

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Daniel Bastos de Rezende

Remoção de Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa do Fruto da Macaúba

Projeto Básico visando o Acoplamento em Usinas de Biodiesel

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadoras:

Profa. Dra. Maria Helena Caño de Andrade

Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa

Belo Horizonte – MG

Junho de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tese de Doutorado

Remoção de Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa do Fruto da Macaúba
Projeto Básico visando o Acoplamento em Usinas de Biodiesel

Autor:

Daniel Bastos de Rezende

Orientadoras:

Profa. Dra. Maria Helena Caño de Andrade

Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa

Junho de 2015

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Professora Dra. Maria Helena e Professora Dra. Vânia, pelo suporte, acadêmico e motivacional, em todos os momentos.

Ao meu amigo Ronaldo Ávila, por não me deixar desistir nos momentos de desânimo.

Ao meu ex-aluno e atual colega engenheiro químico, Carlos Silva, pela importantíssima contribuição no estudo cinético da reação de esterificação.

Aos colegas do Laboratório de Processos e Produtos da Macaúba pela companhia e pela coleta e extração do óleo da polpa da Macaúba.

Aos colaboradores do Laboratório de Ensaio de Combustíveis, pela contribuição com a análise do perfil graxo das amostras de óleo.

À Kurita, representante da Purolite no Brasil, pela doação da resina CT275DR para a realização deste trabalho.

À minha família, especialmente meus pais, Edson e Cecília. Devo aos dois todas as minhas conquistas.

Aos meus amigos, por aguentarem meu mau humor em momentos críticos do doutorado.

A todos vocês, MUITO OBRIGADO!

Resumo

A disponibilidade de matéria-prima de baixo custo é o fator chave para a viabilidade econômica na produção de biodiesel. Conjuntamente com a matéria-prima, outros fatores que elevam os custos no processo de transformação do óleo vegetal ou gordura animal em biodiesel por transesterificação alcalina, estão associados às etapas de purificação da matéria-prima e produtos. Este trabalho pretende ser uma contribuição para a viabilização da cultura da Macaúba como fonte de óleo para a produção de biodiesel. A Macaúba é uma oleaginosa em foco no Estado de Minas Gerais, cuja atual forma extrativista de obtenção a classifica como matéria-prima de acidez elevada, portanto não apta para a produção de biodiesel por processos convencionais. Propõe-se, neste trabalho, o projeto de uma planta industrial contendo processo alternativo de separação dos ácidos graxos livres do óleo da polpa do fruto da Macaúba, tecnicamente viável e ambientalmente correto, visando a adequação desse óleo para a produção de biodiesel por transesterificação etílica via catálise alcalina homogênea. A proposta contempla o desenvolvimento de dois processos principais: primeiramente foca-se na diminuição do teor de ácidos graxos livres por extração líquido-líquido utilizando como solvente o etanol, que, posteriormente será utilizado no processo de transesterificação dos triacilgliceróis por catálise básica, e; o segundo processo, tem como objetivo realizar a esterificação dos ácidos graxos remanescentes utilizando-se resina catiônica como catalisador. Na sequência, tomando-se como base os resultados obtidos, propõe-se um projeto com fluxograma e dimensionamento básico de uma planta industrial de tratamento de óleo de Macaúba com acidez inicial de 15% em massa de ácido oleico com capacidade de 50 kg/h.

Abstract

The availability of a low-cost raw material is a key factor for the economic viability of the production of biodiesel. Together with the raw material, other factors that increase costs in the process of transformation of vegetable oil or animal fat into biodiesel by alkaline transesterification into biodiesel, are associated with the purification steps of the raw materials and products. This work is a contribution to the viability of the culture of Macauba as a source of oil for biodiesel production. The Macauba is an oleaginous crop in focus in the State of Minas Gerais, whose current extractive way of obtaining classifies it as a raw material of high acidity, not suitable for biodiesel production by conventional processes. It is proposed in this paper, the design of an industrial plant containing alternative process, technically feasible and environmentally friendly, for separation of free fatty acids of the oil from the pulp of the fruit of Macauba in order to make it suitable for biodiesel production by transesterification via homogeneous alkaline catalysis. The proposal includes the development of two main processes: first focuses on reducing the free fatty acid content in Macauba oil by liquid-liquid extraction using ethanol as solvent, which will be used latter in the transesterification process of the triglycerides by homogeneous alkaline catalysis, and; the second process, aims to carry out the esterification of the free fatty acids remaining in the Macauba oil using a cation exchange resin as catalyst. After these, it is proposed a pilot plant, based on these two developments, to make the deacidification of Macauba oil with initial acidity of 15% by weight of oleic acid with capacity of 50 kg/h.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo.....	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas	xi
1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Biodiesel	5
3.2. Matéria-Prima	7
3.2.1. A Macaúba.....	8
3.2.2. Ácidos Graxos Livres.....	11
3.2.3. Metanol e Etanol.....	13
3.3. Transesterificação	14
3.3.1. Catálise Alcalina.....	15
3.3.2. Catálise Ácida	19
3.4. Processo Convencional de Produção de Biodiesel.....	19
3.5. Refino de Óleos e Gorduras	22
3.6. Processos Alternativos de Desacidificação de Óleos e Gorduras	26
3.7. Desacidificação de Óleos por Extração Líquido-Líquido	27
3.8. Esterificação	31
3.8.1. Catálise Heterogênea	32
3.8.2. Resina de Troca Iônica.....	34
3.8.3. Cinética e Lei de Velocidade da Reação	37
3.9. Extração Líquido-Líquido.....	40
3.9.1. Diagramas Ternários de Fases.....	45
3.9.2. Extração em Múltiplos Estágios com Contato em Corrente Cruzada	48
3.9.3. Extração em Múltiplos Estágios com Contato em Contracorrente.....	49
3.9.4. Equilíbrio de Fases Líquidas.....	51
3.9.5. Software de Simulação ASPEN PLUS e o Modelo Termodinâmico NRTL.....	53

4. Metodologia Experimental.....	55
4.1. Matéria-Prima	55
4.2. Caracterização do Óleo de Macaúba	56
4.2.1. Índice de Acidez.....	56
4.2.2. Perda por Evaporação	57
4.2.3. Determinação do Perfil Graxo de Amostras.....	57
4.3. Extração Líquido-Líquido.....	58
4.3.1. Modelagem do Equilíbrio de Fases	59
4.4. Esterificação e Determinação da Lei de Velocidade	59
4.4.1. Tratamento Inicial da Resina Catiônica	61
4.4.2. Reutilização da Resina	62
4.5. Simulação da Planta de Pré-tratamento	62
5. Resultados e Discussão	63
5.1. Extração Líquido-Líquido.....	63
5.2. Esterificação	70
5.3. Simulação da Planta de Pré-tratamento do Óleo de Macaúba.....	78
5.3.1. Dimensionamento da Operação de Extração Líquido-Líquido.....	78
5.3.2. Dimensionamento do Reator para a Reação de Esterificação.....	82
5.3.3. Simulação da Planta de Pré-Tratamento	86
5.3.4. Perfil Graxo das Amostras e dos Produtos da Produção em Bancada.....	95
6. Conclusões.....	96
6.1. Extração Líquido-Líquido.....	96
6.2. Esterificação	96
6.3. Processo de Pré-tratamento do óleo de Macaúba	97
7. Sugestão de Trabalhos Futuros	99
8. Bibliografia	100
ANEXO A: Determinação do Perfil Graxo em Gorduras e Óleos Vegetais por Cromatografia Gasosa	107
ANEXO B: Especificação técnica da resina Purolite CT275DR.....	109
ANEXO C: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de Macaúba + ácido oleico + solvente.	110
ANEXO D: Avaliação da ordem da reação de esterificação.....	111
ANEXO E: Resultados das Análises de Determinação do Perfil Graxo das Amostras por Cromatografia Gasosa.....	121

Lista de Figuras

Figura 1 - Fruto da Macaúba.	9
Figura 2 – Estrutura química dos acilgliceróis e do ácido graxo livre.....	12
Figura 3 – Reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel.	14
Figura 4 – Etapas da reação de transesterificação, com formação dos intermediários (Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: 2005).	15
Figura 5 – Mecanismo de transesterificação com catálise alcalina.	17
Figura 6 - Reação de saponificação do ácido graxo livre com o hidróxido de sódio (Miao, X. et al: 2009).....	18
Figura 7 – Formação de ácido graxo livre devida à presença de água.....	18
Figura 8 – Reação de hidrólise com formação do alcóxido e água.	18
Figura 9: Processo de produção do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).....	20
Figura 10: Processamento de oleaginosas (adaptado de Rodrigues, C. E. C.: 2011)	23
Figura 11 – Reação de esterificação (Van Gerpen, J.: 2005).	31
Figura 12: Extração líquido-líquido por corrente cruzada e contracorrente.	42
Figura 13 – Diagrama ternário de coordenada triangular (Treybal, R. E.: 1981).	46
Figura 14 – Regra da mistura para diagrama ternário de coordenada triangular (Treybal, R. E.: 1981).	47
Figura 15 – Sistema de três líquidos, A e B parcialmente miscíveis (Treybal, R. E.: 1981).	48
Figura 16 – Extração líquido-líquido em múltiplo estágios e solvente em corrente cruzada (Treybal, R. E.: 1981).	49
Figura 17 – Extração em múltiplos estágio com contato em contracorrente (Treybal, R. E.: 1981).	49
Figura 18 – Diagrama de extração líquido-líquido em múltiplo estágios e solvente em contracorrente (Treybal, R. E.: 1981).....	50
Figura 19: Célula utilizada para extração líquido-líquido.....	59
Figura 20: Reator utilizado nas reações de esterificação.....	61
Figura 21: Tratamento inicial da resina para remoção de água residual.....	61
Figura 22: Diagrama ternário de fases da mistura triacilgliceróis + ácidos graxos livres + etanol anidro.	64
Figura 23: Diagrama ternário de fases da mistura triacilgliceróis + ácidos graxos livres + etanol hidratado.....	65
Figura 24: Comparação entre os resultados de extração com etanol anidro e etanol hidratado.	66
Figura 25: Valores da seletividade para os dados experimentais de extração líquido-líquido... 67	
Figura 26: Comparação dos resultados obtidos da extração líquido-líquido de ácidos graxos livres com etanol anidro com resultados disponíveis na literatura.	68
Figura 27: Comparação dos resultados obtidos da extração líquido-líquido de ácidos graxos livres com etanol anidro com resultados disponíveis na literatura.	69
Figura 28: Índice de acidez em base livre de etanol em função do tempo de reação de esterificação.	73

Figura 29: Redução do índice de acidez em função do tempo de reação de esterificação.....	74
Figura 30: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a primeira batelada.....	75
Figura 31: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a segunda batelada.....	75
Figura 32: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a terceira batelada.....	76
Figura 33: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quarta batelada.....	76
Figura 34: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quinta batelada.....	77
Figura 35: Representação qualitativa da área necessária para a conversão desejada em um CSTR.....	84
Figura 36: Representação qualitativa das áreas necessárias para a conversão desejada em dois CSTRs em série.....	85
Figura 37: Impelidores tipo turbina de pás inclinadas (a) e tipo turbina de pás retas 90° (b). Fonte: http://torkflex.com.br/	86
Figura 38: Operação de extração líquido-líquido em três estágios em corrente cruzada.....	87
Figura 39: Proposta de planta de pré-tratamento de óleo de Macaúba com acidez inicial de 12,92% em massa de ácido oleico.....	89
Figura 40: Mistura do óleo e do solvente nas etapas de extração líquido-líquido.....	90
Figura 41: Separação de fases após a agitação nas etapas de extração líquido-líquido.....	90
Figura 42: Reator rotativo utilizado na produção em bancada.....	91
Figura 43: Vaso de reação.....	91
Figura 44: Rotavapor utilizado para a remoção do solvente no extrato e no produto da esterificação.....	92
Figura 45: Óleo neutro resultante do pré-tratamento.....	92
Figura 46: Separação de fases com formação de fase intermediária.....	94
Figura 47: Separação de fases sem formação de fase intermediária.....	94
Figura D.1: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a primeira batelada.....	111
Figura D.2: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a primeira batelada.....	111
Figura D.3: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a primeira batelada.....	112
Figura D.4: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a primeira batelada.....	112
Figura D.5: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a segunda batelada.....	113
Figura D.6: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a segunda batelada.....	113
Figura D.7: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a segunda batelada.....	114
Figura D.8: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a segunda batelada.....	114

Figura D.9: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a terceira batelada.....	115
Figura D.10: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a terceira batelada.	115
Figura D.11: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a terceira batelada.	116
Figura D.12: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a terceira batelada.	116
Figura D.13: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a quarta batelada.....	117
Figura D.14: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quarta batelada.....	117
Figura D.15: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a quarta batelada.....	118
Figura D.16: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a quarta batelada.....	118
Figura D.17: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a quinta batelada.....	119
Figura D.18: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quinta batelada.....	119
Figura D.19: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a quinta batelada.....	120
Figura D.20: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a quinta batelada.....	120

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Produção anual de óleo por hectare cultivado (kg/ha).....	8
Tabela 2: Composição do óleo da polpa do fruto da Macaúba (Pimenta, T. V.: 2010).	10
Tabela 3: Composição dos principais triacilgliceróis presentes no óleo de Macaúba (Silva, C. A. S. et. al: 2010).....	11
Tabela 4: Resultados obtidos na determinação do equilíbrio líquido-líquido utilizando-se como solvente o etanol anidro 99,5%, na temperatura de 25°C.	63
Tabela 5: Resultados obtidos na determinação de equilíbrio líquido-líquido utilizando-se como solvente o etanol hidratado 95%, na temperatura de 25°C.	63
Tabela 6: Balanço de massa dos ensaios equilíbrio líquido-líquido.	64
Tabela 7: Caracterização das amostras para acompanhamento da reação de esterificação na primeira batelada.....	71
Tabela 8: Caracterização das amostras para acompanhamento da reação de esterificação na segunda batelada.	71
Tabela 9: Caracterização das amostras para acompanhamento da reação de esterificação na terceira batelada.	72
Tabela 10: Caracterização das amostras para acompanhamento da reação de esterificação na quarta batelada.....	72
Tabela 11: Caracterização das amostras para acompanhamento da reação de esterificação na quinta batelada.	73
Tabela 12: Valores das constantes de velocidade considerando-se reações de pseudo-primeira ordem.....	77
Tabela 13: Parâmetros binários do método NRTL para o sistema triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + solvente (3) na temperatura ambiente para o sistema contendo etanol anidro como solvente.....	79
Tabela 14: Parâmetros binários do método NRTL para o sistema triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + solvente (3) na temperatura ambiente para o sistema contendo etanol hidratado como solvente.	79
Tabela 15: Composição das fases de acordo com o modelo NRTL obtido para o sistema com etanol anidro.....	80
Tabela 16: Composição das fases de acordo com o modelo NRTL obtido para o sistema com etanol hidratado.....	80
Tabela 17: Possibilidades de extração líquido-líquido em corrente cruzada simuladas no ASPEN PLUS 8.4 para o sistema com etanol hidratado com alimentação de óleo com 15% de acidez. 81	
Tabela 18: Volume do CSTR para conversão de 90% dos ácidos graxos livres nas condições pré-definidas.	84
Tabela 19: Volume dos dois CSTRs para conversão de 90% dos ácidos graxos livres nas condições pré-definidas.	85
Tabela 20: Comparação entre as correntes simuladas e da produção em bancada da extração líquido-líquido.	93
Tabela 21: Composição de ácidos graxos nas amostras originais, no extrato e no óleo desacidificado resultante do teste de bancada.	95
Tabela B.1: Características físico-químicas típicas da Purolite CT275DR.....	109

Tabela C.1: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de Macaúba (1) + ácido oleico (2) + etanol (4) + água (5) a 25 °C (Rezende, J. R.: 2009).....	110
Tabela E.1: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da amostra primária de óleo de Macaúba com baixa acidez.	121
Tabela E.2: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da amostra primária de óleo de Macaúba com acidez elevada.	121
Tabela E.3: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da corrente de extrato das etapas de extração líquido-líquido resultante do teste de bancada.	122
Tabela E.4: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata do produto final do teste de desacidificação de bancada.....	122

Lista de Abreviaturas

AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CG	Cromatografia gasosa
CSTR	<i>Continuous-stirred tank reactor</i>
DTG	Derivada da curva TG.
FFA	Free Fatty Acid
FT-IR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
NRTL	Non-Randon Two-Liquid model
PFR	<i>Plug-flow reactor</i>
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical model

1. Introdução

Temas como aquecimento global, crédito de carbono, emissões veiculares e combustíveis renováveis estão cada vez mais em pauta, e têm sido prioridade de pesquisadores em todo o mundo. Sustentabilidade deixou de ser um modismo para virar uma necessidade e a busca por soluções energéticas limpas tem tomado dimensões cada vez maiores. No Brasil, juntamente com o etanol, o biodiesel é um dos biocombustíveis que recebe grande aporte de recursos para pesquisas e desenvolvimentos.

Definindo de forma simples, o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, obtido a partir de óleo vegetal ou gordura animal e que pode ser utilizado em substituição total ou parcial ao diesel mineral. A rota mais comum de produção industrial contempla a reação de transesterificação, na qual o óleo ou gordura reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, gerando glicerol e ésteres alquílicos, o biodiesel.

A disponibilidade de matéria-prima de baixo custo é o fator chave para a viabilidade econômica na produção de biodiesel, uma vez que seu impacto no preço final é superior a 85%. Nos Estados Unidos e no Brasil, a soja é considerada a matéria-prima principal. Na Europa, prevalece-se a utilização da colza. Devido às condições edafoclimáticas, o óleo de palma é apontado ser de elevado potencial nos países tropicais (MME:2010).

No Estado de Minas Gerais, são considerados como potenciais fontes de óleo para produção de biodiesel o nabo forrageiro, planta utilizada para adubação verde e como alimentação animal, o pinhão manso, planta imprópria para uso na alimentação humana ou animal, mas, excelente no uso como fertilizante, e a Macaúba, palmeira encontrada em grande quantidade em oito estados do Brasil e com predominância em Minas Gerais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Conjuntamente com a matéria-prima, outros fatores que elevam os custos no processo de transformação do óleo vegetal ou gordura animal em biodiesel por transesterificação alcalina, estão associados às etapas de purificação da matéria-prima e produtos. Adicionalmente, tem-se geração de efluentes industriais e a impossibilidade de reaproveitamento do catalisador.

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando contornar essas limitações, reduzir as restrições quanto à qualidade da matéria-prima, minimizar o número de operações de purificação da matéria-prima, do biodiesel e coprodutos e, conseqüentemente, diminuir a geração de efluentes e custos.

Este trabalho pretende ser uma contribuição para a viabilização da cultura da Macaúba como fonte de óleo para a produção de biodiesel. No estado de Minas Gerais, considerando os três maciços naturais nas regiões de Montes Claros, Abaeté e grande Belo Horizonte, estima-se uma disponibilidade anual de frutos, em estado nativo, superior a 100 mil toneladas (Silva, J. C.: 2007). Destacam-se também as plantações planejadas implantadas na cidade de Lima Duarte, cerca de mil hectares (SEAPA: 2011). Apesar desse potencial, existe uma restrição ao

aproveitamento do fruto da Macaúba em função da forma de coleta e beneficiamento do fruto, que propicia a obtenção de óleos com teor de acidez que podem variar de cerca de 3% até 40% em massa de ácido oleico. Esses teores elevados inviabilizam o uso desse óleo, uma vez que as Usinas de Biodiesel implantadas no Brasil utilizam o processo convencional de transesterificação, que requer matéria-prima com teor de ácido graxos livres inferiores a 0,5% (Van Gerpen, J.: 2005).

Nesse sentido, neste trabalho, propõem-se avaliar, em escala de laboratório, métodos de remoção dos ácidos graxos livres de óleo extraído da polpa do fruto da Macaúba, visando a sua adequação para a produção de biodiesel via transesterificação alcalina homogênea. Na primeira etapa desse processo, pretende-se remover a maior parte dos ácidos graxos livres por processo de extração líquido-líquido, utilizando-se o etanol como solvente extrator. Na segunda etapa, os ácidos graxos livres remanescentes no óleo serão esterificados na presença de um catalisador heterogêneo. O catalisador heterogêneo utilizado será a resina catiônica Purolite CT275DR, que em trabalho anterior, realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos e Produtos da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, apresentou resultados promissores (Rezende, D. B.: 2011). Outro foco do trabalho reside na utilização do etanol no lugar do metanol, dificultando alguns aspectos técnicos do processo de produção, porém, com as vantagens de ser menos tóxico e ser proveniente de uma fonte renovável, cuja tecnologia de produção é nacionalmente relevante: produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

Este trabalho apresenta diversos pontos como aspectos inéditos: a modelagem de uma operação de extração líquido-líquido a partir de uma amostra real de óleo de Macaúba ácido sem qualquer tratamento prévio, como degomagem ou neutralização; a determinação da cinética de esterificação de uma amostra de óleo de Macaúba real via catálise heterogênea, sem tratamento prévio; a avaliação da saturação e reuso da resina catiônica Purolite CT275DR; e a integração das operações de extração líquido-líquido e esterificação os ácidos graxos livres remanescentes do processo de extração como processo de tratamento do óleo de Macaúba visando a produção do biodiesel.

