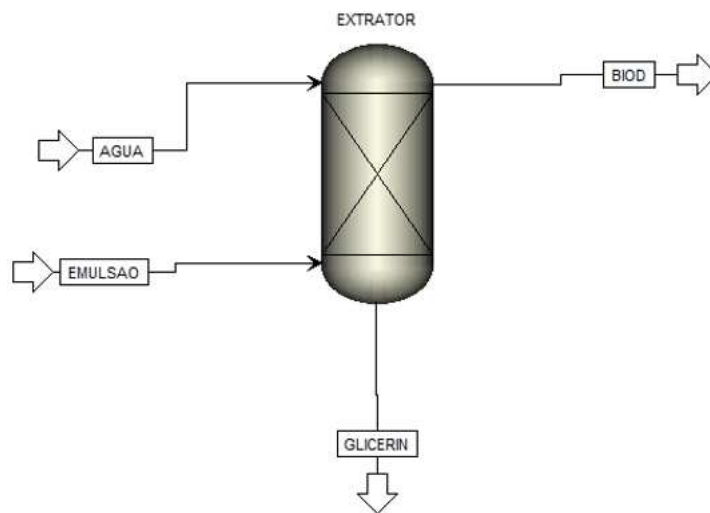


Figura 7– Fluxograma da extração líquido–líquido para a purificação. Correntes (kg/h): AGUA – vazão de água alimentada; EMULSAO – vazão de emulsão alimentada; BIOD – vazão de biodiesel na saída do extrator; GLICERIN – vazão de glicerina na saída do extrator.

No dimensionamento do extrator, mostrado na Figura 7, para determinação do número de estágios teóricos, avaliou-se a porcentagem mássica de etanol no biodiesel na corrente de saída do extrator, com base na porcentagem mássica máxima permitida na norma da ANP n°45/2014. Dessa forma, fixou-se o valor requerido pela norma, 0,2% e o valor de 0,1% para fins comparativos.

Assim, fixou-se a vazão da mistura emulsificada em 10 kg/h e variou-se a razão mássica água:emulsão. De acordo com os resultados apresentados, notou-se que o número de estágios teóricos é inversamente proporcional à vazão de água alimentada no extrator, conforme mostrado na Figura 8. Através da Figura 8, foi possível concluir também que seria interessante o uso de um extrator com cinco estágios, uma vez que a vazão do solvente (água) é um décimo da mistura inicial, ou seja, com a razão mássica água:emulsão 1:10, atingisse o objetivo proposto de 0,1% de etanol na fase biodiesel.

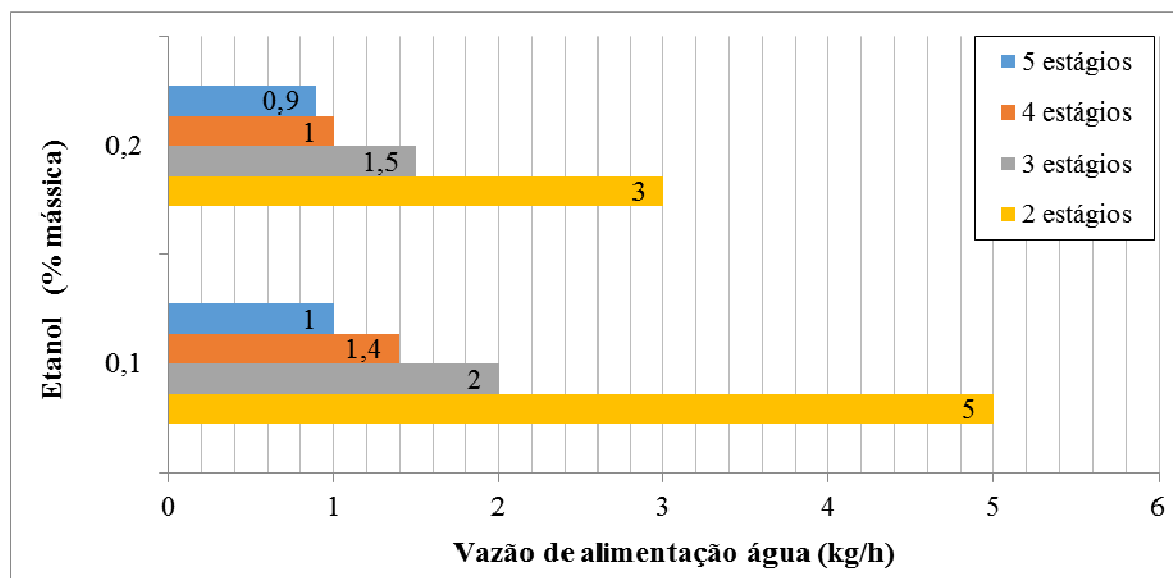


Figura 8 - Relação entre porcentagem mássica de etanol no biodiesel e vazão de água alimentada.