A presente Tese de Doutorado apresenta no Capítulo 2 uma descrição dos objetivos deste trabalho. A revisão da literatura científica disponível sobre biodiesel, transesterificação, esterificação e extração líquido-líquido, catalisadores e reagentes está apresentada no Capítulo 3. No Capítulo 4 apresenta-se a metodologia experimental para os testes de extração líquido-líquido, bem como das reações de esterificação e caracterização dos reagentes, catalisadores e produtos. No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões. No Capítulo 6 apresentam-se as conclusões e no Capítulo 7 as sugestões de trabalhos futuros. Finalizando, no Capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração deste trabalho.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Esta tese tem como objetivo geral a proposição de uma planta industrial contendo processo alternativo de separação dos ácidos graxos livres do óleo da polpa do fruto da Macaúba, tecnicamente viável e ambientalmente correto, visando a adequação desse óleo para a produção de biodiesel por transesterificação etílica via catálise alcalina homogênea. A proposta contempla o desenvolvimento de dois processos principais: no primeiro foca-se na diminuição do teor de ácidos graxos livres por extração líquido-líquido utilizando como solvente o etanol e; no segundo processo, a realização da esterificação dos ácidos graxos remanescentes utilizando-se resina catiônica como catalisador. Na sequência, é proposto um processo com dimensionamento básico de uma planta industrial de desacidificação do óleo da Macaúba com capacidade de 50 kg/h, suficiente para atender a pequenas produções de óleo, contendo os processos desenvolvidos neste trabalho.

2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, citam-se:

- Avaliação da técnica de extração líquido-líquido para a remoção de ácidos graxos livres presentes no óleo da polpa da Macaúba, com a obtenção dos diagramas ternários de fases da mistura ácidos graxos livres + triacilgliceróis + etanol 99,5% e da mistura ácidos graxos livres + triacilgliceróis + etanol 95%. Os ácidos graxos livres e os triacilgliceróis utilizados nos ensaios são oriundos da polpa do fruto da Macaúba. O óleo utilizado não possui qualquer tratamento prévio, como degomagem ou neutralização, e os ácidos graxos presentes são resultados da degradação do próprio óleo da Macaúba.
- Utilização dos dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para a modelagem matemática do sistema ternário utilizando o modelo termodinâmico NRTL (*non-random two-liquid model*) com o auxílio do software ASPEN PLUS 8.4.
- Simulação do processo de extração líquido-líquido para a remoção dos ácidos graxos livres presentes nos óleos de polpa da Macaúba de alta acidez, utilizando o simulador ASPEN PLUS 8.4.
- Dimensionamento de um processo contínuo de extração líquido-líquido para a planta piloto de desacidificação do óleo da polpa do fruto da Macaúba, conforme descrito.
- Avaliação da técnica de esterificação dos ácidos graxos livres remanescentes na fase rica em óleo proveniente da extração líquido-líquido, utilizando a resina catiônica PUROLITE CT275DR como catalisador ácido heterogêneo.

- Determinação da Lei de Velocidade da reação de esterificação a partir de parâmetros reacionais ótimos verificados em trabalhos anteriores (Rezende, D. B.: 2011).
- Dimensionamento de um reator de mistura contínuo para a etapa de esterificação da planta piloto de desacidificação do óleo da polpa do fruto da Macaúba.
- Proposição de uma planta industrial de desacidificação de óleo de Macaúba com capacidade de produção de 50 kg/h, baseando nos processos desenvolvidos neste trabalho.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biodiesel

Entende-se como energia limpa aquela que não libera, ou libera de forma reduzida quando comparada às fontes de energias fósseis, resíduos e gases que contribuem para o aquecimento global, seja durante o processo de produção, seja durante o consumo. O uso de combustíveis fósseis libera grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando os impactos do efeito estufa. Seu uso libera também óxidos de enxofre, um dos poluentes responsáveis pela chuva ácida.

Apesar da intensificação mundial pela procura por fontes de combustível e o surgimento de fontes alternativas renováveis, projeções indicam que até 2035, os combustíveis fósseis serão responsáveis por mais da metade dessa oferta. Os biocombustíveis corresponderão a 8% do consumo mundial de combustíveis de transporte em 2035, um aumento considerável quando comparado aos 3% alcançados em 2009 (MME:2010).

Dentre as energias limpas destacam-se a energia solar, a energia eólica, a energia de usinas hidroelétricas, o biogás, o etanol e biodiesel. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol a partir da cana-de-açúcar e possui os melhores indicadores de produção, em consequência de sua curva de aprendizado, pois este país utiliza o etanol há mais de trinta anos. Destaca-se, também, o biodiesel, substituto do diesel de petróleo, em que o Brasil se transformou, em poucos anos, em um dos maiores produtores mundiais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, o biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais com características físico-químicas específicas (Resolução ANP N°7: 2008). Outro conceito bastante aceito para biodiesel é o de combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo Diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol com um álcool de cadeia curta, usualmente o metanol e o etanol (Parente, E. J. S: 2009). Para a obtenção do biodiesel, o óleo vegetal ou a gordura animal é submetido a uma reação química denominada reação de transesterificação. Nessa reação, o óleo ou a gordura, constituídos basicamente por triacilgliceróis, reagem com um álcool (metanol, etanol ou outro álcool de cadeia curta), na presença de um catalisador (ácido ou alcalino) gerando moléculas de biodiesel (ésteres alquílicos) e glicerol (Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: 2005).

Pela relativa simplicidade na sua produção e pela disponibilidade de terras ociosas propícias ao cultivo de oleaginosas, o biodiesel é um combustível com potencial para produção

de grandes volumes, capaz de atender tanto ao mercado interno, quanto direcionar o seu excedente para a exportação, como acontece hoje com o etanol (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

Até Junho de 2014, o percentual de biodiesel misturado ao diesel era 5% em volume. Em dezembro de 2012 a produção brasileira foi de 233 milhões de litros, com acumulado no ano de 2,7 bilhões de litros, entretanto com capacidade instalada de produção de 6,8 bilhões de litros por ano. Nessa mesma data, o óleo de soja se manteve como a matéria-prima mais utilizada, com 70,6% de participação, seguida pela gordura bovina e pelo óleo de algodão com 20,9% e 4,6%, respectivamente (MME:2014). Atualmente, a produção de biodiesel encontra-se muito dependente da soja. O investimento em pesquisas deve fornecer novas alternativas viáveis de produção a partir de novas matérias-primas, como a palma, a Macaúba e o pinhão manso (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009). Nos Estados Unidos, a soja também é considerada a matéria-prima principal. Na Europa, prevalece-se a utilização da colza. Devido suas condições edafoclimáticas, o Brasil apresenta uma das maiores diversidades de matéria-prima. (Knothe, G. et al: 2005). Porém, essas fontes ainda são pouco utilizadas em larga escala. Em Julho de 2014, o percentual de biodiesel no Diesel passou para 6%. Em novembro do mesmo ano, o percentual subiu para 7%. Essa ampliação possibilitará a redução da emissão de 23 milhões de toneladas de gás carbônico até 2020, considerando-se o ciclo fechado de carbono dos biocombustíveis. Além disso, o País deixará de importar 1,2 bilhão de litros de Diesel por ano (*Automotive Business*: 2014).

Destaca-se que o preço do óleo de soja possui grandes oscilações no mercado, o que pode causar instabilidade no processo de produção de biodiesel a partir do mesmo. Como exemplo, a cotação do óleo de soja em São Paulo saltou de aproximadamente R\$1,80 em janeiro de 2012 para aproximadamente R\$2,40 por litro em julho do mesmo ano. Essa alta reflete um cenário de oferta de soja mais apertada em relação à demanda no âmbito global (MME:2013). O uso de outras oleaginosas poderá regular estas flutuações de preço, mantendo o mercado do biodiesel mais estável.

Diversas são as fontes de triacilgliceróis (comumente chamados de triglicerídeos) para produção de biodiesel. É possível produzir biodiesel a partir de óleos de soja, canola, algodão, mamona, pinhão-manso, palma, coco, nabo forrageiro, girassol, crambe e Macaúba, gorduras animais, sobretudo o sebo bovino, algas, óleos de fritura e esgoto, dentre outras fontes. Geralmente, fatores geográficos, climáticos e econômicos determinam a matéria-prima de maior interesse para a produção do biodiesel. Atualmente, as matérias-primas de baixo custo são aquelas com elevada acidez (Bianchi, C. L.; Boffito, D. C.; Pirola, C.; Ragaini, V.: 2009), como óleo residual de fritura, alguns óleos não utilizados para alimentação, como o de pinhão manso e óleos extraídos de frutos que não foram colhidos no período adequado. Entretanto, essas matérias-primas possuem restrições para utilização na produção de biodiesel através dos processos tradicionais e consolidados industrialmente, gerando a necessidade de um pré-

tratamento do óleo, bem como procedimentos adicionais na etapa de purificação do produto, tendo como consequência uma elevação do custo de produção.

Mesmo com uma variedade de opções de matéria-prima, mais de 80% do biodiesel do Brasil é produzido a partir do óleo de soja, embora essa fonte possua baixa produtividade em óleo por hectare plantado. Essa preferência ocorre por diversas razões, com destaque ao fato da soja possuir uma cadeia produtiva bem estruturada, com tecnologia de produção, rápido retorno do investimento e garantia de abastecimento (Dall'Agnol, A.; 2007).

Há que se destacar que, o principal motivo da soberania da soja como matéria-prima na produção de biodiesel está nos seus produtos principais. O óleo de soja é consequência da demanda, sempre crescente, por mais farelo proteico, utilizado como ração animal. Assim, se o objetivo for o de elevar a contribuição de outras fontes de triacilgliceróis na produção de biodiesel, as novas fontes e produtos devem ser mais competitivos, seja criando incentivos fiscais, seja criando processos produtivos alternativos, técnica e economicamente viáveis, para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas consideradas menos nobres que a soja (Dall'Agnol, A.; 2007).

Ressalta-se que o processo de produção de biodiesel mais adotado atualmente em escala industrial é a transesterificação via catálise homogênea alcalina devido à sua simplicidade tecnológica e ao elevado rendimento de produção. Porém, essa rota produtiva apresenta problemas que agregam custo ao processo, como a necessidade de utilização de matérias-primas nobres com baixa acidez e a impossibilidade da reutilização do catalisador, que se perde com os efluentes da produção. Assim, a necessidade de utilização de matéria-prima com baixa acidez impossibilita a utilização de óleos residuais de fritura e de algumas plantas nativas de produção extrativista, como a Macaúba, sem que haja um pré-tratamento das mesmas.

Atualmente, as matérias-primas consideradas de baixo custo são aquelas com elevada acidez, como óleo residual de fritura, alguns óleos não utilizados para alimentação, como o de pinhão manso e óleos extraídos de frutos que não foram colhidos no período adequado. Entretanto, essas matérias-primas possuem restrições de uso na produção de biodiesel através dos processos mais tradicionais e consolidados industrialmente em função da necessidade de realização de pré-tratamento desses óleos, principalmente para a redução do teor de acidez, onerando o produto (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

3.2. Matéria-Prima

Há mais de 4.000 espécies vegetais das quais se podem extrair óleos. Alguns exemplos mais comumente utilizados para esta finalidade estão relacionados na Tabela 1 em ordem crescente de produção de óleo por hectare (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012).

Tabela 1 – Produção anual de óleo vegetal por hectare cultivado (kg/ha).

Plantação	Produção	Plantação	Produção	Plantação	Produção
Milho	145	Abóbora	449	Papoula	978
Tremoço	195	Mostarda	481	Colza	1000
Hibisco	230	Camelina	490	Oliva	1019
Calêndula	256	Gergelim	585	Mamona	1188
Algodão	273	Cártamo	655	Jojoba	1528
Cânhamo	305	Arroz	696	Pinhão manso	1590
Soja	375	Noz	790	Abacate	2217
Café	386	Girassol	800	Coco	2260
Linhaça	402	Cacau	863	Palma	5000
Avelã	405	Amendoim	890	Macaúba	5000

Atualmente, aproximadamente 85% dos custos de produção do biodiesel correspondem ao preço do óleo utilizado. Esse alto valor se deve à necessidade de utilização de óleos considerados nobres, com baixa acidez, como o óleo de soja, devido às limitações dos processos de produção de biodiesel atualmente adotados (Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: 2011).

Além disso, o aumento percentual da utilização do biodiesel em relação ao diesel está ligada à diversificação da matéria-prima para sua produção. Atualmente, mesmo se todos os óleos vegetais e gorduras animais disponíveis no mercado fossem utilizados na produção do biodiesel, não seria suficiente para suprir toda demanda de Diesel mineral (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012).

3.2.1. A Macaúba

Com o crescimento mundial da demanda e dos preços dos óleos vegetais, o cultivo e o uso de plantas oleaginosas com alta produtividade de óleo se fazem necessários, especialmente quando usados para a produção de biocombustíveis. Devido à essa necessidade, os investimentos em pesquisa e desenvolvimento em extração e refino de óleos vêm crescendo (Costa, P. A.: 2012).

Macaúba é o nome brasileiro mais usado para denominar as palmeiras do gênero *Acrocomia*, família Palmae. Existem quinze diferentes espécies dessas palmeiras, das quais dez são encontradas no Brasil. A espécie *Acrocomia aculeata* é a de maior dispersão no Estado de Minas Gerais, podendo produzir mais de 20 toneladas de frutos por hectare, desenvolvendo-se bem em regiões de altitudes entre 500 m e 1000 m, índices pluviométricos inferiores a 1500 mm e temperaturas entre 15 °C e 35 °C. Em pesquisa realizada pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC – em uma população oscilante de 100 a 216 palmeiras por hectare, o rendimento de óleo variou entre 1500 kg/ha a 5000 kg/ha. Essas características fazem da

Macaúba uma cultura com grande potencial para a produção do biodiesel no Estado de Minas Gerais (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

O fruto da Macaúba, cuja representação esquemática pode ser vista na Figura 1, é composto por epicarpo duro de coloração marrom-amarelada (casca externa), mesocarpo amarelo (polpa), endocarpo duro, escuro e fortemente aderido à polpa, contendo uma ou duas amêndoas oleaginosas. Casca, polpa e amêndoas possuem potenciais para utilização industrial, como a extração de óleo (Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.; Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Brito, M. S. F.: 2009).

Tanto a polpa quanto a amêndoa são comestíveis. O óleo da polpa é rico em carotenoides e tocoferóis, especialmente α -tocoferol, representando uma importante fonte de vitamina A e E (Coimbra, M. C.; Jorge, N.: 2011). Pode ser utilizado como alimento, fabricação de sabão e na produção de medicamentos caseiros (Bora, P. S.; Rocha, R. V. M.: 2004).

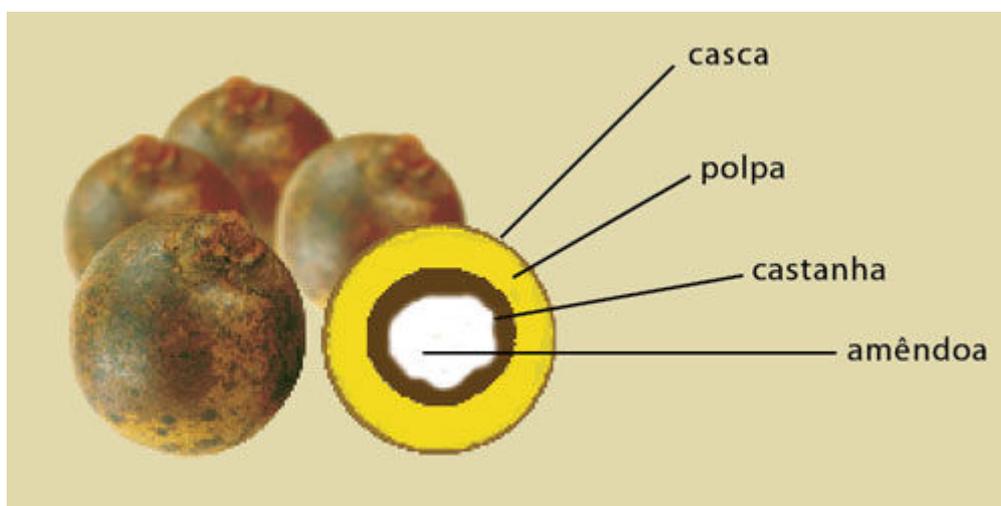


Imagem: Geraldo Magela Perpétuo

Figura 1 - Fruto da Macaúba.

O melhor momento de colheita é quando os primeiros frutos começam a cair do cacho. Neste estado inicial, o fruto apresenta grau de maturação ótimo e qualidade adequada para processamento. Quando não são colhidos nesse período, acumulam-se no solo, ficando expostos por longos períodos a microorganismos que provocam a deterioração dos triacilgliceróis da polpa, produzindo ácidos graxos livres (Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.; Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Brito, M. S. F.: 2009).

Em relação ao óleo extraído da polpa do fruto da Macaúba, há a predominância de ácidos graxos insaturados, correspondendo a aproximadamente 80% m/m do total. Destacam-se os maiores percentuais do ácido oleico, seguido pelo ácido linoleico. O ácido palmítico é o maior representante dos ácidos graxos saturados, com percentuais próximos a 16% m/m para frutos

do Estado de Minas Gerais. A Tabela 2, apresenta a composição de uma amostra de óleo da polpa de Macaúba coletada no campus da Universidade Federal de Minas Gerais (Pimenta, T. V.: 2010).

Tabela 2: Composição do óleo da polpa do fruto da Macaúba (Pimenta, T. V.: 2010).

Ácido graxo	Sigla	MM (g.mol ⁻¹) ^a	Grupos ^b	Percentuais (% m/m)
Mirístico	M	228,38	14:0	0,03
Palmitico	P	256,43	16:0	16,51
Palmitoléico	Po	254,42	16:1	2,97
Margárico	Ma	270,45	17:0	0,05
Heptadecenóico	Mg	268,43	17:1	0,08
Estearico	S	284,49	18:0	2,89
Oleico	O	282,47	18:1	67,66
Linoleico	Li	280,45	18:2	8,82
Linolênico	Le	278,44	18:3	0,81
Araquídico	A	312,54	20:0	0,16
Erúcico	E	338,57	22:1	0,03
% Saturados				19,63
% Insaturados				80,37

^a MM = massa molar. ^b C_{x,y}, onde x = número de carbonos e y = número de ligações duplas.

Como pode ser visto na tabela 2, o óleo da polpa da Macaúba é predominantemente constituído pelos ácidos graxos oleico e palmítico, o que o coloca entre os óleos promissores para fins alimentícios (Costa, P. A.: 2012). A tabela 3 apresenta a provável composição dos principais triacilglicerois presentes no óleo de Macaúba, com massa molar média de 864,7 g/mol (Silva, C. A. S.; Sanaiotti, G.; Lanza, M.; Follegatti-Romero, L. A.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C.: 2010).

Por ser totalmente aproveitada, a Macaúba é uma oleaginosa de grande potencial econômico. Fornece palmito, retirado do seu broto terminal, ração animal, obtida através do seu material fibroso, e carvão vegetal, proveniente da castanha seca. Sua estirpe é bastante utilizada na confecção de calhas, moirões, ripas e caibros. As folhas podem ser utilizadas na produção de linhas, cordas, cestos, balaies e chapéus. Todavia, o principal produto da Macaúba é o óleo obtido da polpa e da amêndoa, que pode ser utilizado na indústria alimentícia, oleoquímica e de biocombustíveis (Costa, P. A.: 2012).

Tabela 3: Composição dos principais triacilgliceróis presentes no óleo de Macaúba (Silva, C. A. S. et. al: 2010).

Triacilglicerol ^a	MM (g.mol ⁻¹) ^b	Grupos ^c	Percentuais (% m/m)
PPP	807,33	48:0	0,91
PPoP	805,32	48:1	0,57
POP	833,37	50:1	7,56
PPoO	831,35	50:2	4,86
PPoLi	829,34	50:3	1,19
POS	861,42	52:1	1,99
POO	859,41	52:2	21,09
POLi	857,39	52:3	14,49
PoOLi	855,38	52:4	4,13
PoLiLi	853,36	52:5	0,60
SOO	887,46	54:2	2,82
OOO	885,45	54:3	19,73
OOLi	883,43	54:4	14,50
OLiLi	881,41	54:5	4,72
OLiLe	879,40	54:6	0,84

^a Cada triacilglicerol é formado por três ácidos graxos, cujos significados das siglas podem ser visualizados na Tabela 2.

^b MM = massa molar.

^c C_xy, onde x = número de carbonos e y = número de ligações duplas.

3.2.2. Ácidos Graxos Livres

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, saturados ou insaturados, encontrados naturalmente como partes constituintes das moléculas de triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol ou como ácidos graxos livres em óleos vegetais e gordura animal. Nesse último caso, não estão ligados a um glicerol e conferem um caráter ácido ao óleo ou gordura (U.S. Department of Energy: 2004). A Figura 2 apresenta a estrutura química dessas moléculas.

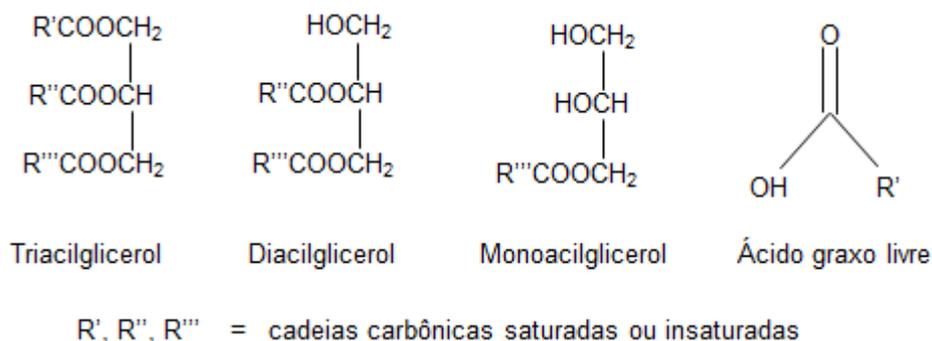


Figura 2 – Estrutura química dos acilgliceróis e do ácido graxo livre.

Os ácidos graxos livres ocorrem naturalmente em óleos brutos e seu teor pode ser elevado durante o armazenamento ou a manipulação. Alguns óleos brutos apresentam o teor de ácidos graxos livres mais elevados, devido à hidrólise enzimática ou más condições durante transporte ou armazenamento dos grãos. O teor de ácidos graxos livres é um bom indicador da qualidade do óleo (Rezende, J. R.: 2009).

Nos óleos e gorduras, a presença de ácidos graxos livres está relacionada à degradação hidrolítica dos triacilgliceróis. Quanto maior sua concentração, mais elevado é o grau de degradação desse óleo ou gordura animal. Os mecanismos de degradação dependerão da concentração e do tipo de ácidos graxos livres presentes no meio (Paradiso, V. M.; Gomes, T.; Nasti, R.; Caponio, F.; Summo, C.: 2010).

Podem-se produzir ésteres alquílicos (biodiesel) a partir da reação dos ácidos graxos livres com álcoois através de um catalisador ácido. Essa reação, chamada de esterificação, é uma das opções empregadas na redução da acidez de óleos para serem utilizados na produção de biodiesel por catálise alcalina.

Atualmente, estes ácidos graxos têm sido comercializados, devido às suas propriedades nutricionais. São também utilizados no tratamento de minérios, devido à possibilidade de alterar as superfícies minerais e são matérias-primas para a produção de sabões, resinas, e também nas refinarias de ácidos graxos (ONEOIL: 2014). Outra aplicação dos ácidos graxos livres é na produção de sais alcalinos de ácidos graxos livres, que podem ser utilizados como agentes coletores nas operações de flotação, como na flotação aniônica da apatita (Oliveira, J. A.: 2005). Além das aplicações citadas, os ácidos graxos livres podem ser transformados em ésteres alquílicos através da esterificação alcoólica, produzindo o biodiesel.

O ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), também conhecido como ômega 9, é o ácido graxo de maior presença no óleo da polpa da Macaúba. Não é um ácido graxo essencial, pois é sintetizado pelo

organismo humano. É muito utilizado na fabricação de sabões e sabonetes, defensivos agrícolas biológicos e na formulação de cosméticos (Costa, P. A.: 2012).

O segundo ácido graxo mais frequente no óleo da polpa do fruto da Macaúba é o ácido palmítico, $C_{16}H_{32}O_2$. É utilizado na fabricação de cremes de barbear, cremes e emulsões cosméticas e na produção de defensivos agrícolas biológicos (Costa, P. A.: 2012).

Também conhecido como ômega 6, o ácido linoleico, $C_{18}H_{32}O_2$, é o terceiro em quantidade no óleo de Macaúba. É considerado um ácido graxo essencial por não ser produzido pelo organismo humano. É utilizado na fabricação de margarinas, óleos para saladas e na produção de defensivos agrícolas biológicos (Costa, P. A.: 2012).

3.2.3. Metanol e Etanol

Álcoois de cadeia curta como metanol, etanol e propanol podem ser utilizados na transesterificação dos triacilgliceróis (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos, aumentando o rendimento da reação, utiliza-se uma quantidade de álcool acima da quantidade estequiométrica. Esse excesso dependerá do tipo de catalisador utilizado e também do tipo de álcool. Para catálise alcalina, a quantidade de álcool deve ser de pelo menos 1,6 vezes a quantidade estequiométrica (Van Gerpen, J.: 2005).

Por razões técnicas e econômicas, o metanol é o álcool mais utilizado mundialmente para a produção do biodiesel. Nos Estados Unidos, o preço do metanol é aproximadamente a metade do preço do etanol. Porém, o uso do etanol na produção de biodiesel apresenta forte tendência de crescimento, pois, ao contrário do metanol, é obtido de fontes renováveis e possui toxicidade inferior à do metanol. Em países como o Brasil, onde é largamente produzido, o etanol se torna mais barato que o metanol (Van Gerpen, J.: 2005).

Tecnicamente, a utilização do etanol gera algumas dificuldades no processo produtivo do biodiesel. Após a transesterificação, as fases éster e glicerol não se separam com a mesma facilidade como ocorre com metanol. Deve-se, então, ser utilizado algum artifício para induzir a separação de fases, como a evaporação do etanol em excesso (Kucek, K. T.: 2004). Além disso, há a dificuldade na reutilização do etanol recuperado, uma vez que ele forma um azeótropo com a água em aproximadamente 96 %v/v de etanol (Atkins, P. W.: 1999). A presença de água na reação de transesterificação em meio alcalino causa problemas de formação de sabão. Esse excesso de água pode ser retirado através de uma destilação sob pressão reduzida, encarecendo o processo (Journey to Forever: 2009).

Por outro lado, o metanol tem ponto de ebulição de 64,7 °C e as reações de transesterificação são conduzidas em temperaturas muito próximas desse valor para o caso da catálise alcalina e temperaturas superiores para catálise ácida, gerando metanol na fase vapor.

Os vapores de metanol são altamente tóxicos e podem causar cegueira (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

3.3. Transesterificação

Genericamente, a transesterificação é uma reação na qual um éster reage com um alcóxido, gerando outro éster (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1998). Trata-se de uma reação reversível, ou seja, a reação acontece tanto no sentido de formação dos produtos quanto no sentido de formação dos reagentes. Em uma reação reversível, quando a velocidade da reação direta (de formação dos produtos) se iguala a velocidade da reação inversa (de formação dos reagentes) diz-se que a reação alcançou o equilíbrio. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado da reação de transesterificação na produção do biodiesel.

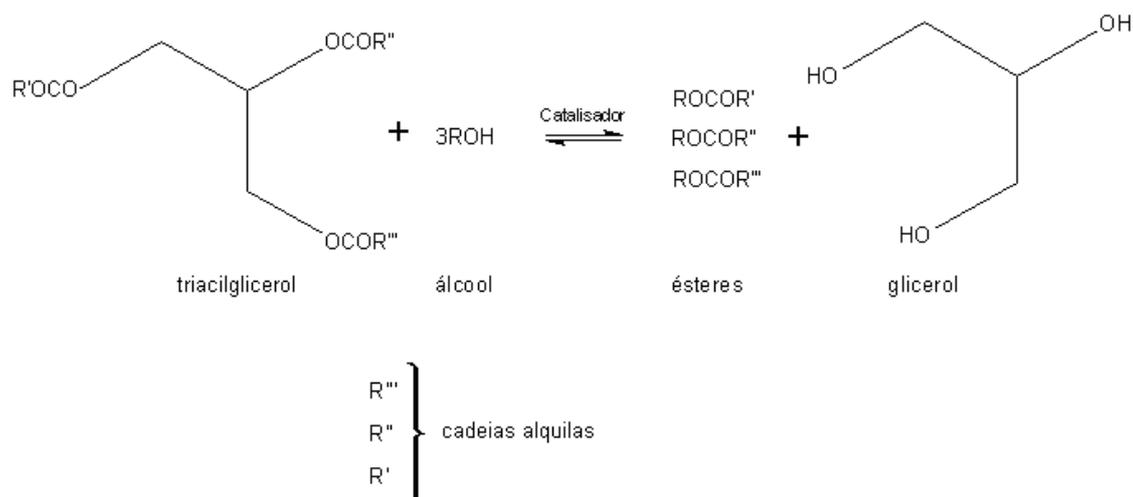


Figura 3 – Reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel.

Estequiometricamente, uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de álcool, formando três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e uma de glicerol. Em conformidade com o princípio de LeChatelier, utiliza-se um excesso de álcool no intuito de deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, aumentando assim a eficiência na conversão dos triacilgliceróis em biodiesel. Em geral, com 1000 kg de óleo vegetal produzem-se 1000 L de biodiesel (Parente, E. J. S: 2009).

O esquema da Figura 3 mostra uma representação global da reação. Na realidade, o que ocorre são três etapas distintas e sucessivas, nas quais a molécula de triacilglicerol se

transforma em diacilglicerol, monoacilglicerol e, finalmente, glicerol. Essa sequência pode ser visualizada na Figura 4.

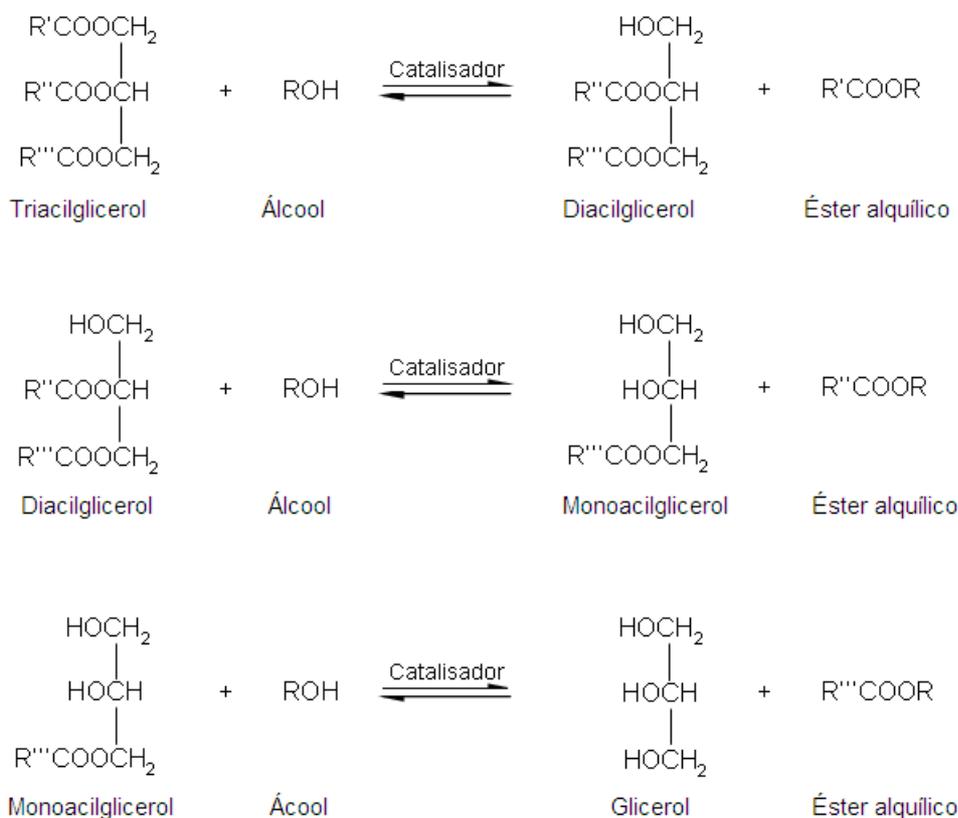


Figura 4 – Etapas da reação de transesterificação, com formação dos intermediários (Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: 2005).

3.3.1. Catálise Alcalina

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, normalmente promovendo um mecanismo de reação diferente, sendo que ao final do processo o catalisador permanece inalterado, podendo ser regenerado e reutilizado. O catalisador cria um mecanismo alternativo de reação, com menor energia de ativação, aumentando a constante de velocidade da reação e assim favorecendo que a conversão ocorra em menor tempo. Dessa forma, o catalisador atua na cinética da reação e não no equilíbrio termodinâmico, portanto não influenciando nas quantidades formadas no equilíbrio e, conseqüentemente, não alterando a constante de equilíbrio da reação para uma mesma temperatura (Fogler, S. H.: 2002).

A transesterificação é uma reação termodinamicamente favorável, porém, cineticamente inviável a baixas temperaturas. Ou seja, a reação acontece, mas em um tempo longo. Para tornar

esse processo reacional viável, utiliza-se um catalisador, que pode ser alcalino ou ácido. Sua escolha dependerá basicamente das características da matéria-prima e influenciará também nas operações de purificação do biodiesel.

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel, existem várias possibilidades de catalisadores. A mais comum é a catálise alcalina homogênea, com a utilização de hidróxidos ou metóxidos de sódio e potássio, devido à rapidez na reação e ao baixo preço dos catalisadores (Miao, X.; Li, R.; Yao, H.: 2009). Existem também vários trabalhos utilizando-se catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos (Loter, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.: 2005).

Há outros meios de produção, como reações catalisadas por enzimas e reações sem catalisador, com utilização de metanol supercrítico (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009). A catálise enzimática oferece boa seletividade de reação e a enzima pode ser imobilizada em um suporte ou substrato. Porém, são catalisadores caros e com atividade instável. A reação com metanol supercrítico requer temperaturas e pressões elevadas, próximas a 300 °C e 20 MPa, respectivamente, tornando o processo caro (Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.: 2007). Em contrapartida, não há a formação de sabão, havendo mais tolerância em relação à presença de água no meio reacional (Valle, P. W. P. A.: 2009). Além disso, a glicerina produzida apresenta pureza mais elevada.

O mecanismo de transesterificação com catálise alcalina é apresentado na Figura 5. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo o alcóxido e protonando a base. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o éster alquílico e o anion de diacilglicerol são formados. Esse último desprotona o catalisador, regenerando-o para iniciar uma nova reação. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis reagem seguindo o mesmo mecanismo (Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: 1998).

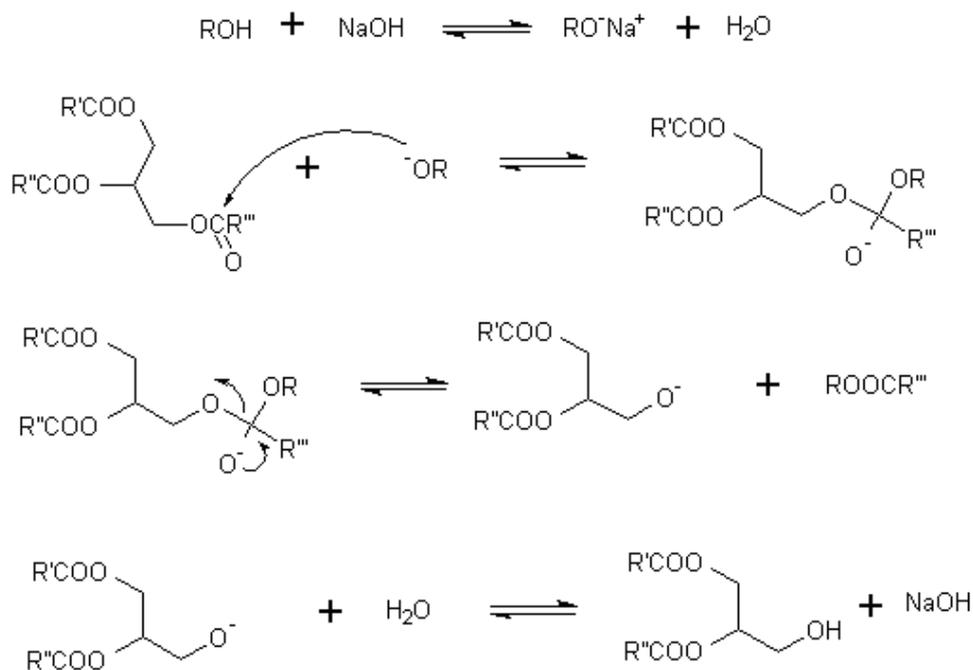


Figura 5 – Mecanismo de transesterificação com catálise alcalina.

A catálise alcalina possui vantagens econômicas e operacionais pelo baixo custo dos catalisadores e condições de produção moderadas de temperatura, tempo de reação e quantidade de álcool. Os catalisadores mais utilizados são hidróxidos como NaOH e KOH (Miao, X. *et al*: 2009). Em contrapartida, possui restrições quanto à pureza dos reagentes. O teor de ácidos graxos livres do óleo vegetal ou outra fonte de triacilglicerol deve ser inferior a 0,5% m/m. Com teores de até 5%, a reação ainda pode ser catalisada por bases, porém, uma quantidade maior de catalisador deve ser adicionada para compensar a formação de sabão, um sal produzido na reação do ácido graxo livre com a base, como indicado na Figura 6. Teores de ácidos graxos acima de 5% geram sabão suficiente para inibir a separação de fases durante a etapa de purificação do biodiesel (Van Gerpen, J.: 2005). Assim, a produção do sabão acarreta na diminuição da eficiência de conversão e dificulta a separação do glicerol e do biodiesel na etapa de purificação (Loterio, E. *et al*: 2005). Óleos residuais de fritura contêm de 2% a 7% de ácidos graxos livres enquanto gorduras animais contêm de 5% a 30% (Van Gerpen, J.: 2005). Portanto, para produção de biodiesel por catálise alcalina, essa matéria-prima deve passar por um pré-tratamento para neutralização da acidez.

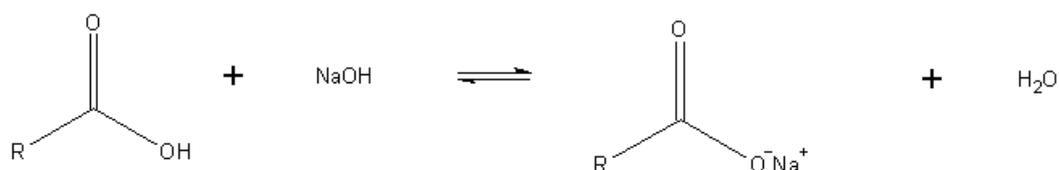


Figura 6 - Reação de saponificação do ácido graxo livre com o hidróxido de sódio (Miao, X. et al: 2009).

Como pode ser observado, na reação de saponificação, além do sabão, há a formação de água. Da mesma forma que os ácidos graxos livres, deve-se ter um controle rigoroso do teor de água nos reagentes, sobretudo no álcool. A presença de água provoca a hidrólise dos ésteres alquílicos, produzindo ácido graxo livre, como mostrado na Figura 7. O teor de água não deve ultrapassar 0,3% m/m (Loterio, E. et al: 2005). Por essa razão, na catálise alcalina, a utilização dos alcóxidos no lugar dos hidróxidos é vantajosa (por exemplo, o metóxido de sódio), pois na dissolução do hidróxido com o álcool há a formação de água, como observado na reação apresentada na Figura 8 (Knothe, G. et al: 2005).

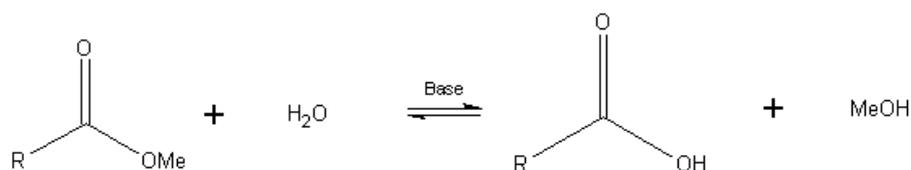


Figura 7 – Formação de ácido graxo livre devida à presença de água.

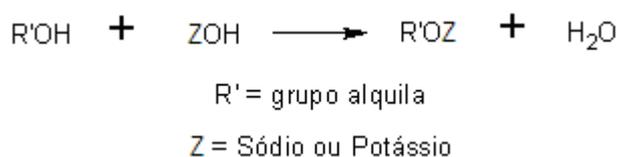


Figura 8 – Reação de hidrólise com formação do alcóxido e água.

O hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio são os catalisadores alcalinos mais utilizados atualmente. O metóxido de potássio e o metóxido de sódio vêm sendo bastante utilizados por apresentarem melhores rendimentos devido à ausência de água (Sharma, Y.C., Singh, B.: 2009). Mesmo com toda restrição quanto à acidez do óleo ou gordura e à presença de água nos reagentes, a catálise alcalina ainda é a rota mais utilizada para a produção do biodiesel devida à sua maior rapidez, simplicidade técnica e baixos custos operacionais (Kucek, K. T.: 2004). Razões molares de álcool para óleo entre 6:1 e 13:1 são utilizadas, dependendo do tipo

de álcool. Razões molares muito superiores aos valores ótimos reduzem o rendimento da reação e dificultam a separação do glicerol (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

3.3.2. Catálise Ácida

A catálise ácida é uma possível solução para o problema de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres, pois, não apresenta o problema da saponificação por não introduzir cátions metálicos no sistema reacional. Além disso, promove a esterificação dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos e, ao mesmo tempo, a transesterificação dos triacilgliceróis. Todavia, inconvenientes como a baixa velocidade na conversão dos reagentes em produtos, necessidades de temperaturas elevadas e de maior excesso de álcool, tornam essa solução pouco prática (Jacobson, K.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: 2008). As reações via catálise homogênea ácida são cerca de 4000 vezes mais lentas do que as reações via catálise homogênea alcalina (Loterio, E. *et al*: 2005). O ácido sulfúrico é o catalisador mais utilizado atualmente (Sharma, Y.C., Singh, B.: 2009). Seu uso requer equipamentos mais resistentes à corrosão. Diversos trabalhos relatam razões molares metanol:óleo de 1:40 a até 1:275 (Jacobson, K. *et al*: 2008).