Porém, usando um extrator com cinco estágios, o teor de água no biodiesel ficou muito acima do máximo permitido pela norma, apresentando valor de 2042,90 mg/kg contra os 200 mg/kg da norma, conforme Tabela 4. Dessa forma, foi necessário adicionar ao processo uma coluna de destilação na corrente de biodiesel da saída do extrator, conforme mostrado na Figura 9, para que a água presente no biodiesel fosse retirada. Após o processo de destilação, a corrente rica em biodiesel apresentou quantidade de água dentro da norma ANP nº 45/2014, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 4 – Comparação entre os dados obtidos com a norma ANP nº 45/2014 para a extração 5 estágios e razão mássica água:emulsão 1:10.

Componentes	Índice comparativo (norma ANP)	Propriedades obtidas para o biodiesel
Biodiesel (% mássica) (min.)	96,50	97,90
Água (mg/kg) (máx.)	200,00	2042,90
Etanol (% mássica) (máx.)	0,20	0,10
Glicerina (% mássica) (máx.)	0,25	0,00

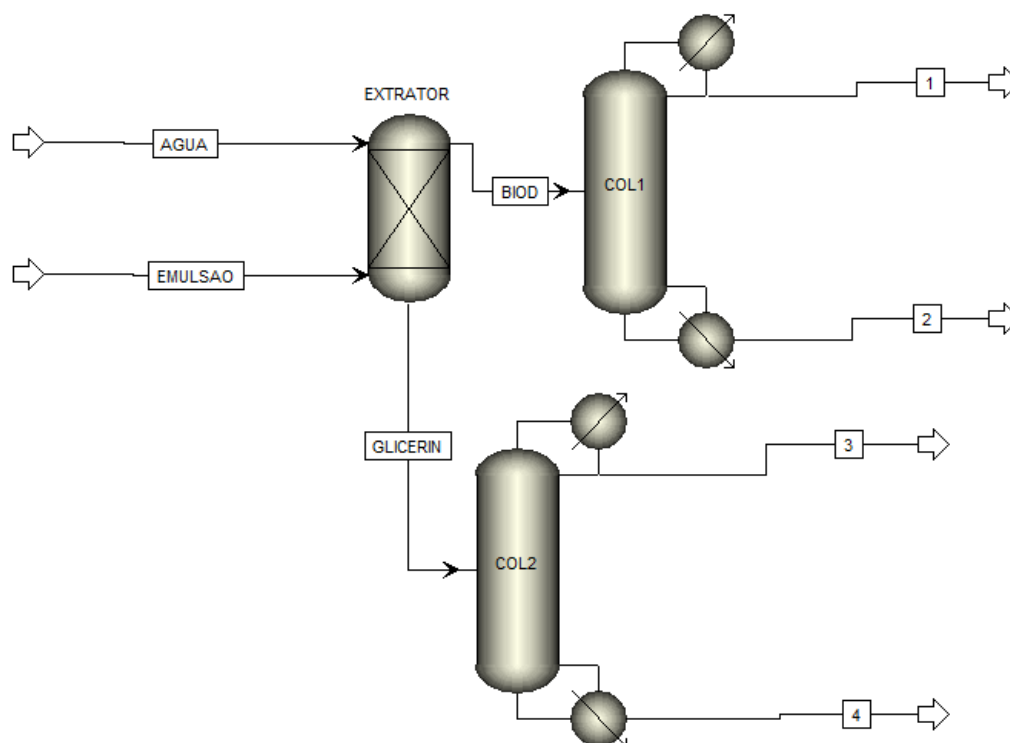


Figura 9 - Fluxograma das colunas de destilação no processo de purificação do biodiesel.

Correntes (kg/h): AGUA – vazão de água alimentada; EMULSAO – vazão de emulsão alimentada; BIOD – vazão de biodiesel na saída do extrator; GLICERIN – vazão de glicerina na saída do extrator; (1) – vazão de água e etanol na saída da Coluna 1; (2) – vazão de biodiesel na saída da Coluna 1; (3) – vazão de água e etanol na saída da Coluna 2; (4) – vazão de glicerina na saída da Coluna 2.