Neste trabalho, a catálise ácida será objeto de investigação como esterificação de ácidos graxos livres presentes nos óleos da polpa do fruto da Macaúba, e será mais detalhada em tópico posterior.

3.4. Processo Convencional de Produção de Biodiesel

O processo de produção do biodiesel está vinculado ao tipo de catálise utilizada na transesterificação e ao tipo de álcool utilizado. Começando pelo tratamento da matéria-prima, a neutralização e a desumidificação se fazem necessárias na catálise alcalina, caso o óleo apresente acidez e umidade acima de 0,5% m/m e 0,3% m/m, respectivamente (Loterio, E. *et al*: 2005). Além disso, em alguns óleos é necessária a remoção de particulados através de filtração ou sedimentação, como no caso da utilização de óleo de fritura. A Figura 9 apresenta de forma simplificada o fluxograma de um processo produtivo genérico do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).

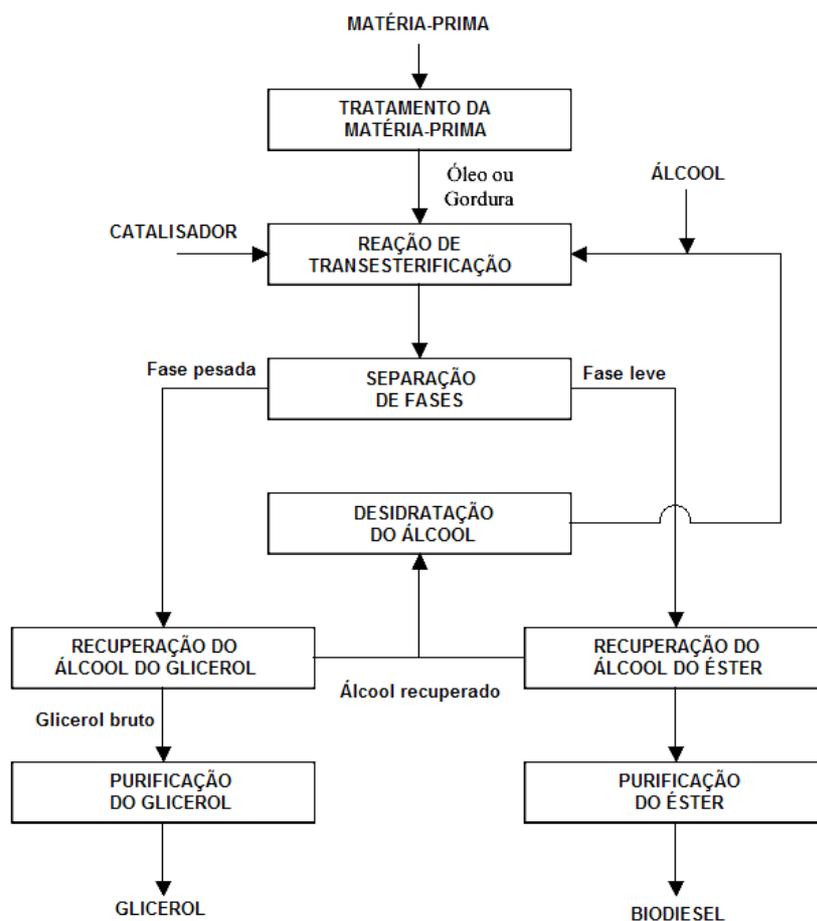


Figura 9: Processo de produção do biodiesel (Parente, E. J. S.: 2009).

As reações de transesterificação para produção de biodiesel requerem elevado grau de mistura, uma vez que os reagentes são líquidos imiscíveis. Para reatores em batelada e CSTRs (reatores contínuos tipo tanque com agitação), o grau de mistura está, quase sempre, diretamente relacionado à rotação de um impelidor. Para PFRs (reatores contínuos tubulares), o grau de mistura é determinado pelo design do reator (misturadores estáticos, como chicanas e aletas) e pelo regime do escoamento, turbulento ou laminar (Helwani, Z. et al: 2009).

Geralmente, plantas de produção de biodiesel de pequeno porte utilizam reatores em batelada. As indústrias com maiores capacidades utilizam processos de fluxo contínuo, com reatores CSTR em série. Em alguns casos, a reação é dividida em duas etapas, nas quais cerca de 80% do álcool e catalisador são adicionadas em um primeiro reator. Antes de seguir para o segundo reator, o glicerol é separado do biodiesel e adicionam-se os 20 % restantes de álcool e catalisador. Essa divisão da reação proporciona uma reação completa, além de empregar menor quantidade de álcool que os processos em uma única etapa (Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: 2009).

A reação de transesterificação é apenas uma das etapas do processo produtivo do biodiesel. Além da reação, há operações de tratamento da matéria-prima, quando necessário, separação das fases dos produtos de reação, recuperação do excesso de álcool utilizado e purificação dos produtos (biodiesel e glicerol).

Após a reação de transesterificação, haverá a separação de duas fases, a superior contendo predominantemente ésteres alquílicos e a fase inferior contendo predominantemente glicerol. Ambas as fases estarão contaminadas por álcool, catalisador (nos processos com catálise homogênea), óleo não convertido ou parcialmente convertido e outras impurezas. A separação dessas fases pode ser promovida por decantação ou centrifugação (Parente, E. J. S.: 2009).

A recuperação do álcool pode ser feita separadamente em cada fase ou antes da separação de fases. Em algumas condições, a separação de fases é dificultada pela presença do álcool, como no caso da utilização do etanol ou em reações com razões molares álcool:óleo muito elevadas (Helwani, Z. et al: 2009). A remoção do álcool é comumente feita através de evaporação flash ou destilação. O álcool recuperado deve ser desumidificado para reutilização no processo, o que pode ser feito através de destilação. Se o álcool utilizado for o etanol, sua recuperação não pode ser feita por destilação atmosférica devido à azeotropia da solução etanol-água (Parente, E. J. S.: 2009).

Com a separação de fases, a fase superior conterá predominantemente ésteres alquílicos. Os ésteres alquílicos não podem ser classificados como biodiesel até que atinjam as especificações da ANP (Resolução ANP N° 45, DE 25/08/2014), no Brasil. Nessa etapa, o biodiesel bruto contém impurezas como: glicerol livre, sabão, metais, álcool, ácidos graxos livres, catalisador, água e glicerídeos. A fase rica em glicerina é destinada a outras indústrias, como a alimentícia, a farmacêutica, de polímeros, dentre outras (Berrios, M.; Skelton, R. L.: 2008).

Existem dois métodos de purificação utilizados industrialmente: purificação úmida, utilizando lavagens sucessivas com água; e a purificação a seco, utilizando resinas de troca iônica e/ou silicato de magnésio (Berrios, M.; Skelton, R. L.: 2008).

Como o glicerol e o álcool são altamente miscíveis em água, a purificação úmida é muito eficiente na remoção desses compostos, além de ser eficiente também na remoção do catalisador e do sabão eventualmente formado pela presença de ácidos graxos livres. A purificação com resina de troca iônica apresenta bons resultados com relação ao glicerol livre e resultados ruins com relação ao álcool. A purificação com silicato de magnésio apresenta resultados inversos. Nenhuma das três formas de purificação apresentam efeitos sobre os glicerídeos. Em um trabalho visando condições técnicas e econômicas ótimas, concluiu-se que a lavagem com água na proporção de 1:2 de água para biodiesel, em temperatura ambiente, agitação de 200 rpm por 10 minutos é condição suficiente para purificação do biodiesel (Berrios, M.; Skelton, R. L.: 2008).

Após a lavagem, a água e as impurezas são separadas por decantação ou centrifugação. Em alguns casos, são utilizadas lavagens com água acidulada para neutralização de catalisadores alcalinos, sucedidas por lavagens com água neutra (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009). Em outros casos, para evitar a formação de emulsão e facilitar a separação de fases, utiliza-se água morna na primeira lavagem (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

A etapa final para obtenção do biodiesel consiste na desumidificação dos ésteres alquílicos. Os dois métodos mais comumente utilizados são o aquecimento e a adsorção química. A desumidificação com aquecimento deve ser feita em temperaturas moderadas para se evitar a oxidação do biodiesel. Para isso, utiliza-se normalmente a evaporação sob vácuo (Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: 2009).

Atualmente, com a necessidade de se evitar a geração de efluente e o aumento de etapas no processo produtivo, outras formas de purificação sem a utilização de água vêm sendo adotadas, substituindo-se a lavagem e a desumidificação. Um exemplo de processo de purificação adotado é a utilização de compostos adsorventes como resinas de troca iônica e silicato de magnésio (Knothe, G. et al: 2005).

A fase inferior, rica em glicerol, pode ser purificada obtendo-se um coproduto rentável. O glicerol pode ser purificado utilizando-se, sequencialmente, etapas de neutralização, decantação e evaporação sob vácuo, obtendo um produto com pureza próxima a 85%. Caso uma pureza superior a 99% seja desejada, pode-se usar a destilação sob vácuo ou processo de troca iônica (Van Gerpen, J.: 2005).

3.5. Refino de Óleos e Gorduras

Os óleos vegetais “brutos”, também denominados de óleos virgens, são formados principalmente por triacilgliceróis (cerca de 95%) e ácidos graxos livres, monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Também contêm componentes como fosfolipídios, esteróis, álcoois de triterpeno, tocoferóis e tocotrienóis, caroteno, clorofilas e outros corantes, hidrocarbonetos, produtos de oxidação e outros (Silva, G. C. R.: 2010).

Industrialmente, o processo de refino de óleo vegetal utilizado para fins alimentícios é realizado para remoção de compostos indesejados como proteínas, gomas, resinas, fosfatos, cetonas e aldeídos. Essas impurezas constituem-se, geralmente, de partículas em suspensão (pedaços de plantas, mucilagem e produtos resinosos), partículas coloidais, ácidos graxos livres e outras substâncias dissolvidas no óleo (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012). Para fins alimentícios, essas impurezas são indesejáveis porque influenciam no aspecto, cor, estabilidade oxidativa ou no rendimento do processo produtivo. O refino de óleos e gorduras é a sequência de etapas pelas quais essas impurezas são removidas. Esses compostos indesejados podem ser removidos através de operações de tratamento como purificação,

degomagem, desacidificação, branqueamento e desodorização. Quando a finalidade é a produção de biodiesel, são considerados como as principais impurezas a água e os ácidos graxos livres. Ambos influenciam negativamente na reação de transesterificação e nos processos de purificação do biodiesel.

A purificação envolve a remoção de água e impurezas em suspensão. Pode ser realizada através de sedimentação a baixa temperatura, filtração ou centrifugação. Na degomagem são eliminados os fosfatos e outros compostos sem redução da acidez do óleo. Neste processo, adiciona-se água quente para promover a hidratação dos fosfolipídios, formando um produto insolúvel que pode ser separado por centrifugação. A desacidificação pode ser realizada por diversas formas: neutralização com uma base, desacidificação com solventes seletivos, destilação e esterificação dos ácidos graxos. Por fim, as operações de branqueamento, desodorização e winterização (deceragem) objetivam a remoção de pigmentos, odores e compostos de elevado ponto de ebulição. Esse processo de tratamento pode elevar o preço do óleo em até 28% no caso do óleo de soja (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012). De maneira geral, a produção de óleos vegetais pode ser resumida pelo diagrama de blocos apresentado na Figura 10, a seguir:

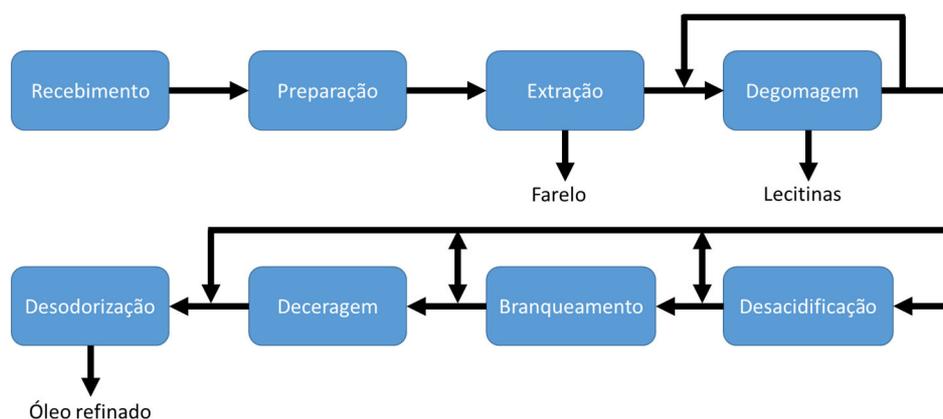


Figura 10: Processamento de oleaginosas (adaptado de Rodrigues, C. E. C.: 2011)

O óleo é removido das sementes oleaginosas na etapa de extração. Essa extração pode ocorrer por prensagem ou por extração por solvente. A prensagem é mais utilizada em sementes com elevado teor de óleo. Nessa extração, perde-se de 2,5% a 5% de óleo, que permanece na torta. Nos casos de sementes com baixas concentrações de óleo, opta-se pela extração por solvente, com perdas inferiores a 1%. Apesar da grande utilização do hexano como solvente de extração, vários outros solventes vêm sendo estudados. Normalmente, existem etapas de preparação da matéria-prima antes da extração por solvente, como remoção de cascas, cominuição, cozimento, dentre outras. Em algumas situações, utilizam-se os dois tipos de extração em série. (Rodrigues, C. E. C.: 2011).

O etanol vem sendo alvo de estudos para substituir o hexano como solvente de extração do óleo. O hexano possui evidentes desvantagens em termos de segurança ambiental,

segurança do processo e ocupacional. Além de tóxico, o hexano é considerado um agente poluidor do ar, pode causar explosões em tanques de estocagem, extratores e unidades de recuperação de solventes. Além de apresentar riscos reduzidos, o etanol é proveniente de fontes renováveis, o que contribui para um processo mais sustentável. Em contrapartida, o etanol possui menor poder de extração se comparado ao hexano (Rodrigues, C. E. C.: 2011).

Quando o destino do óleo é a produção de biodiesel, a desacidificação é fundamental. A etapa de desacidificação do óleo, na qual os ácidos graxos livres são removidos, é usualmente realizada através de refino químico ou físico. Os ácidos graxos livres podem ser eliminados, tanto quimicamente (neutralização cáustica) quanto fisicamente (remoção por vapor).

No processo de neutralização cáustica, os ácidos graxos livres são neutralizados por uma base, geralmente o hidróxido de sódio, formando uma borra que deve ser removida por centrifugação. Uma parte do óleo neutro é carregado pela borra, gerando perdas no processo. O óleo neutro deve ser lavado para remoção dos sabões e seco (Antoniassi, R.: 1996). No refino químico há limitação para elevados teores de ácidos graxos livres devido à formação de sabão e emulsificação e, conseqüentemente, elevada perda de óleo neutro e geração de efluente (Reipert, E. C. D.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A.: 2011).

As principais desvantagens do refino químico são as perdas de óleo neutro na borra, utilização de reagentes químicos, geração de efluentes como água de lavagens e o elevado investimento devido ao número de centrífugas de neutralização e de lavagem (Antoniassi, R.: 1996). As perdas de óleo neutro, para óleos brutos de milho com teores de ácidos graxos livres entre 8% e 14%, podem atingir de 15% a 25%. Em refinarias brasileiras que processam óleos com teores iniciais de ácido de aproximadamente 4%, cerca de 14% de óleo neutro são perdidos (Rodrigues, C. E. C.: 2011).

O refino físico consiste na destilação sob arraste de vapor dos ácidos graxos livres, devido à sua maior volatilidade que os triacilgliceróis (Cvengros, J.: 1995). Não há limitação quanto ao teor de ácidos graxos livres, porém, demanda-se grande quantidade de energia na operação. O refino físico requer baixas pressões de operação, 3 a 6 mmHg, e altas temperaturas, de 220 °C a 270 °C (Rodrigues, C. E. C.: 2011). Adicionalmente, podem ocorrer mudanças na coloração do óleo e até oxidação (Reipert, E. C. D.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A.: 2011). As principais vantagens desse processo são o maior rendimento de óleo neutro, eliminação da etapa de lavagem e, conseqüentemente, tratamento de águas residuais e menor investimento inicial. Comparando-se as perdas de óleo neutro, enquanto o fator de perda no refino físico está entre 1,1 e 1,2, no refino químico esse valor varia entre 1,6 a 2,0 (Antoniassi, R.: 1996).

O refino físico requer um pré-tratamento efetivo para remoção de gomas, metais, pigmentos, ceras, sujidades, umidade, etc. Para isso, a degomagem deve ser completa. A maior desvantagem do refino físico é a produção de um óleo com menor estabilidade oxidativa e a deterioração devido ao aquecimento (Antoniassi, R.: 1996). Quando tratados termicamente, o

processo de oxidação dos óleos é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização, que ocorrem em temperaturas entre 200 °C e 300 °C, e decomposição termo-oxidativa. Ambas as reações podem ocorrer durante etapas de refino dos óleos (Aditivos e Ingredientes: 2010).

No Brasil, os grandes produtores veem o biodiesel como o segundo ou terceiro produto em importância econômica. Não há grande produtor agrícola que possua plantação exclusivamente destinada à produção do biodiesel. Isso faz com que a produção desse combustível seja altamente sensível às variações do mercado agropecuário. A solução para esse problema seria a utilização de matéria-prima dedicada à produção do biodiesel, como óleos de fritura e óleos provenientes do extrativismo, como é o caso da Macaúba. Essas são também soluções para produção em pequena escala, como aquelas realizadas por cooperativas.

Porém, a seleção da matéria-prima pode ter grande impacto no processo de produção do biodiesel. A transesterificação homogênea alcalina, método mais utilizado nas produções em larga escala, é muito sensível à pureza da matéria-prima. A presença de ácidos graxos livres, elevada nos óleos de fritura e em óleos provenientes do extrativismo, afeta negativamente a produtividade, mesmo em pequenas quantidades. Por essa razão, operações de pré-tratamento, como a esterificação do óleo são importantes (Morais, S.; Couto, S.; Martins, A. A.; Mata, T. M.:2010). Na esterificação, as moléculas de ácidos graxos livres, que conferem a acidez ao óleo, são transformadas em ésteres alquílicos. Estudos indicam que a acidez máxima aceitável na transesterificação homogênea alcalina é 0,5% em massa (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012).

A produção de biodiesel através de catálise alcalina a partir de uma matéria-prima com elevados teores de ácidos graxos livres possui inconvenientes, conforme mencionado anteriormente. Nesses casos, a matéria-prima deve passar por pré-tratamentos que oneram o processo e geram efluentes. Embora matérias-primas como óleo residual de fritura e gorduras animais possuam baixo valor de mercado, suas elevadas concentrações de ácidos graxos livres as tornam inapropriadas para a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação por catálise alcalina (Loterio, E. *et al*: 2005). Além disso, transesterificação via catálise ácida apresenta deméritos com relação aos elevados tempo de reação, temperaturas, razões molares etanol/óleo e pressão.

Nas próximas seções serão apresentadas duas possibilidades de pré-tratamento de óleos vegetais com elevados teores de ácidos graxos livres: extração líquido-líquido e esterificação. Na extração líquido-líquido, operação unitária comum na Engenharia Química, os ácidos graxos livres são extraídos por um solvente e podem ser convertidos a biodiesel ou podem ter outra destinação. Na esterificação, os ácidos graxos livres são convertidos a ésteres alquílicos (biodiesel) por processos conhecidos e aplicados.

3.6. Processos Alternativos de Desacidificação de Óleos e Gorduras

Existem outros processos de desacidificação menos usados que a neutralização cáustica e a destilação. Dentre eles, citam-se o refino em micela, a re-esterificação química ou enzimática, a filtração por membranas, a desacidificação biológica, o fluido supercrítico e a extração líquido-líquido.

No refino em micela há a solubilização do óleo em hexano (1 parte de óleo e 2 partes de solvente), com posterior neutralização, a fim de se evitar perdas de óleo neutro. A micela é neutralizada a 65 °C, resfriada a 45 °C e centrifugada. Esse processo pode ser aplicado a óleos de algodão, palma, cártamo, girassol, coco e sebo. Além de menores perdas, esse processo resulta em um óleo mais claro (fator importante quando objetiva-se um óleo para fins alimentícios) e eliminam-se as etapas de lavagem e secagem (Antoniassi, R.: 1996).

No processo de re-esterificação, os ácidos graxos livres não são eliminados, e sim reincorporados ao glicerol. Existem trabalhos de re-esterificação enzimática com nos quais amostras de óleo de arroz com acidez inicial de 30% alcançaram valores de 3,6% ao final do processo. A re-esterificação química utiliza catalisadores de cloreto de estanho ou ácido para-tolueno sulfônico, em temperaturas entre 120 °C e 200 °C. Esse processo foi capaz de reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo de arroz de 20,5% para 3,1%, mas gerou mono e digliceróis. A re-esterificação é uma técnica apropriada a óleo com acidez elevada (Antoniassi, R.: 1996).

Na filtração por membranas a separação ocorre devida à diferença na massa molar entre os triacilgliceróis e os ácidos graxos livres. O processo pode ou não utilizar solventes. A desacidificação biológica consiste em micro-organismos que removem ou assimilam os ácidos graxos livre. A utilização do dióxido de carbono supercrítico na extração dos ácidos graxos livres é favorecida pela alta seletividade desse fluido na extração (Rodrigues, C. E. C.: 2011).

A extração líquido-líquido é uma operação unitária que consiste na remoção de um componente em solução com um solvente através do contato com um segundo solvente. Nessa operação, há a transferência de massa do componente que se deseja separar de um solvente para o outro. A extração líquido-líquido é utilizada quando a destilação é impraticável, nos casos de componentes sensíveis ao calor ou não voláteis, ou muito cara. Um exemplo de aplicação é a extração de ácido acético em água usando éter etílico (Perry, R. H.; Green, D. W.: 1999).

Na indústria de alimentos e farmacêutica, a extração líquido-líquido pode ser utilizada na recuperação de vitaminas, na separação da cafeína, penicilina, aromas e fragrâncias, na lavagem do óleo neutro com água para remover sabões, no fracionamento da lecitina, no fracionamento de óleo com solventes e na remoção do glicerol da borra de neutralização com salmora (Antoniassi, R.: 1996).

A remoção dos ácidos graxos livres através da extração líquido-líquido poderia ser associada à extração do óleo das sementes utilizando-se o etanol, como visto anteriormente. Desta forma, após a etapa de extração sólido-líquido, adequando-se os parâmetros operacionais, como relação solvente/óleo e temperatura, ocorreria a extração líquido-líquido, na qual após a separação e fases os ácidos graxos livres se concentrariam na fase rica em solvente (Rodrigues, C. E. C.: 2011).

As maiores vantagens da extração líquido-líquido com relação aos métodos tradicionais de desacidificação são a redução da perda de óleo neutro, as condições operacionais brandas (pressão atmosférica e temperaturas ambientes), a não utilização de reagentes químicos, a não geração de efluentes e a recuperação dos ácidos graxos livres, coproduto com bom valor de mercado.

3.7. Desacidificação de Óleos por Extração Líquido-Líquido

Desde 1918, existem patentes que empregam o etanol em concentrações que vão de 90% a 100% como solvente na desacidificação de óleos. A desacidificação por solvente é fundamentada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis no solvente. A desacidificação de óleos pode ser realizada por diversos solventes como acetona, furfural, acetato de etila, propanol, isopropanol, butanol, etanol, metanol, etil-metil-cetona, dentre outros. Entretanto, os melhores resultados foram obtidos com etanol 96 °GL. A adição de água aumenta a seletividade, mas reduz a capacidade do solvente em extrair os ácidos graxos livres (Antoniassi, R.: 1996).

Etanol absoluto, 96 °GL e 82 °GL e metanol foram avaliados como solvente na extração líquido-líquido do ácido oleico em óleo de oliva, nas temperaturas de 18 °C e 25 °C. A capacidade de dissolução dos ácidos graxos livres foi maior para o etanol absoluto, seguido pelo etanol 96 °GL, metanol e etanol 82 °GL. No entanto, a seletividade foi maior para o etanol 82 °GL, metanol, etanol 96 °GL e etanol absoluto, respectivamente. A redução da temperatura levou a uma redução do coeficiente de distribuição (ou coeficiente de partição) e elevação da seletividade (Antoniassi, R.: 1996).

Diagramas de equilíbrio entre trioleína – ácido oleico – álcool foram levantados para o metanol anidro, com 5% e com 10% de água e para o etanol 95%, na temperatura de 20 °C. Quanto maior a quantidade de água no solvente, maior a região de imiscibilidade da mistura, com redução sensível da solubilidade do óleo no álcool. Nos álcoois anidros, as linhas de amarração apresentaram-se paralelas à base do diagrama. Com a adição de água, as linhas de amarração apresentaram uma inclinação, aumentando o número de estágios para se obter o grau de extração desejado. Por outro lado, mesmo com um maior número de estágios, a

solubilidade do óleo no solvente foi reduzida, diminuindo as perdas de óleo neutro no processo (Antoniassi, R.: 1996).

Diversos dados de equilíbrio também foram levantados para o óleo de canola, trioleína e diversos álcoois. Para uma dada temperatura, o aumento da cadeia carbônica do álcool levou à redução da seletividade e ao aumento do coeficiente de partição. A redução da temperatura resultou em um aumento da região bifásica, com maior sensibilidade do etanol à temperatura quando comparado ao metanol. A quantidade de água no etanol levou a um aumento na região de duas fases, contra uma pequena diminuição no coeficiente de partição. O etanol hidratado foi considerado o solvente mais apropriado para os sistemas estudados, segundo critérios de seletividade, solubilidade, toxidez, custo e disponibilidade (Antoniassi, R.: 1996). Posteriormente, resultados semelhantes foram alcançados utilizando-se óleo de soja refinado com adição de ácido linoleico comercial, com amostras de etanol hidratado com 5,45%, 18,35% e 30,15% de água (Chiyoda, C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A.; Rodrigues, C. E. C.: 2010).

A maior parte dos ensaios para a determinação do equilíbrio utilizam trioleína ou óleo refinado, pois as impurezas lipossolúveis como mucilagens, pigmentos, insaponificáveis e compostos oxidados, atuam como tensoativos formando uma emulsão, difícil de se romper e aumentando a solubilidade mútua. A presença de digliceróis pode ainda, afetar a inclinação das linhas de amarração (Antoniassi, R.: 1996).

A eficiência do metanol, etanol e isopropanol foi comparada no refino do óleo de arroz degomado. O tempo de mistura foi de 1 hora, com posterior separação de fases. As perdas de óleo neutro aumentaram com o aumento da relação solvente/óleo. Na relação de 12, a acidez foi reduzida de 22% para 3%, porém, com perdas de óleo neutro que atingiram 85% com etanol e isopropanol, comparando com 15% de perda no caso do metanol. Em outro trabalho, o óleo de arroz degomado e winterizado passou por extração com isopropanol na relação de 1/3 (solvente/óleo). A acidez inicial de 20,5% foi para 4% em dois estágios (Antoniassi, R.: 1996).

Hamm (1992), citado em Antoniassi, R. (1996), sugere que a extração líquido-líquido pode ser realizada de forma contínua com uma Coluna de Discos Rotativos ou outra coluna de extração com agitação mecânica e desenho interno que evite o acúmulo de sujidades. O extrator requer a dispersão da fase do refinado em cada fase. A redução para a acidez de 1% pode ser facilmente conduzida num extrator com número razoável de pratos teóricos (de 10 a 15 pratos) e numa relação solvente/óleo igual ou menor a 2. O extrator deve funcionar acima do ponto de fusão do óleo. Segundo o autor, a 40 °C seria possível processar amostras de óleo com acidez inicial de até 15% de ácidos graxos livres. Utilizando-se o metanol como solvente, a quantidade de água deve ser inferior a 10%. Quanto menor a quantidade de água, menor a quantidade de óleo neutro (Antoniassi, R.: 1996).

No mesmo trabalho, o autor realizou o balanço de massa para o processo de desacidificação de um óleo com 10% de ácidos graxos livres, utilizando como solvente o metanol

com 5% de água e uma relação de óleo para solvente de 1/2, num extrator hipotético. De acordo com o autor, a degomagem seria necessária para evitar acúmulos na parte interna do extrator, que pode afetar a transferência de massa. A acidez final do óleo seria de 1% com perda de 10% de óleo neutro. O solvente poderia ser recuperado da corrente rica em óleo através de um evaporador de filme descendente de simples efeito. O solvente da fase rica em ácidos graxos livres pode ser recuperado através de um evaporador de múltiplos efeitos (Antoniassi, R.: 1996).

A desacidificação contínua do azeite de oliva refinado com adição de ácido oleico foi realizada com etanol 96 °GL, utilizando coluna empacotada com anéis espirais e anéis de Raschig. Os melhores resultados foram obtidos com os anéis espirais, onde amostras com acidez iniciais de 8,15% a 12,3% foram reduzidas a valores de 3,66% a 8,23% (Antoniassi, R.: 1996).

Trujillo-Quijano (1994) estudou a desacidificação contínua do óleo de palma degomado em contracorrente com etanol 96 °GL numa relação solvente/óleo de 1,78, à 50 °C. A extração foi realizada em uma coluna de vidro empacotada com espirais de Witson. A amostra, com acidez inicial de 3,65%, chegou a 0,20% no refinado, com rendimento de óleo neutro de 89,5% (Antoniassi, R.: 1996).

Antoniassi, R. (1996) realizou, em sua tese, a extração líquido-líquido de ácidos graxos livres contidos em amostras de óleo de milho degomado e branqueado. Nesse trabalho, o autor utilizou uma coluna de extração líquido-líquido com discos rotativos, sem chicanas e com discos perfurados. Como solvente, foram utilizados o etanol com 5,83% de água (hidratado) e o etanol anidro. Foram estudados a velocidade de agitação (0 a 300 rpm), temperatura de extração (24 °C a 32 °C), relação solvente/óleo (2/1, 1/1 e 1/3), vazão de alimentação (10 g/min a 50 g/min), vazão de solvente (6 a 50 g/min), acidez inicial (0,96% a 7,74%) e área livre de escoamento nos discos (4% a 20%). Em pré-testes, sem as etapas de purificação, ocorreu acúmulo de fosfolípidios nas partes internas do extrator. Dessa forma, o óleo foi purificado e o conteúdo de fosfolípidios passou de 400 ppm para 5 ppm. Segundo o autor, essa é uma concentração adequada para a etapa de extração líquido-líquido. O tempo de agitação e de separação de fases adotados foram 15 minutos e 24 horas, respectivamente. Como alguns dos resultados obtidos, o conteúdo de etanol solubilizado pelo óleo à temperatura de 30 °C variou de 9,43% a 13,52% para o etanol hidratado e de 16,05% a 20,59% para o etanol anidro. À temperatura de 40 °C, essa variação foi de 13,00% a 13,52% e 20,00% a 24,13% para o etanol hidratado e anidro, respectivamente. Durante a determinação dos dados de equilíbrio, a perda de óleo neutro no extrato variou de 3,81% a 5,82% para o etanol hidratado e 9,49% a 15,06% para o etanol anidro, para um óleo com acidez inicial de 4,01%, à 30 °C. Em todos os testes, o coeficiente de partição ficou próximo a 1, embora os valores tenham sido maiores para a extração com etanol anidro. No entanto, a seletividade foi maior para o etanol hidratado. A solubilização dos ácidos graxos aumentou com a redução da relação solvente/óleo. Com o aumento dessa relação, houve uma maior solubilização dos triacilgliceróis (Antoniassi, R.: 1996).

No mesmo trabalho, após levantar dados de equilíbrio de fases, o autor realizou testes em uma coluna de extração líquido-líquido de discos rotativos. Nos testes, adotou-se o etanol hidratado, com 5,83% de água, pela sua maior solubilidade. A simples degomagem do óleo não foi suficiente para impedir o depósito de gomas, que resultaram no entupimento dos dispersores. Além da degomagem, fez-se necessário o branqueamento, removendo os fosfolipídios que, segundo o autor, foram responsáveis pelo depósito devido à sua insolubilidade no etanol. A eficiência de extração de ácidos graxos livres aumentou com a elevação da rotação dos discos. Porém, a concentração de óleo neutro também foi elevada com o aumento da rotação (Antoniassi, R.: 1996).

Comparando-se os resultados obtidos, maior remoção de ácidos graxos livres, resultando em menor acidez do refinado, foi obtida com a relação solvente/óleo de 2, enquanto que para a relação 1 obteve-se menor arraste de óleo neutro (Antoniassi, R.: 1996).

O óleo de milho degomado e branqueado com acidez inicial de 7,58% a 7,74% foi desacidificado na relação solvente/óleo de 2 e 1. A acidez foi reduzida para 1,72% a 4,68%, diminuindo com o aumento da rotação e da relação solvente/óleo. A quantidade de extrato seco foi de 3,78% a 7,17%, com acidez variando de 50,36% a 58,62%. As perdas de óleo neutro foram de 1,80% a 4,36% em relação ao conteúdo inicial. As perdas de óleo neutro aumentaram com a rotação, temperatura e acidez inicial (Antoniassi, R.: 1996).

Em amostra de óleo de Macaúba degomado, neutralizado com NaOH e seco, adicionou-se ácido oleico até que a acidez do óleo chegasse a 9,5%. Os dados de equilíbrio foram levantados para amostra de etanol anidro e hidratado até 5,80% em massa. Em um único estágio, obteve-se uma acidez do refinado de 5,58%, com perda de óleo neutro de 1,88%, alcançando valores de partição e seletividade de 1,1 e 44,21. O mesmo teste conduzido com etanol com menor quantidade de água, 4,00%, obteve-se um refinado com 5,28% de acidez, perda de óleo neutro de 2,82%, partição e seletividade de 1,2 e 32,32, respectivamente (Rezende, J. R.: 2009). Os dados de equilíbrio desse trabalho podem ser consultados no ANEXO C.

Verifica-se, a partir das referências citadas, que há diversos trabalhos desenvolvidos visando a extração com etanol, anidro ou hidratado, de ácidos graxos livres em amostras de óleos de diferentes fontes, como algodão, alho, semente de uva, gergelim, babaçu, canola, castanha do Pará, macadâmia, farelo de arroz, girassol, milho, oleína e estearina de palma, palma, pinhão manso, soja e jojoba (Rodrigues, C. E. C.: 2011). Nota-se, entretanto, que esses trabalhos, em sua grande maioria, utilizam amostras de óleo em uma das seguintes condições: amostras de óleo neutro com adição de ácidos graxos livres específicos, como ácido oleico e ácido linoleico; e amostras de óleo que passaram por processos de purificação, como degomagem. O foco desta tese está na redução das etapas de pré-tratamento do óleo, reduzindo geração de efluente, gastos operacionais, utilização de reagentes químicos e, conseqüentemente, viabilizando a utilização do óleo no processo de produção de biodiesel. Para esse propósito, o solvente selecionado foi o etanol, devido à sua baixa toxicidade, aos bons

valores de seletividade e de partição, aos aspectos econômicos e, quando o óleo neutro for destinado a fins alimentícios, à não remoção de compostos nutraceuticos (Chiyoda, C. et. al: 2010). Além disso, possui vantagens ambientes por ser produzido a partir de fontes renováveis.

3.8. Esterificação

Na busca por uma solução para utilização de matéria-prima com elevado teor de ácidos graxos livres com tempos de reação menores que os alcançados com a catálise ácida, um processo de duas etapas pode ser utilizado pelos setores industriais. Na primeira etapa, reduz-se a concentração de ácidos graxos livres através da esterificação, gerando ésteres alquílicos. A reação de esterificação consiste na produção de uma molécula de éster alquílico e uma molécula de água a partir da reação de uma molécula de ácido graxo livre e uma molécula de álcool na presença de um catalisador ácido. Essa reação é representada na Figura 11. Na segunda etapa, ocorre a transesterificação dos triacilgliceróis através da catálise alcalina, formando ésteres alquílicos e glicerol. Esse processo realizado em duas etapas aumenta os custos de produção por envolver um número maior de operações, incluindo lavagens dos produtos para remoção dos catalisadores (no caso de catálise homogênea) e da correta destinação desse efluente gerado (Jacobson, K. et al: 2008). As razões molares álcool:óleo comumente empregadas para reações em duas etapas são 6:1 para a etapa de catálise ácida e 9:1 para a etapa de catálise alcalina (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009).

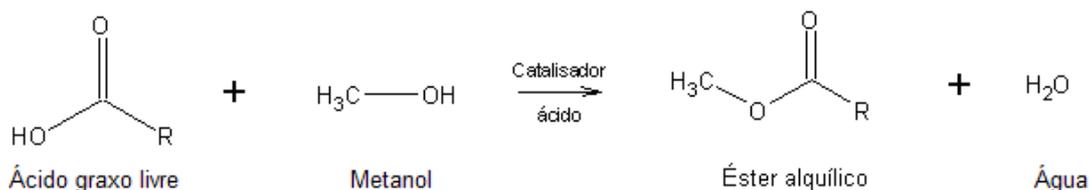


Figura 11 – Reação de esterificação (Van Gerpen, J.: 2005).

Em larga escala, um procedimento comum no processo de esterificação consiste na remoção da umidade a valores inferiores a 0,4% m/m antes da reação de esterificação metílica, razão molar de 20:1 de metanol para ácidos graxos livres, catalisada por H₂SO₄ a 10% do total de ácidos graxos livres. A reação é conduzida a 60 °C por 1,5 a 2 horas. Após a esterificação, a mistura passa por uma etapa de sedimentação para remoção do excesso de metanol, do H₂SO₄ e da água coproduzida (Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: 2012). A esterificação de ácidos graxos livres é usualmente realizada com a utilização de álcool anidro. A formação de água durante a reação é uma das principais desvantagens desse processo. A influência da água

formada na eficiência da reação pode ser reduzida com a utilização de solventes azeotrópicos, como o xileno, ou utilização de excesso de álcool (Neji, S. B.; Trabelsi, M.; Frikha, M. H.: 2009).

Um estudo realizado através de simulações computacionais comparou os impactos ambientais e econômicos entre rotas de produção de biodiesel metílico a partir de óleo de fritura com acidez de 6% em massa de ácido acético por transesterificação alcalina sem pré-tratamento e com pré-tratamento. O pré-tratamento consistia na esterificação prévia dos ácidos graxos livres através de catálise homogênea com ácido sulfúrico. Nos impactos ambientais, o autor considerou, dentre outros fatores, toxicidade, oxidação fotoquímica, aquecimento global e destruição da camada de ozônio. Os resultados mostraram que a rota com o pré-tratamento eleva em 25% os impactos ambientais, porém, com produção 1,8 vezes superior à produção sem o pré-tratamento (Morais, S.; Couto, S.; Martins, A. A.; Mata, T. M.:2010). Diante desses resultados, observa-se a importância no desenvolvimento de novas rotas tecnológicas de pré-tratamentos menos agressivas ao meio-ambiente.

3.8.1. Catálise Heterogênea

Os catalisadores são denominados homogêneos quando estão em solução com pelo menos um dos reagentes no meio reacional. Por outro lado, são denominados heterogêneos quando estão em fase diferente dos reagentes (Fogler, S. H.: 2002). Na produção do biodiesel, os catalisadores homogêneos devem ser removidos ao final da reação através de sucessivas lavagens do produto com água, gerando uma grande quantidade de efluente que deverá receber a devida destinação (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). Os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente separados da mistura e reutilizados (Sharma, Y.C.; Singh, B.: 2009). A separação simples e completa do catalisador sólido da mistura reacional e a possibilidade da sua reutilização torna a catálise heterogênea economicamente atrativa (Fogler, S. H.: 2002). Os catalisadores podem ser removidos fisicamente por meio de filtros ou hidrociclones. No caso de reatores de leito catalítico fixo, não há a necessidade de separação (Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J.: 2009).

Os catalisadores heterogêneos podem ser dos tipos suportados e não-suportados. Nos suportados, o material ativo fica disperso sobre uma substância menos ativa chamada de suporte, enquanto que nos catalisadores não-suportados há apenas o material ativo. Como a reação catalítica ocorre na interface fluido-sólido ou muito próximo dela, a área superficial torna-se uma importante característica do catalisador. Essa grande área superficial é fornecida por uma estrutura porosa (Fogler, S. H.: 2002). No entanto, catalisadores com poros muito pequenos como as zeólitas não são adequados para a produção do biodiesel, pois há limitação quanto à difusão das grandes moléculas de ácidos graxos (Bassan, I. A. L.; Faro Jr, A. C.; Gonzalez, W. A.; Silva, M. I. P.; Gil, R. A. S. S.; Lachter, E. R.: 2009).

Em especial, os catalisadores sólidos ácidos têm grande potencial para substituir os ácidos líquidos, eliminando processos de separação, corrosão e problemas ambientais (Kulkarni, G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: 2006). Etapas de purificação do biodiesel e do glicerol para remoção do catalisador acarretam em custos de produção. Para se tornar economicamente viável e para competir comercialmente com o Diesel de petróleo, o processo produtivo do biodiesel deve ser contínuo e ter o menor número de operações de separação e purificação (Loterio, E. *et al*: 2005).

Reações catalíticas heterogêneas são realizadas em etapas, sendo que a velocidade global de reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo (Fogler, S. H.: 2002). As etapas são:

1. Transferência de massa dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador.
2. Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, até as proximidades da superfície catalítica interna.
3. Adsorção do reagente sobre a superfície catalítica.
4. Reação na superfície catalítica.
5. Dessorção dos produtos da superfície.
6. Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa.
7. Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula até o seio da fase líquida.

Os catalisadores podem apresentar um declínio de sua atividade catalítica com o tempo, ocorrendo por diversos fatores, tais como a mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, processo denominado envelhecimento, e o depósito de material estranho sobre as porções ativas, processo denominado envenenamento do catalisador (Fogler, S. H.: 2002).