Após passar pela coluna de destilação, o biodiesel deve passar por processo de lavagem, secagem e finalmente ser acondicionado em tanques de armazenamento. O uso de uma segunda coluna de destilação surgiu com o objetivo de recuperar o etanol residual presente na corrente de glicerina da saída do extrator. Dessa forma, o etanol recuperado, tanto na primeira quanto na segunda coluna de destilação, após passar por uma nova coluna de destilação e processo de desidratação, poderá ser novamente inserido no processo na forma anidra.

Tabela 5 - Propriedades do biodiesel após a destilação.

Componentes	BIOD	1	2
Biodiesel (% mássica)	97,90	0,0015	98,20
Água (mg/kg)	2042,90	$4,99 \times 10^{+10}$	15,27
Etanol (% mássica)	0,10	25,10	0,069
Glicerina (% mássica)	0,00	0,00	0,00

3.4. Caracterização do Biodiesel

O biodiesel obtido experimentalmente foi caracterizado e comparado com a norma ANP nº 45/2014. Pôde-se observar, pela Tabela 6, que todas as características analisadas

estavam dentro das especificações.

Tabela 6 - Caracterização do biodiesel produzido comparado com a norma ANP.

Característica	Biodiesel produzido	Norma ANP	Unidades
Ponto de fulgor (mín)	105	100	°C
Viscosidade cinemática a 40°C	3,3417	3,0 a 6,0	mm ² /s
Massa específica a 20°C	866,6	850 a 900	kg/m ³
Ponto de entupimento de filtro à frio (máx)	15	19	°C
Corrosão em lâmina de cobre	1a	1	(—)

Dessa forma, apesar do biodiesel produzido a partir do etanol apresentar uma difícil separação de fases, se a purificação for bem executada, obtém-se biodiesel dentro da normalização ANP nº 45/2014.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na produção de biodiesel indicam que houve conversão para todos os pontos analisados. O melhor resultado apresentado foi referente à condição razão molar óleo:álcool 1:7 e 0,75% de catalisador KOH, obtendo conversão de 88,7%. A reação de transesterificação etílica se torna viável para as razões molares 1:6 e 1:7, como mostrou esse trabalho. Torna-se inadequado, no entanto, para proporções molares inferiores, no caso desse estudo, a razão 1:5, pois não é suficiente para deslocar o equilíbrio da reação para formação de biodiesel. Outro parâmetro analisado foi a variação da quantidade de catalisador usado. Em porcentagens maiores que 0,75%, notou-se uma queda nos rendimentos para as razões molares 1:6 e 1:7, indicando a ocorrência de reações secundárias.

Utilizando-se as melhores condições estudadas (razão molar 1:7, % massa de catalisador 0,75 e proporção mássica emulsão:água 7:3 para separação das fases), fez-se a caracterização do biodiesel obtido de acordo com a ANP nº 45/2014. Após a análise, constatou-se que o biodiesel produzido nesse trabalho está de acordo com a normalização ANP.