Uma grande variedade de catalisadores heterogêneos vem sendo estudada e relatada na literatura, tanto para promover a esterificação, quanto para a transesterificação. Dessa gama de catalisadores, fazem parte óxidos inorgânicos, óxidos impregnados, zeólitas, sais de zircônio, sais e óxidos de magnésio, cálcio e zinco, hidrotalcitas calcinadas e zirconia sulfatada (Helwani, Z. *et al*: 2009). A utilização de catalisadores sólidos, como SO_4/TiO_2 , SO_4/ZrO_2 , SO_4/SnO_2 e WO_4/ZrO_2 , tem sido estudada (Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: 2011). Conversões superiores a 60% foram alcançadas na esterificação do ácido palmítico misturado em óleo de girassol, conduzida a 60 °C, por 5 horas, utilizando-se SO_4/ZrO_2 como catalisador. Porém, problemas de lixiviação do catalisador impediram sua reutilização (Ni, Meunier, 2007).

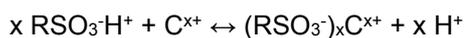
3.8.2. Resina de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são matrizes poliméricas com ligações cruzadas que possuem em sua estrutura grupos funcionais trocadores de íons, como ácido sulfônico e amônia quaternária. A matriz polimérica típica é um copolímero na forma de esferas, com dimensões na faixa de 300 µm a 1180 µm, feito a partir de dois monômeros, o estireno e o divinilbenzeno. Os íons ligados quimicamente à estrutura do polímero são chamados de íons fixos, como o $-\text{SO}_3^-$ no caso do ácido sulfônico. Os íons móveis eletricamente neutralizados pelos íons fixos, como o H^+ para o ácido sulfônico, são chamados contra-íons (DIAION 1:2008).

A densidade de ligações cruzadas, característica importante nas resinas, varia de acordo com a proporção de estireno e divinilbenzeno. Quanto maior a concentração desse último, maior é o número de ramificações na matriz polimérica, elevando a densidade da cadeia. O divinilbenzeno funciona como uma conexão entre as cadeias de estireno, gerando ligações cruzadas. Dessa forma, o percentual em massa de divinilbenzeno no polímero é conhecido como *crosslinkage* ou densidade de ligações cruzadas. A troca iônica acontece através de difusão nos microporos presentes nas resinas. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menores são os microporos e, conseqüentemente, mais difícil é a difusão. Em contrapartida, uma baixa densidade de ligações cruzadas gera uma resina mecanicamente frágil. Em geral, a densidade de ligações cruzadas é de cerca de 8% (DIAION 1:2008).

A matriz polimérica da resina não adsorve umidade. Porém, com a inserção do grupo funcional, a resina adquire forte tendência em adsorver água. Quando mergulhadas em água, as resinas de troca iônica sofrem um processo de inchamento (*swelling*). Esse inchamento é resultado de reações de hidratação dos íons fixos e dos contra-íons. Essa expansão acontece até o equilíbrio das forças de expansão e contração das cadeias poliméricas. Em outras palavras, resinas com maiores densidades de ligações cruzadas adsorvem menos água e incham menos (DIAION 1:2008). Portanto, esse parâmetro deve ser levado em consideração no projeto de colunas ou reatores.

As resinas de troca iônica são classificadas por suas funções como resinas de troca catiônica, resinas de troca aniônica, resinas anfotéricas, resinas quelantes e resinas especiais, como adsorventes sintéticos, sem nenhuma função de troca iônica. As resinas catiônicas, abordadas neste trabalho, possuem caráter ácido, podem trocar íons positivos como Na^+ e Ca^{2+} e são classificadas em dois grupos: ácidos fortes e ácidos fracos. As resinas de troca catiônica de ácidos fortes podem trocar íons em uma ampla faixa de pH e reagem mais rapidamente, por isso são mais usadas. Em contrapartida, são mais difíceis de serem regeneradas. As resinas de troca catiônica são regeneradas com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico (DIAION 1:2008). A reação genérica de troca catiônica pode ser descrita da seguinte forma:



Para a regeneração de resinas catiônicas fortes necessita-se de uma quantidade de regenerante. Quanto menor a densidade de ligações cruzadas na resina, e conseqüentemente menor o percentual de divinilbenzeno, mais eficiente é a sua regeneração. A eficiência de regeneração também é afetada pela quantidade de regenerante e pelo seu tempo de contato com a resina (DIAION 1:2008).

As resinas de troca iônica apresentam diferentes variações no seu volume dependendo do eletrólito no qual são imersas. Durante os ciclos de regeneração, as resinas podem sofrer quebras devidas a essas variações de volumes. Essa característica é especialmente importante quando se utilizam colunas empacotadas, pois o aumento de volume pode gerar uma compressão das resinas contra as paredes da coluna. Esse problema pode ser evitado com menores razões de altura/diâmetro do equipamento. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, mais rígida é a resina. Em contrapartida, quanto maior é sua rigidez, menor é sua elasticidade. Um equilíbrio nessa característica é a condição ideal para preservar as resinas contra degradação física durante a sua utilização (DIAION 2:2008).

A degradação das resinas pode ocorrer através de contaminações causadas por compostos orgânicos ou contaminação por hidróxidos metálicos sedimentados. A contaminação por compostos orgânicos, observada especialmente nas resinas catiônicas, pode acelerar a quebra da resina. A regeneração das resinas catiônicas na forma H^+ , pode ser feita através de HCl ou H_2SO_4 . Se houver a suspeita de contaminação das resinas por Ca^{2+} ou Ba^{2+} , a regeneração deve ser conduzida primeiramente com HCl para se evitar a formação de CaSO_4 no interior das resinas (DIAION 2:2008).

Termicamente, as resinas catiônicas de ácidos fortes possuem boa estabilidade. No entanto, durante longo tempo de exposição em temperaturas muito elevadas a degradação térmica pode ocorrer. Essa degradação começa com a perda de grupos funcionais seguida pela quebra da matriz polimérica. As resinas na forma de H^+ são termicamente estáveis por longos tempos de atividade em temperaturas de até $120\text{ }^\circ\text{C}$ (DIAION 2:2008).

Resinas com resistência térmica elevada têm sido amplamente utilizadas como catalisadores. Como vantagens, citam-se: facilidade de separação dos produtos e fácil utilização em processos contínuos. Do ponto de vista econômico, a utilização de resinas de troca iônica tem grande potencial na substituição dos catalisadores convencionais, pois, podem ser facilmente recuperadas e reutilizadas, poupando etapas de purificação dos produtos e reaproveitando o catalisador. Em contrapartida, citam-se como desvantagens: a resistência térmica inferior a dos catalisadores inorgânicos e reações mais lentas devido às etapas de difusão dos reagentes e dos produtos pelos seus poros. Resinas porosas com baixa densidade de ligações cruzadas são mais utilizadas para reações de esterificação por possuírem boa

resistência térmica e microporos maiores. No entanto, possuem menor estabilidade à oxidação e menor quantidade de sítios ativos (DIAION 2:2008).

Em especial, as resinas de troca catiônica de ácidos fortes têm sido utilizadas como catalisadores sólidos em diversas áreas: esterificação de olefinas com alcoóis, como na fabricação de metil-terc-butil éter (MTBE); desidratação de álcoois, gerando olefinas e éteres; alquilação de fenóis; reações de condensação, como na produção de bisfenol-A a partir de fenol e acetona; hidratação de olefinas, formando álcoois; purificação do fenol após a decomposição do hidroperóxido de cumeno em fenol e acetona; hidrólise de ésteres; e outras reações (Harmer, M. A.; Sun, Q.: 2001).

Em trabalhos anteriores no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, por procedimentos em batelada realizadas em reator rotativo, foram efetuadas reações de esterificação catalisadas por resinas de troca catiônica, obtendo-se reduções de até 94,7% no índice de acidez do óleo de Macaúba com acidez inicial de 40,8% m/m em massa de ácido oleico. A maior redução foi alcançada nas condições mais extremas testadas, razão molar etanol:óleo de 20:1, temperatura de ebulição do etanol, pressão atmosférica e tempo reacional de 8 horas. Reações com etanol resultaram em melhores percentuais de redução de acidez quando comparadas às reações com o metanol, possivelmente devido a melhor miscibilidade do etanol com o óleo. Foram avaliadas as resinas Purolite CT275DR e Mitsubishi PK208. A primeira apresentou melhores resultados por possuir maior capacidade de troca iônica (Rezende, D. B.: 2011).

Teste com as resinas Amberlysts 15d, 36d, 39w, 46w e 70w (resinas de troca catiônica macroporosas com $-SO_3H$ como sítio ativo) apresentaram resultados satisfatórios em condições reacionais moderadas. Os testes foram realizados em amostra de gordura animal acidificada com 5% a 7% de ácido oleico. As reações foram conduzidas a 65 °C, quantidade de resina equivalente a 10% da massa de gordura, em 6 horas de reação. A Amberlyst 40w, diferentemente das demais, apresentou resultado inferior a 90% devida às baixas capacidades de troca, 2,2 meq H^+ /g, e área superficial, 33 m^2/g . Contraditoriamente, a resina Amberlyst 46w apresentou bom resultado, apesar da capacidade de troca mais baixa, 0,43 meq H^+ /g. Acredita-se que esse rendimento tenha sido devido ao formato inovador da resina (*egg-shell*) no qual os sítios ativos se localizam apenas na sua superfície, eliminando a etapa da difusão das moléculas de reagente pelo substrato (Bianchi *et al.*, 2009).

Em outro trabalho, a acidez de uma amostra de óleo de karanja (*PongamiaPinnata*) foi reduzida de 11 mg KOH/g a valores inferiores a 2 mg KOH/g em reações catalisadas com resinas catiônicas Amberlite IR 120 H e Amberjet 1200 H, conduzidas a 60 °C, razão molar de metanol para óleo de 6:1, 0,8% m/m de resina em 25 minutos de reação (Bala, V. S. S.; Thiruvengadaravi, K. V.; Kumar, P. S.; Premkumar, M. P.; Kumar, V. V.; Sankar, S. S.; Kumar, M. H.; Sivanesan, S.: 2012).

A resina Amberlyst 15DRY, uma resina catiônica sulfonada macroreticular, foi empregada como catalisador na esterificação de uma amostra de óleo ácido preparado a partir da mistura de 2,5 g de ácido oleico e 50 cm³ de óleo de soja. Na reação, foram utilizados 4,0 g da resina e 25 cm³ de metanol sob agitação por 3 horas a 60°C. Na primeira batelada, obteve-se conversão de 79,8%. Na quarta batelada utilizando a mesma resina sem nenhuma lavagem, a conversão obtida foi de 67,7%. O mesmo teste foi realizado procedendo à lavagem da resina entre as reações, obtendo-se conversão de 78,9% após a quarta batelada (Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: 2011).

Na reação de esterificação, uma molécula de ácido graxo livre reage com uma molécula de álcool, gerando um éster alquílico e uma molécula de água (Rezende, 2011). A resina de troca iônica é capaz de adsorver essa água gerada, reduzindo a eficiência de conversão na medida em que é utilizada. Em testes realizados com resinas Amberlyst 15DRY, a conversão inicial de 68,4 % utilizando-se metanol P.A, foi a 54,3% adicionando-se 2,5% m/m de água no álcool. Porém, após lavagem da resina com o metanol seco, o rendimento retoma valores próximos ao originalmente obtido, indicando que a simples lavagem com álcool é capaz de remover a água adsorvida pela resina. O mesmo estudo mostrou que a resina pode ser utilizada por pelo menos quatro bateladas sem redução significativa desde que lavada com álcool entre cada batelada, enquanto que sem o procedimento de lavagem, a conversão, que na primeira batelada foi de 80,2%, caiu para 67,7% na quarta batelada. Compostos de magnésio, cálcio e ferro contidos no óleo utilizado como matéria-prima são capazes de reduzir a atividade da resina, envenenando os sítios ativos (Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: 2011).

A cinética de esterificação do ácido oleico está de acordo com uma reação de pseudo-primeira ordem, sem dependência da concentração de álcool que, devido ao seu excesso no meio reacional, pode ser considerada constante. A equação da taxa de reação é descrita pela expressão a seguir:

$$\ln (C_0/C_t) = k . t$$

Onde C_0 e C_t são as concentrações de ácido oleico inicial e no tempo t , respectivamente, e k é a constante da taxa de reação baseada em uma cinética de pseudo-primeira ordem (Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: 2011).

3.8.3. Cinética e Lei de Velocidade da Reação

A Cinética Química é o estudo das velocidades das reações químicas, introduzindo a variável tempo nas transformações físico-químicas. Enquanto que na termodinâmica determina-se a variação das propriedades de um sistema quando este passa de um estado de equilíbrio para outro, na cinética se estabelece o tempo necessário para que a transformação ocorra. A cinética química está baseada em processos químicos experimentais, que são modelados

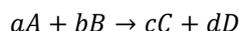
matematicamente por meio de equações diferenciais. O método consiste em identificar uma equação diferencial que retrata um determinado fenômeno e resolvê-la, obtendo-se assim a função que representa, explicitamente, a variação da concentração dos reagentes com o passar do tempo (Atkins, P. W.; Jones, L.: 2006).

Define-se velocidade de reação como a mudança de concentração de um dos reagentes dividida pelo intervalo de tempo no qual a mudança ocorre (Fogler, S. H.: 2002). Como a velocidade pode mudar com o tempo, representa-se a mudança na concentração molar de um reagente R por ΔR e o intervalo de tempo por Δt . Assim, a velocidade média da reação pode ser escrita de da seguinte forma:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de R} = \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

A ordem de uma reação não pode ser em geral predita a partir da equação química. A lei de velocidade é uma lei empírica. Assim, uma lei de velocidade é uma característica da reação determinada experimentalmente e não pode em geral ser escrita a partir da estequiometria da equação química da reação (Atkins, P. W.; Jones, L.: 2006).

A ordem de reação é a soma dos expoentes aos quais estão elevadas as concentrações na expressão de velocidade, e não estão relacionados aos coeficientes estequiométricos. Se para a reação:



Tem-se como uma lei de velocidade:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Considera-se que:

- α = é a ordem da reação em relação ao reagente A;
- β = é a ordem da reação em relação ao reagente B;
- $\alpha + \beta$ = é a ordem global da reação.

A constante de velocidade, k , é uma constante de proporcionalidade que relaciona velocidade e concentração.

A ordem da reação é determinada experimentalmente, no caso da cinética empírica, ou por meio de modelos matemáticos, a partir de dados espectroscópicos e de química teórica sobre as moléculas participantes, no caso da cinética química teórica. Na prática, as reações mais

importantes são as de ordem zero, primeira e segunda ordens. Reações de terceira ordem são bastante raras e não são conhecidas reações de ordem superior a três (Atkins, P. W.; Jones, L.: 2006).

Um dos procedimentos utilizados para se determinar a Lei de Velocidade de uma determinada reação é método integral de análise dos dados cinéticos. Nesse método, utiliza-se um procedimento de tentativa e erro para buscar a ordem da reação. Supõe-se uma ordem de reação e integra-se a equação diferencial utilizada para modelar o sistema em batelada. Se a suposta ordem de reação for correta, o gráfico correspondente dos dados de concentração versus tempo deve ser linear (Fogler, S. H.: 2002). Exemplificando, tem-se:

Para a reação:



Conduzida em um reator batelada a volume constante, tem-se o seguinte balanço molar:

$$\frac{dCA}{dt} = r_A$$

Combina-se o balanço molar com a lei de velocidade específica para cada ordem de reação.

Para ordem zero:

$$\frac{dCA}{dt} = -k$$

Integrando a equação diferencial, obtêm-se:

$$CA = CA_0 - kt$$

Para uma reação de ordem zero conduzida em um reator batelada a volume constante, o gráfico de C_A em função do tempo será uma reta com inclinação $-k$ (Fogler, S. H.: 2002).

Para primeira ordem:

$$-\frac{dCA}{dt} = kCA$$

Após a integração da equação diferencial:

$$\ln\left(\frac{CA_0}{CA}\right) = kt$$

Na reação de primeira ordem, o gráfico de $[\ln(C_{A0}/C_A)]$ em função do tempo é uma reta com inclinação k (Fogler, S. H.: 2002).

Para segunda ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Integrando a equação diferencial, obtém-se:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Verifica-se então que para uma reação de segunda ordem, o gráfico de $(1/C_A)$ em função do tempo deve ser uma reta de inclinação k (Fogler, S. H.: 2002).

Para uma reação de terceira ordem (Levenspiel, O.: 2000):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$$

Integrando a equação diferencial obtém-se:

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2kt$$

Logo, para uma reação de terceira ordem, o gráfico de $(1/C_A^2)$ em função do tempo deve ser uma reta de inclinação $2k$ (Levenspiel, O.: 2000).

3.9. Extração Líquido-Líquido

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem apresentado eficiências consideráveis na obtenção de óleos vegetais com baixo teor de ácidos graxos livres. Essa rota se destaca pelo baixo consumo de energia uma vez que é realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, diferentemente do que ocorre no refino químico, na extração líquido-líquido recuperam-se também os ácidos graxos livres, que possuem inúmeras aplicações no mercado (Fré, N. C. D.; Marcílio, N. R.: 2009). Essa técnica é fundamentada na diferença de miscibilidade entre os ácidos graxos livres e os triacilgliceróis no solvente, bem como na diferença do ponto de ebulição entre os líquidos (Navarro, F. M. S.; Navarro, R. M. S.; Bertevello, L. C.; Tambourgi, E. B.: 2007).

A desacidificação por extração líquido-líquido de forma contínua demanda grande investimento inicial na planta. Porém, o processo torna-se viável por diversas razões, destacando-se: a recuperação dos ácidos graxos livres, que possuem elevado valor de mercado;

a redução da perda de óleo neutro; o pequeno gasto de energia durante o funcionamento da planta, por não haver a necessidade de temperaturas elevadas, pressões ou vácuos; não há geração de efluentes; não há utilização de reagentes químicos no processo (Antoniassi, R.: 1996).

A extração líquido-líquido é uma operação unitária que consiste na remoção de um componente em solução com um solvente através do seu contato com um segundo solvente. Nessa operação, há a transferência de massa do componente que se deseja separar de um solvente para o outro. A extração líquido-líquido é utilizada quando a destilação é impraticável, nos casos de componentes sensíveis ao calor ou não voláteis, ou muito cara. Um exemplo de aplicação é a extração de ácido acético em água usando éter etílico (Perry, R. H.; Green, D. W.: 1999).

Assim, na extração líquido-líquido, a solução de alimentação é constituída por um composto a ser extraído, denominado de soluto, contida em um solvente denominado solvente de alimentação. Uma solução de extração, contendo o solvente de extração, deve ser imiscível no solvente da alimentação e ter afinidade preferencial pelo soluto. A operação de extração gera o refinado, fase líquida proveniente da alimentação com concentração reduzida do soluto, e o extrato, fase líquida contendo o solvente de extração e o soluto concentrado. Além do processo de extração líquido-líquido propriamente dito, essa operação, geralmente, vem acompanhada de etapas recuperação do solvente e tratamento do refinado (Perry, R. H.; Green, D. W.: 1999).

A extração desejada pode ser alcançada em um ou mais estágios de extração. Em cada estágio ocorre o contato entre a alimentação e o solvente seguido da separação das fases extrato e refinado. O refinado de um estágio é a alimentação do estágio seguinte. Quando o refinado de um estágio entra em contato com um solvente puro no estágio seguinte, configura-se extração por corrente cruzada. Quando um determinado estágio recebe o refinado do estágio anterior como alimentação e o extrato do estágio posterior como solvente extrator, configura-se extração concorrente (Perry, R. H.; Green, D. W.: 1999). A Figura 12 apresenta esquemas dessas configurações.

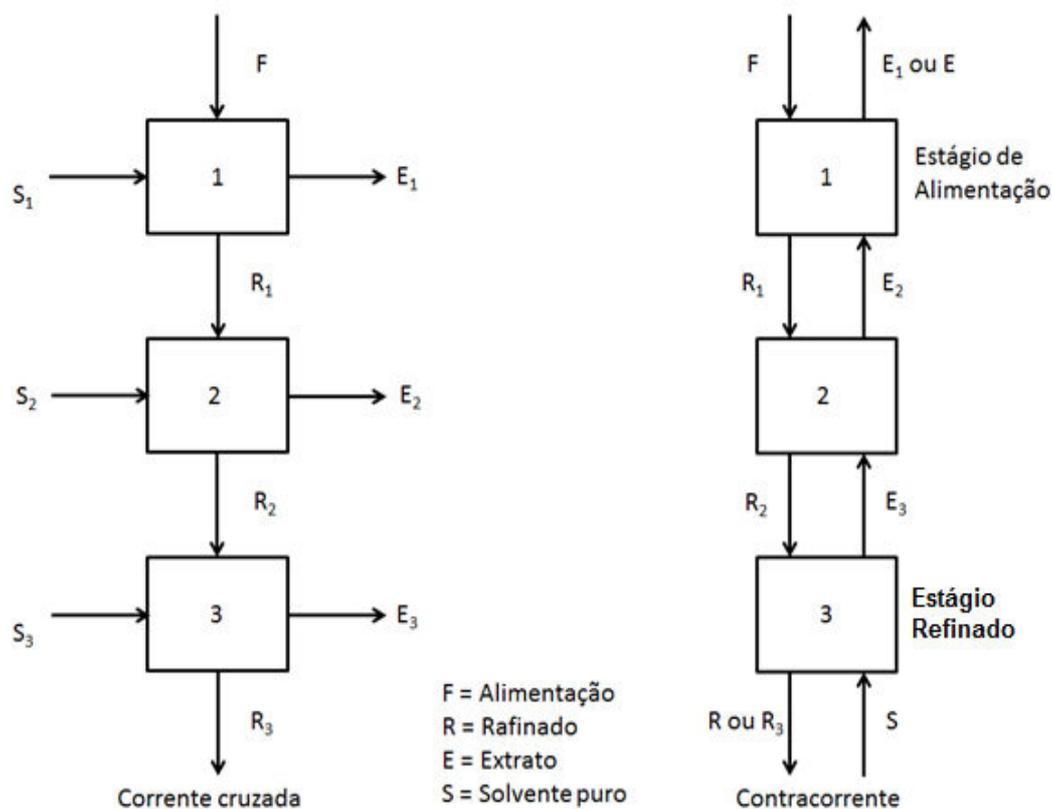


Figura 12: Extração líquido-líquido por corrente cruzada e contracorrente.

Nas operações industriais, o processo de extração líquido-líquido acontece em maior escala em equipamentos do tipo contra-corrente. Os equipamentos de extração líquido-líquido mais comuns são os chamados *mixer-settlers* (misturador-sedimentador). Esses equipamentos possuem uma unidade que promove o contato entre os líquidos promovendo a transferência de massa e uma unidade que promove a separação de fases. Os misturadores são classificados conforme mecanismo de mistura: fluxo e tanque agitado. Nos misturadores de fluxo a mistura é realizada através da turbulência durante o escoamento de ambos os líquidos e possuem regime contínuo. Geralmente, são colunas empacotadas ou de pratos. Os misturadores tipo tanque agitado podem operar em regime contínuo ou em batelada e o contato entre as fases é promovido por impelidores (Treybal, R. E.: 1981).

Dois parâmetros importantes na extração líquido-líquido são o coeficiente de partição e a seletividade. O coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição é a razão entre as concentrações de um componente nas duas fases. Ou seja, é a fração em massa do soluto no extrato dividido pela fração em massa do soluto no refinado após a extração. Quanto maior o coeficiente de partição, menor será a quantidade de solvente necessária para promover a separação do soluto. A seletividade reflete efetividade do solvente em remover preferencialmente o soluto da alimentação. Trata-se de um parâmetro semelhante à volatilidade relativa na

destilação. Para que haja uma extração líquido-líquido eficaz de C em A através da utilização de um solvente B, a seletividade deve ser maior do que a unidade. Se *R* (refinado) e *E* (extrato) estão em equilíbrio de fases, a seletividade do solvente para a extração do soluto C pode ser calculada da seguinte forma (Treybal, R. E.: 1981):

$$\beta = \frac{(\text{fração em massa de C em E})/(\text{fração em massa de A em E})}{(\text{fração em massa de C em R})/(\text{fração em massa de A em R})}$$

Para a seleção do solvente apropriado para uma operação de extração líquido-líquido, as seguintes características devem ser levadas em consideração (Perry, R. H.; Green, D. W.: 1999):

1. Seletividade – é a razão entre a fração molar de dois componentes no extrato pela razão entre a fração molar dos mesmos componentes no refinado. Para extrações eficientes, esse valor deve ser maior do que a unidade.
2. Coeficiente da partição – é a fração em massa do soluto no extrato dividida pela fração em massa do soluto no refinado. Esse valor não necessita ser maior do que a unidade, porém, quanto maior for seu valor, menor a quantidade de solvente utilizada na operação.
3. Solubilidade dos solventes – a baixa solubilidade entre o solvente de extração e o de alimentação propicia uma melhor separação e menores custos de recuperação do solvente.
4. Recuperabilidade – a recuperação do solvente de extração deve ser simples. Como geralmente é feita por destilação, a sua volatilidade deve ser significativamente maior do que a dos outros componentes.

A escolha do solvente da extração líquido-líquido para a desacidificação de óleos deve considerar a diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e os triacilgliceróis (apolar). Solventes polares como acetona ou álcoois de cadeia curta são capazes de produzir um extrato com baixos índices de triacilgliceróis (Navarro, F. M. S.; Navarro, R. M. S.; Bertevello, L. C.; Tambourgi, E. B.: 2007).

Através da utilização do etanol como solvente extrator no processo de extração dos ácidos graxos livres em uma amostra de óleo de farelo de arroz, a acidez inicial de 12,5% foi reduzida a 2,95% em 60 minutos de contato. Testou-se também a solução etanol/metanol 1:1 como solvente, obtendo-se acidez 3,2% após 60 minutos (Navarro, F. M. S.; Navarro, R. M. S.; Bertevello, L. C.; Tambourgi, E. B.: 2007).

Em outro trabalho utilizando-se também o óleo de farelo de arroz, predominantemente composto de ácidos oleicos e linoleicos, os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos em diferentes temperaturas. Os valores experimentais obtidos foram correlacionados utilizando-se o modelo UNIQUAC, modelo de coeficiente de atividade usado para descrição de equilíbrio de fase.

Com a modelagem, torna-se possível a predição da composição de fases geradas em uma mistura ternária triacilgliceróis/etanol/ácidos graxos livres. A variância média entre as composições experimentais e as composições calculadas a partir do modelo obtido foi de 0,35% (Oliveira, C. M.; Garavazo, B. R.; Rodrigues, C. E. C.: 2012).

A utilização de etanol para extração dos ácidos oleico e linoleico em amostras de óleo de Macaúba a 25 °C foi estudada avaliando-se diferentes concentrações de água no etanol. Nesse trabalho concluiu-se que seletividade tende a aumentar com a maior concentração de água no solvente, reduzindo a quantidade de óleo na fase alcoólica. De acordo com o autor, isso ocorre devido ao aumento da polaridade do solvente e a consequente repulsão das moléculas de triacilgliceróis, causando menor arraste de óleo para a fase alcoólica. Em contrapartida, O aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição nos valores dos coeficientes de distribuição, indicando que quanto maior a quantidade de água no etanol, menor é a capacidade do solvente extrair os ácidos graxos livres (Rezende, J. R.: 2009).

Dados experimentais de equilíbrio de fases para sistemas contendo óleo refinado de babaçu, óleo com composição elevada de triacilgliceróis de cadeia curta (40% a 50% em massa de ácido láurico), ácido láurico, etanol e água foram levantados a 303,2 K. Como relatado em outros trabalhos, a adição de água no etanol minimiza a perda de óleo neutro para a fase alcoólica. A presença de água age na redução da miscibilidade entre esses dois componentes. Foi observado que a adição de água reduz a capacidade de extração dos ácidos graxos livres. A capacidade de extração do ácido láurico foi reduzida somente em frações mássicas de água superiores 0,1045 em relação ao etanol. Essa quantidade de água foi o suficiente para reduzir a significativamente quantidade de perda de óleo para a fase alcoólica. Os dados experimentais foram usados para definição dos parâmetros do modelo de equilíbrio de fases NRTL. O desvio global entre os valores experimentais e os valores estimados foi de 0,0085 (Reiport, E. C. D.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A.: 2011).

O equilíbrio de fases envolvendo o óleo de palma, óleo com elevado teor de ácidos graxos saturados, também foi estudado. Os valores experimentais da mistura quaternária de óleo de palma + ácido palmítico/ácido oleico + etanol + água foram levantados para a temperatura de 318.2 K e ajustados de acordo com os modelos NRTL e UNIQUAC. Para os sistemas contendo ácido palmítico os desvios globais encontrados para os modelos NRTL e UNIQUAC foram 0,75 % e 0,61 %, respectivamente. Para os sistemas com ácido oleico os desvios encontrados são de 1,05% para o NRTL e 0,84 % UNIQUAC (Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A.: 2004).

Os autores concluíram que, quanto maior a concentração de água no solvente, menor é sua capacidade de extração dos ácidos graxos livres do óleo. No entanto, esse efeito não é significativo em concentrações de até 6% de água no etanol, em massa. Nessa concentração, embora o efeito não seja significativo com relação à capacidade de extração, possui efeito bastante expressivo na seletividade. A adição de água no etanol aumenta a seletividade do solvente, isto é, permite que o solvente faça melhor distinção entre os triacilgliceróis e os ácidos

graxos livres, removendo os últimos sem extração do óleo neutro. Da mesma forma, a concentração de etanol no óleo neutro após a separação de fases é reduzida (Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A.: 2004).

3.9.1. Diagramas Ternários de Fases

Diagramas de fases com coordenadas triangulares são muito utilizados para descrever as concentrações em sistemas ternários. Nesse tipo de diagrama, aproveita-se a propriedade do triângulo equilátero na qual a soma das distâncias perpendiculares de qualquer ponto dentro do triângulo até seus três lados é igual à altura do triângulo. A partir dessa propriedade, considera-se a altura como 100% e as distâncias dos três lados como percentual de cada um dos três componentes na mistura. A Figura 13 apresenta um exemplo desse diagrama. Cada vértice do triângulo representa uma substância pura. A distância perpendicular de qualquer ponto, como o ponto *K*, até a base *AB* representa o percentual de *C* na mistura. A mesma regra vale para os componentes *A* e *B*. Qualquer ponto contido nos lados do triângulo representa uma mistura binária. O ponto *D*, por exemplo, é uma mistura binária contendo 80% de *A* e 20% de *B*. Os pontos contidos em *DC* representam misturas contendo a mesma razão *A/B*, na qual se adiciona *C*. Ao se adicionar *R* kg de uma mistura correspondente ao ponto *R* a *E* kg da mistura *E* cria-se uma nova mistura equivalente ao ponto *M* na linha *RE*. O ponto *M* é determinado utilizando-se a regra da alavanca (Treybal, R. E.: 1981):

$$\frac{R}{E} = \frac{\text{linha } ME}{\text{linha } RM} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R}$$

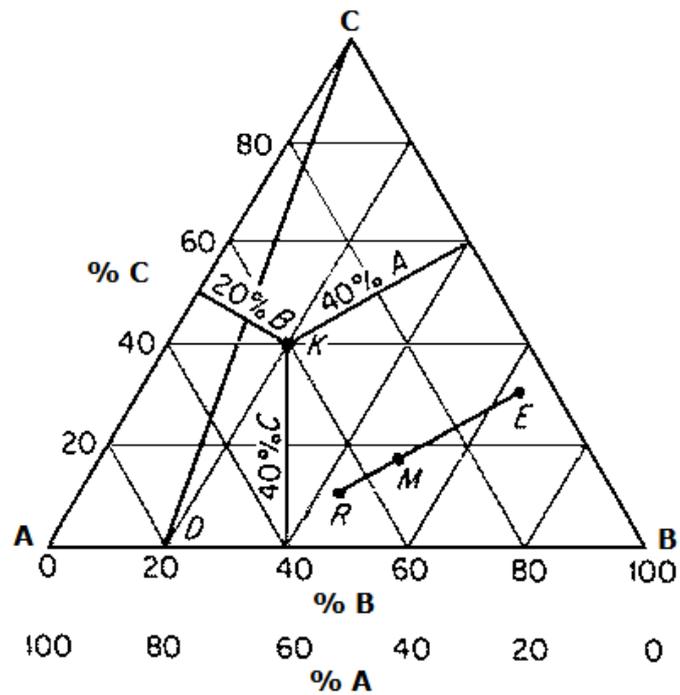


Figura 13 – Diagrama ternário de coordenada triangular (Treybal, R. E.: 1981).

A Figura 14 apresenta um diagrama no qual, novamente, mostra a mistura de R kg de R e E kg de E. M representa a massa total da mistura bem como sua composição no diagrama. A linha RL é a fração em massa de C em R (x_R), a linha MO é a fração em massa de C em M (x_M) e a linha ET é a fração em massa de C em E (x_E). Realizando um balanço de massa (Treybal, R. E.: 1981):

Global

$$R + E = M$$

Para o componente C

$$R(\text{linha } RL) + E(\text{linha } ET) = M(\text{linha } MO)$$

$$Rx_R + Ex_E = Mx_M$$

Eliminando M

$$\frac{R}{E} = \frac{\text{linha } ET - \text{linha } MO}{\text{linha } MO - \text{linha } RL} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R}$$

Porém, linha $ET - \text{linha } MO = \text{linha } EP$ e linha $MO - \text{linha } RL = \text{linha } MK = \text{linha } OS$. Logo

$$\frac{R}{E} = \frac{\text{linha } EP}{\text{linha } PS} = \frac{\text{linha } ME}{\text{linha } RM}$$

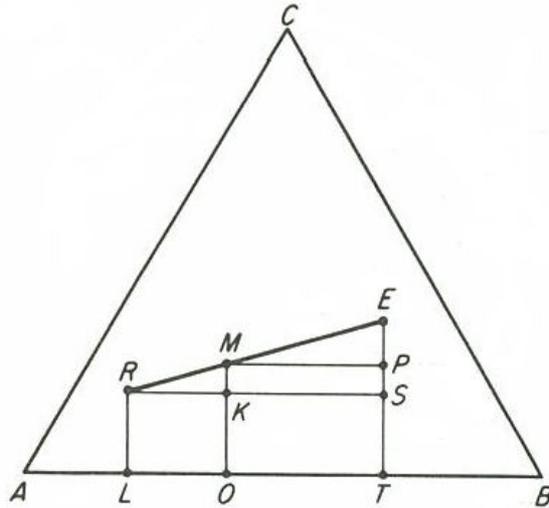


Figura 14 – Regra da mistura para diagrama ternário de coordenada triangular (Treybal, R. E.: 1981).

Na operação de extração líquido-líquido é fundamental que haja separação de fases após a mistura dos componentes. Em outras palavras, os três componentes não devem ser completamente miscíveis entre si. A Figura 15 apresenta um diagrama ternário típico no qual um par de componentes possui miscibilidade parcial. Nesse exemplo, o líquido C é completamente miscível em A e B, enquanto A e B são miscíveis até uma determinada concentração de saturação em L para soluções ricas em A e K para soluções ricas em B. Uma mistura binária J entre L e K, separará em duas fases insolúveis com composições L e K (Treybal, R. E.: 1981).

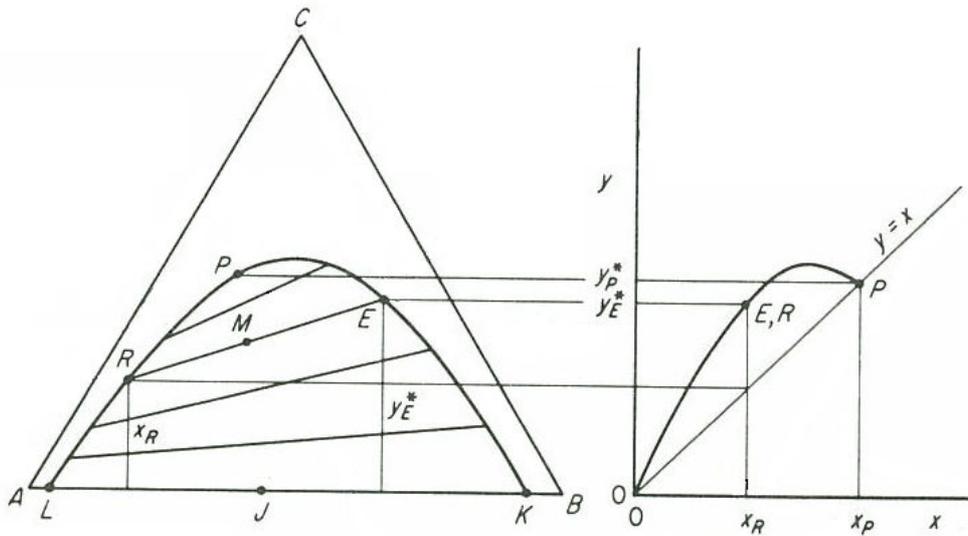


Figura 15 – Sistema de três líquidos, A e B parcialmente miscíveis (Treybal, R. E.: 1981).

A curva $LRPEK$ é a curva denominada binodal de solubilidade, indicando as mudanças de composição nas fases ricas em A e B após adição de C . Qualquer ponto fora dessa curva corresponderá a uma solução homogênea. Qualquer ponto abaixo da curva, como o ponto M , formará duas fases líquidas imiscíveis cujas composições são indicadas por R , fase rica em A , e E , fase rica em B . A linha RE unindo esses dois pontos de equilíbrio é chamada de linha de amarração (*tie line*). A linha de amarração RE passa pelo ponto M que representa a composição global da mistura. Há infinitas linhas de amarração na região de duas fases, porém, apenas algumas são mostradas. As linhas de amarração raramente são paralelas. O ponto P representa a última “linha de amarração”, na qual as composições de equilíbrio das fases ricas em A e B se fundem. No exemplo, o percentual de C em E é claramente maior do que em R (Treybal, R. E.: 1981).

3.9.2. Extração em Múltiplos Estágios com Contato em Corrente Cruzada

Extração em múltiplos estágios com contato em corrente cruzada é uma extensão do procedimento anterior, na qual o refinado é contínua e sucessivamente colocado em contato com solvente novo. O fluxograma desse processo pode ser visto na Figura 12.

A Figura 16 apresenta um diagrama ternário de um exemplo de extração líquido-líquido por corrente cruzada. O balanço de massas do primeiro estágio é idêntico ao balanço realizado

para a extração em único estágio. Os estágios subsequentes são realizados da mesma forma, porém, a alimentação será o refinado do estágio anterior (Treybal, R. E.: 1981).

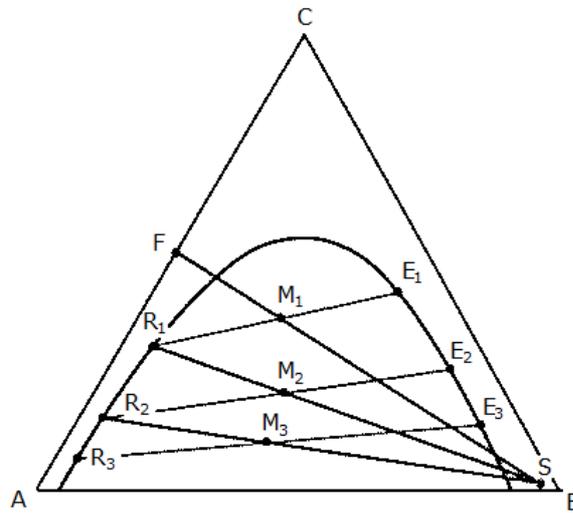


Figura 16 – Extração líquido-líquido em múltiplo estágios e solvente em corrente cruzada (Treybal, R. E.: 1981).

3.9.3. Extração em Múltiplos Estágios com Contato em Contracorrente

O fluxograma da Figura 17 apresenta um esquema da operação de extração líquido-líquido na qual refinado e extrato fluem continuamente em contracorrente, gerando como produto final o refinado R_{NP} e o extrato E_1 . Essa operação requer menos estágios para uma determinada quantidade de solvente ou menos solvente para um número fixo de estágios, em comparação com o método de corrente cruzada (Treybal, R. E.: 1981).

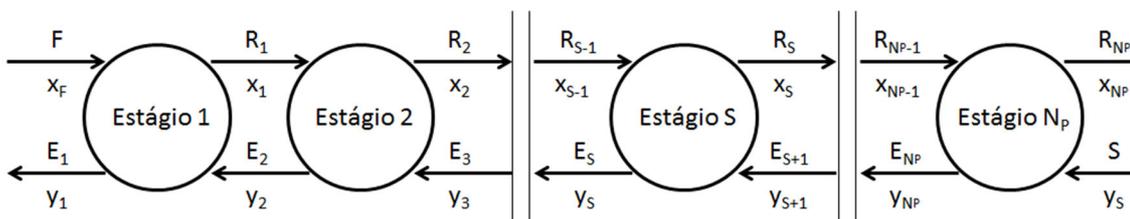


Figura 17 – Extração em múltiplos estágio com contato em contracorrente (Treybal, R. E.: 1981).

O tratamento gráfico no diagrama ternário em coordenadas retangulares é apresentado na Figura 18. O tratamento para o diagrama ternário em coordenadas de triângulo equilátero é idêntico (Treybal, R. E.: 1981).

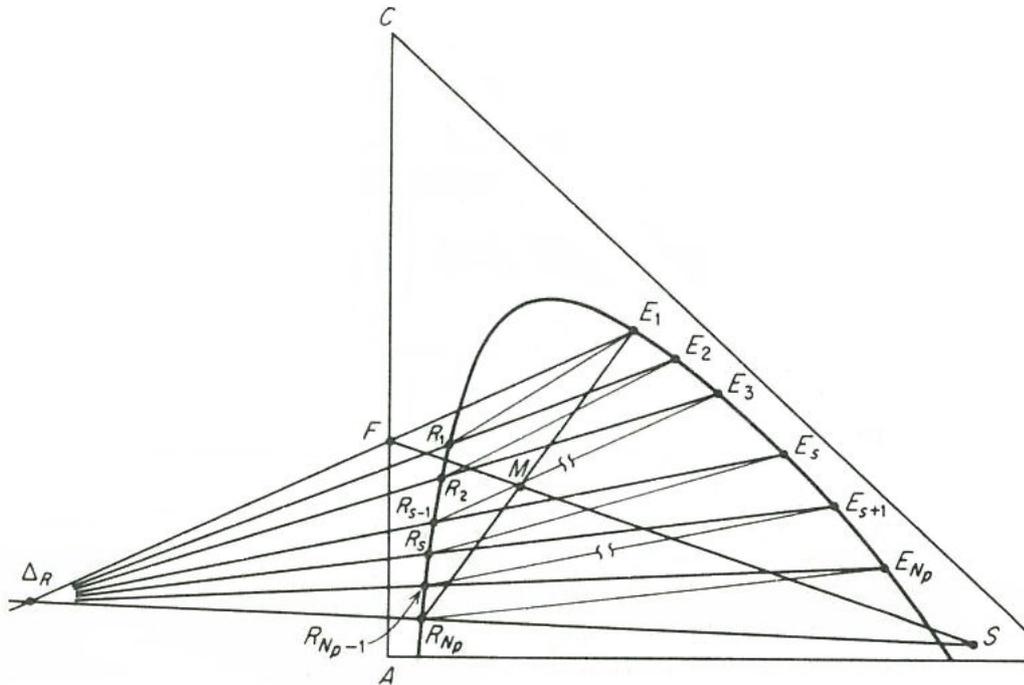


Figura 18 – Diagrama de extração líquido-líquido em múltiplos estágios e solvente em contracorrente (Treybal, R. E.: 1981).