Estudou-se experimentalmente a massa adequada de água para que a separação de fases na emulsão formada após transesterificação fosse a mais eficiente possível, e concluiu-se que uma proporção mássica emulsão:água de 7:3 tornou o processo de separação viável. Através de simulação, foi estudado o número de estágios de um extrator para a separação das fases e uma coluna destilação para remoção de água do biodiesel. Através do processo proposto na simulação, foi possível obter um biodiesel com parâmetros de acordo com a ANP, diminuindo o gasto de água na extração e, além disso, viabilizando o possível reuso do etanol ao processo.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário FEI pelo suporte para o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 45**, de 25 de agosto de 2014. Diário Oficial da União, 26 ago. 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 12 abr. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11115**: Insumos - substâncias graxas - determinação do índice de acidez. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, set. 2014. 3p.
- BITTAR, P. **Plenário aprova projeto que aumenta percentual do biodiesel adicionado ao diesel**: proposta segue para sanção presidencial. 2016. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/radio/materias/RADIOAGENCIA/504704-PLENARIO-APROVA-PROJETO-QUE-AUMENTA-PERCENTUAL-DO-BIODIESEL-ADICIONADO-AO-DIESEL.html>>. Acesso em 10 mar. 2016.
- BRASIL. **LEI 13.033/2014 (LEI ORDINÁRIA)**, de 24 de setembro de 2014. Diário Oficial da União, 25 de setembro de 2014. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm>. Acesso em 12 abri.2016.
- CAMPESTRE. **Óleo de coco palmiste**: especificações técnicas. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-coco-palmiste/oleo-de-coco-palmiste-ficha-tecnica/>>. Acesso em: 10 nov. 2015.
- COCKS, L. V.; VAN REDE, C. **Laboratory handbook for oils and fats analysis**. London: Academic Press, 1966.
- DORS, G. **Etanolise enzimática do óleo de palma visando a produção de biodiesel em sistema contínuo**. 2011. 233 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/95880>>. Acesso em: 6 set. 2015.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Dendê**: fonte de óleo para o biodiesel, 2012. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/busca-de-noticias/-/noticia/1487572/dende-fonte-de-oleo-para-biodiesel>>. Acesso em: 25 ago. 2015.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Óleos e gorduras. In: INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. p. 600-601. 2008. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=322853>>. Acesso em: 20 out. 2015.
- KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- MEDEIROS, J. F.; PASA T.L.B., ALMEIDA F.N.C.³, SÉRGIO M.C. , PEREIR N.C. , LIMA O.C.M. Centrifugação: uma alternativa para purificação de biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 3, n.4, p. 235-242, 2014. Disponível em: <http://revistas.ufpr.br/rber/article/view/38615/pdf_28>. Acesso em: 10 nov. 2015.
- PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B.O.; VEIZAGA N. S.; QUERINI C. A. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, 8935- 8941, 2010.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**. v.3, no.5, p. 385-405, 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq>>. Acesso em: 10 set. 2015.

- RODRIGUES, R. A. Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade. In: _____. **O Futuro da indústria: biodiesel**. Coletânea de artigos. Brasília, 2006. p. 49 – 65. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br//arquivos/dwnl_1201279825.pdf>. Acesso em: 27 out. 2015.
- SAAD, E. B. **Etanólise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/cpgquim/pgq/dissert/M03205.pdf>>. Acesso em: 6 set. 2015.
- SILVA, I. S, MAIA, A.C.S., TEIXEIRA, J.C., 3 STRAGEVITCH, L. Estudo do equilíbrio líquido-líquido aplicado à separação biodiesel/glicerol pelo método UNIFAC. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8., 2009, Uberlândia – MG. 27 a 30 jul. 2009. Disponível em: <www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/87122632.pdf>. Acesso em 10 nov. 2015.
- VEIGA FILHO, A. A. Novo ciclo do Proálcool: problemas derivados do aumento da produção do etanol. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 4, n.1, Jan-Jun 2007. ISSN 2316-5146. Disponível em: < <http://www.apta regional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/edicao-2007/2007-janeiro-junho/502-novo-ciclo-do-proalcool-problemas-derivados-do-aumento-da-producao-de-etanol/file.html>>. Acesso em 12 nov. 2015.

BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM-KERNEL OIL

A. C. LUCARINI^{1,*}, N. L. FERREIRA¹, A. M. NATSUMEDA¹, C. B. AGUIAR¹,
C. C. SOUZA¹, C. M. COELHO¹ e F. LARELIO¹

¹FEI University, Department of Chemical Engineering

*E-mail: lucarini@fei.edu.br

ABSTRACT: *It was studied the production of biodiesel using palm-kernel oil from the seed of “dende” by alkaline ethylic transesterification. Different molar ratios of oil: alcohol (1:5, 1:6, 1:7) and percentages of KOH catalyst (0.5, 0.75 and 1%) were studied. The experimental results showed that 1:7 oil:alcohol ratio resulted in higher conversion but the increase in catalyst percentages favored secondary reactions, reducing the conversion. The most efficient condition was 1: 7 oil:alcohol ratio with 0.75% KOH. Biodiesel obtained was purified and characterized, resulting in appropriate values to the ANP standard for the tests performed. It has been done a study of phase separation of the emulsion formed after transesterification. It has been found experimentally that an emulsion: water mass ratio of 7: 3 renders the separation process viable. Through various simulations, a route of unitary operations was traced to purify the products and to reuse the residual alcohol from the process.*

KEYWORDS: Biodiesel; Ethanol; Palm-kernel oil; Transesterification.