O balanço de massa global envolvendo toda a operação pode ser feito da seguinte forma (Treybal, R. E.: 1981):

$$F + S = E_1 + R_{NP} = M \quad (3)$$

O ponto M é posicionado na linha FS através do balanço de massa de C,

$$Fx_F + Sy_S = E_1y_1 + R_{NP}x_{NP} = M \quad (4)$$

$$x_M = \frac{Fx_F + Sy_S}{F + S} \quad (5)$$

A equação 4 indica que M deve se localizar na linha $R_{NP}E_1$. Rearranjando a equação, obtém-se

$$R_{NP} - S = F - E_1 = \Delta_R \quad (6)$$

Onde Δ_R é o fluxo líquido que deixa o último estágio.

De acordo com a equação 6, as extensões das linhas E_1F e SR_{NP} devem se interceptar em Δ_R . O fluxo líquido é constante em todos os estágios. Logo, as extensões de todas as linhas E_nR_{n-1} passam por Δ_R (Treybal, R. E.: 1981).

3.9.4. Equilíbrio de Fases Líquidas

As composições de equilíbrio de um sistema dependem da temperatura, pressão, natureza química e concentração inicial das substâncias na mistura. O estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas e é definido como uma condição estacionária, ou seja, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo no balanço macroscópico. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a energia de Gibbs total, G^t , em processos à temperatura e pressão constante atinge seu valor mínimo no equilíbrio (Bueno, S. M. A.: 1990):

$$(dG_t)_{T,P} \leq 0 \quad (7)$$

O dG_t é definido como a diferença entre a energia de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se dG_t é menor que zero, forma-se uma solução monofásica estável. Se dG_t é maior que zero, a solução homogênea é instável e o sistema se divide em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia de Gibbs (Maduro, R. M.: 2005).

Esta é uma condição necessária, mas não suficiente, para que haja equilíbrio de fases. Além disso, para um sistema fechado com π fases e N componentes, a uma dada temperatura e uma dada pressão, temos que (Bueno, S. M. A.: 1990):

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (8)$$

O potencial químico, μ_i , é uma quantidade não mensurável, sendo necessário destacar uma auxiliar, como o coeficiente de fugacidade e o coeficiente de atividade. Do ponto de vista termodinâmico, as equações do equilíbrio em função do potencial químico e da fugacidade são iguais, podendo ser expressas através de (Maduro, R. M.: 2005):

$$d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i \quad (9)$$

$$(10)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P} \right)^n = 1 \quad (11)$$

$$\frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \hat{\phi}_i \quad (12)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi$$

A equação 12 descreve o critério de equilíbrio para um sistema de N espécies em temperatura e pressão constantes. Da definição de potencial químico, tem-se

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (13)$$

O potencial químico ou a energia de Gibbs parcial molar pode ser escrito como

$$\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i \quad (14)$$

Para uma solução ideal, torna-se

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i f_i$$

Através da diferença entre 13 e 14, obtém-se (15)

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (16)$$

A equação 16 define a energia de Gibbs em excesso. O conceito de fugacidade é tipicamente utilizado para gases. No caso do equilíbrio líquido-líquido, essa propriedade é substituída pelo coeficiente de atividade. A razão adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i^0$ é definida como o coeficiente de atividade da espécie i na solução, γ_i .

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (17)$$

Definido o coeficiente de atividade, a equação 6 pode ser escrita como

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad i = 1, 2 \dots N \quad (18)$$

3.9.5. Software de Simulação ASPEN PLUS e o Modelo Termodinâmico NRTL

Os desenvolvimentos teóricos modernos na termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e forças intermoleculares. Esse conceito é aplicado nas equações NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*). Esse modelo termodinâmico possui flexibilidade limitada no ajuste aos dados, porém é adequado para a maioria dos objetivos da engenharia. Além disso, ele é implicitamente passível de generalização para sistemas multicomponentes sem a introdução de qualquer parâmetro além dos necessários para a descrição dos sistemas binários constituintes (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.: 2000).

Modelo NRTL

O modelo NRTL tem como base uma generalização da teoria dos fluidos com o conceito de composição local, sendo uma equação semi-empírica. As equações multicomponentes para esse modelo são apresentadas a seguir (Bueno, S. M. A.: 1990). As equações do modelo NRTL para o coeficiente de atividade são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (19)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (20)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (21)$$

O modelo NRTL apresenta cinco parâmetros ajustáveis: A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} e α_{ij} . Os quatro primeiros estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j . O parâmetro α está relacionado com a não aleatoriedade da mistura (Maduro, R. M.: 2005). Devido à variedade de componentes presentes nos óleos vegetais e pela facilidade de se trabalhar com frações mássicas, trabalha-se com o conceito de pseudo-componentes, aos quais se atribui uma massa molar média. Com isso, a equação 19 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^K \frac{\tau_{ji} G_{ji} W_j}{\bar{M}_j}}{\sum_{j=1}^K \frac{G_{ji} W_j}{\bar{M}_j}} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{W_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{l=1}^n \frac{G_{lj} W_l}{\bar{M}_l}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^K \frac{\tau_{lj} G_{lj} W_l}{\bar{M}_l}}{\sum_{l=1}^K \frac{G_{lj} W_l}{\bar{M}_l}} \right) \right] \quad (22)$$

Onde W é a fração mássica e M é a massa molar de cada pseudo-componente.

Para validar o modelo termodinâmico, pode-se calcular o desvio entre os dados experimentais e as composições calculadas através do modelo em ambas as fases, através a equação a seguir (Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A.: 2002):

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n \sum_i^K \left[(w_{i,n}^{I,ex} - w_{i,n}^{I,calc})^2 + (w_{i,n}^{II,ex} - w_{i,n}^{II,calc})^2 \right]}{2NK}} \quad (23)$$

Onde w é a fração molar do componente i em cada fase, K é o número de componentes ou pseudocomponentes e N é o número de linhas de amarração avaliadas.

O ASPEN é um software de simulação comumente utilizado para simular processos na Engenharia Química. Com uma interface relativamente simples, é capaz de prever através de modelos matemáticos descritivos do fenômeno físico e químico de processos químicos, o desempenho de determinado processo, permitindo ao usuário montar um fluxograma desse processo, especificar os equipamentos utilizados, bem como os componentes presentes e suas características, fornecendo ao final os resultados da simulação. Além de possuir banco de dados próprios de diversas substâncias com suas características físico-químicas, no ASPEN é possível introduzir novos componentes através de especificações de fórmulas químicas e parâmetros físico-químicos conhecidos. Ao simular uma operação unitária, como a extração líquido-líquido, o ASPEN realiza a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases através do modelo termodinâmico selecionado pelo usuário, dentre eles, o NRTL (Aspentech: 2011).

4. Metodologia Experimental

Como base para o desenvolvimento do presente trabalho, efetuou-se pesquisa bibliográfica sobre temas relativos a todas as etapas desta Tese. O Portal de periódicos Capes foi a principal fonte de consulta de artigos técnicos-científicos. Os principais temas foram: biodiesel – processos de produção, catálise alcalina e ácida, catálise homogênea e heterogênea, catálise com resinas de troca iônica, reatores, outros; extração líquido-líquido – termodinâmica do equilíbrio de fases, modelagem do equilíbrio, equipamentos de separação em batelada e contínuos, outros; simulação de plantas químicas – software Aspen Plus, outros.

A seguir, são descritas as metodologias experimentais deste trabalho com base no uso de técnicas de separação visando o desenvolvimento de um processo de remoção dos ácidos graxos livres do óleo da polpa do fruto da Macaúba de forma a atingir a especificação de acidez desejada para a produção de biodiesel por meio do processo de transesterificação etílica.

A proposta consiste em três etapas:

1. A remoção de parte dos ácidos graxos livres através da técnica de extração líquido-líquido utilizando-se o etanol como solvente extrator;
2. A conversão dos ácidos graxos livres remanescentes no óleo de Macaúba em ésteres alquílicos através da reação de esterificação etílica utilizando-se resina catiônica como catalisador ácido heterogêneo;
3. Proposição de um projeto básico de uma planta de pré-tratamento para desacidificação do óleo de Macaúba.

Ressalta-se que, para a finalidade de levantamento de dados experimentais, não serão utilizadas na etapa de esterificação as mesmas amostras de óleo que passaram pela extração líquido-líquido. Essa escolha se justifica pela necessidade de se avaliar o comportamento de amostras de óleo com diferentes teores iniciais de ácidos graxos livres, abrangendo assim uma ampla faixa de índice de acidez.

4.1. *Matéria-Prima*

Neste trabalho amostras com diferentes valores de acidez foram preparadas a partir de duas amostras primárias de óleo da polpa da Macaúba: uma com acidez de 47,0% e outra com acidez 3,3% em massa de ácido oleico. Assim, tanto as amostras utilizadas para o levantamento de dados de equilíbrio de fases na extração líquido-líquido, conforme procedimento descrito na seção 4.3, quanto as amostras utilizadas nos testes de esterificação, conforme procedimento descrito na seção 4.4, foram preparadas a partir dessas duas amostras primárias. Os óleos foram extraídos pelo Laboratório de Processos e Produtos da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, a partir de frutos coletados no

Campus da UFMG e na área rural de Taguaraçú de Minas, no Estado de Minas Gerais. O único processo de purificação ao qual o óleo foi submetido após sua extração foi a filtração. Portanto, nenhuma amostra utilizada nesse trabalho passou por etapas de degomagem, neutralização ou qualquer outra operação de refino. Em nenhum momento, ácidos graxos livres isolados, como ácido oleico e linoleico, foram adicionados nas amostras. Os ácidos graxos livres presentes nas amostras são provenientes do próprio processo natural de degradação dos triacilgliceróis do óleo a polpa da Macaúba.

4.2. Caracterização do Óleo de Macaúba

Os ensaios descritos nessa seção são aplicados tanto na matéria-prima bruta quanto em amostras de óleo após as etapas de extração líquido-líquido e de esterificação, conforme necessidade.

4.2.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é utilizado para determinar o percentual de ácidos graxos livres nas amostras. Na extração líquido-líquido o índice de acidez é utilizado para avaliar a concentração de soluto no refinado e no extrato. Na esterificação, determina-se o índice de acidez para acompanhar a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos. Para a determinação do Índice de Acidez foi utilizado o método oficial extraído do livro de procedimentos analíticos para óleos e gorduras publicado (Instituto Adolfo Lutz: 1976).

Para a titulação ácido-base das amostras, de acordo com o método AOCS Cd3d-63.10, fez-se uso de 25 mL de um solvente composto por etanol 99,5% e éter etílico 99,5% na proporção de 2:1 em volume. O titulante utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol/L e, como indicador, solução de fenolftaleína 1%. O cálculo do índice de acidez é feito da seguinte forma (Instituto Adolfo Lutz: 1976):

$$\% \text{ ácido oléico} = \frac{V \cdot [KOH] \cdot 28,2}{M}$$

Onde:

- V = volume de titulante utilizado na titulação em mL;
- [KOH] = concentração do titulante (0,1 mol/L);

- 28,2 = é o valor da massa molar do ácido oleico (282 g/mol) dividido por 1000, para corrigir o valor do volume de L para mL; e multiplicado por 100, para expressar o resultado em porcentagem;
- M = massa da amostra em gramas.

4.2.2. Perda por Evaporação

O ensaio de perda por evaporação é utilizado sempre que há a necessidade de se determinar, gravimetricamente, a quantidade de solvente na amostra de óleo, devido a sua maior volatilidade em relação ao óleo. Este método é adequado ao sistema em estudo, principalmente porque ambos os solventes, o etanol e a água, são muito mais voláteis que os triacilgliceróis e os ácidos graxos livres. Portanto, pode-se determinar a quantidade de solvente presente em cada fase da extração líquido-líquido por meio da remoção do mesmo por evaporação. Da mesma forma, pode-se determinar a quantidade de etanol em amostras de óleo após esterificação.

Para padronização do teste, em todas as avaliações foi utilizada uma estufa com circulação de ar forçada, a 80 °C por 60 minutos. As amostras foram colocadas em placas de Petri previamente taradas, em quantidades entre 1 g e 2 g, pesadas em balança analítica de quatro casas decimais. Após a evaporação, a quantidade de solvente é estimada pela perda de massa sofrida pela amostra. Apesar de não ser um método desenvolvido para análise de voláteis em óleo vegetal, esse método é muito utilizado e bem aceito na indústria automobilística para determinação de contaminação do óleo de motor por etanol. A temperatura adotada no teste é suficientemente alta para remover o etanol e suficientemente baixa para não provocar a oxidação do óleo.

4.2.3. Determinação do Perfil Graxo de Amostras

As duas amostras de óleo de polpa de Macaúba, de acidez elevada e de baixa acidez, utilizadas para a composição de todas as amostras desse trabalho, bem como os produtos do teste de bancada realizado após a simulação da planta de pré-tratamento do óleo ácido foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação do perfil graxo no LEC – Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais.

As análises foram conduzidas usando um cromatógrafo a gás com detector de chama por ionização (CG-FID). Para injeção, as amostras foram hidrolisadas e metiladas. Para isso, aproximadamente 10 mg de óleo foram dissolvidas em 10 µL em solução de etanol 95% com 5% de hidróxido de potássio a 1 mol/L em um *vial*. As amostras foram agitadas por 10 segundos. Após esse procedimento, as amostras foram aquecidas a 70 °C por 20 minutos em banho termostático (Guo, H., Hu, C., Qian, J.: 2011). Após resfriamento, adicionam-se 400 µL de ácido

hidroclorídrico a 20% e 600 μL de acetato de etila. Em seguida, as amostras permanecem em repouso por 5 minutos. Removem-se uma alíquota de 300 μL da fase orgânica, que é colocada em um *vial* e evaporada, obtendo-se ácidos graxos livres. Os ácidos graxos livres são metilados com 100 μL de BF_3 com 14% de metanol e aquecidos a 70 °C em banho termostático por 10 minutos. Em seguida, as amostras são diluídas com 500 μL de metanol e analisadas no cromatógrafo GC-2010 Shimadzu GC-FID com coluna de 60 m x 0,25 mm SP2340 com espessura de 0,20 μL . Mantêm-se a temperatura a 140 °C por 5 minutos, elevando-a a 240 °C a uma taxa de 4 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 9 minutos. As temperaturas do injetor e do detector são de 250 °C e 260 °C, respectivamente. Utiliza-se o hélio como gás de arraste, com velocidade linear de 28 cm/s. O volume injetado é de 1 μL com *Split* de 1/50. A identificação dos picos foi realizada por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37. O procedimento detalhado é apresentado no ANEXO A.

4.3. Extração Líquido-Líquido

Para o levantamento de dados de equilíbrio de fases, foram realizados experimentos com amostras de óleo de Macaúba com índices de acidez na faixa de 3,30% a 31,9% em massa de ácido oleico. Os ácidos graxos livres não foram adicionados às amostras. Tratam-se de ácidos graxos livres naturalmente encontrados em amostras de óleo de Macaúba oxidadas.

Os testes foram realizados utilizando-se etanol 99,5% (etanol anidro) e etanol 95% (etanol hidratado), em razões mássicas etanol-óleo de 1:1. Para cada experimento, o óleo de Macaúba foi misturado com o solvente sob agitação vigorosa por trinta minutos em um reator com agitação magnética, conforme Figura 19. Logo em seguida, realizou-se a separação de fases em um funil de separação por 1 hora, mantendo-o na mesma temperatura de teste, 25 ± 2 °C.

Após a separação de fases, a composição de cada fase foi determinada. Os percentuais de ácidos graxos livres e de solvente foram determinados por titulação e perda por evaporação, respectivamente. O percentual de triacilglicerol foi determinado indiretamente pelo método das diferenças de massas.



Figura 19: Célula utilizada para extração líquido-líquido.

4.3.1. Modelagem do Equilíbrio de Fases

A modelagem termodinâmica a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foi realizada utilizando o modelo NRTL (*Non-random two-liquid model*). Os parâmetros binários do modelo foram gerados através do software ASPEN PLUS 8.4 e utilizados na simulação do processo de extração líquido-líquido no mesmo software. Os diagramas ternários de equilíbrio de fases foram construídos com os valores experimentais com o auxílio do software CHEMIX School (Chemix School: 2015).

Nessa modelagem, o solvente (etanol anidro ou etanol hidratado), os ácidos graxos livres e os triacilgliceróis do óleo da polpa do fruto da Macaúba foram considerados pseudocomponentes, por não se tratarem de substâncias puras. O modelo obtido foi utilizado para o dimensionamento da planta de pré-tratamento do óleo de Macaúba.

4.4. Esterificação e Determinação da Lei de Velocidade

A esterificação por catálise ácida heterogênea do óleo da polpa do fruto da Macaúba e a determinação da cinética da reação foram realizadas com dados coletados em cinco bateladas de reação com amostras de óleo de Macaúba com índices de acidez iniciais entre 8,5% e 12,8% em massa de ácido oleico. O catalisador utilizado foi a resina de troca catiônica Purolite CT275DR, doada pela representante Kurita do Brasil LTDA. Trata-se de uma resina catiônica de

ácidos fortes, com matriz polimérica de estireno e divinilbenzeno e grupos sulfônicos. Detalhes técnicos a respeito dessa resina podem ser observados no Anexo B.

Devido à sensibilidade da resina ao choque mecânico, a reação não pôde ser realizada sob agitação mecânica com impelidor ou agitação magnética. Necessita-se de um grau de mistura elevado, porém pouco agressivo. Assim, a reação foi realizada em um equipamento do tipo rotavapor (FISATOM), cujo condensador e o balão coletor de condensado foram substituídos por um condensador reto com circulação de água. Foi utilizada uma rotação de aproximadamente 100 rpm em todos os ensaios. Esse sistema reacional é referido como Reator Rotativo, sendo apresentado na Figura 20.

A reação foi realizada na temperatura em banho a 85 °C, garantindo a ebulição e refluxo do etanol no meio reacional. A quantidade de catalisador utilizada foi de 20% da soma das massas de óleo e de etanol e o tempo total de cada reação foi de 8 horas, com amostragem a cada 1 hora de reação. A razão em massa utilizada de etanol/óleo foi de 1:1. Esses parâmetros reacionais foram escolhidos a partir de resultados positivos verificados em trabalho de Mestrado realizado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (Rezende, D. B.: 2011)

O rendimento da esterificação foi monitorado através da determinação do índice de acidez por titulação ácido-base e da perda por evaporação a 80 °C por 1 hora em estufa com circulação de ar. O percentual de triacilglicerol foi determinado pelo método das diferenças.

Com a obtenção dos dados experimentais, uma equação da cinética da reação de esterificação foi estimada para dimensionamento de um reator CSTR. Como a quantidade molar de etanol em excesso na reação é muito grande, aproximadamente 60:1, sua concentração pode ser considerada constante no decorrer da reação. Logo, a equação cinética depende apenas da concentração de ácidos graxos livres.



Figura 20: Reator utilizado nas reações de esterificação.

4.4.1. Tratamento Inicial da Resina Catiônica

Antes da primeira batelada de esterificação, deve-se remover a umidade presente na resina que, de acordo com informações do fabricante (ANEXO B), pode ser de até 3% em massa, no recebimento. Para isso, realizou-se um procedimento no qual adicionou-se etanol 99,5% na resina catiônica Purolite CT275DR contida em um béquer até completa imersão da mesma, conforme Figura 21, e agitou-se lentamente ao longo de alguns minutos. Em seguida, a resina foi filtrada em um kit Millipore de filtração a vácuo, com filtro de papel com capacidade de retenção de 30 μm , para remoção do etanol. Com esse procedimento, considera-se que houve a substituição total da umidade inicial da resina por etanol (DIAON 1: 2008).



Figura 21: Tratamento inicial da resina para remoção de água residual.

4.4.2. Reutilização da Resina

Além dos dados experimentais, avaliou-se também a capacidade de reutilização da resina de troca iônica. Para a avaliação da capacidade de reutilização, foram realizadas cinco bateladas da reação de esterificação em amostras de óleo da polpa do fruto da Macaúba com acidez inicial entre 8,5% e 12,8%. Em cada reação, foi utilizada a mesma resina da reação anterior sem nenhum procedimento intermediário de regeneração ou lavagem da resina. Os parâmetros de reação adotados foram os mesmos em todas as bateladas. A queda da capacidade catalítica da resina foi acompanhada através da determinação do índice de acidez da amostra, com amostragens a cada 1 hora. Ensaios de perda por evaporação também foram realizados para se conhecer a composição de cada amostragem após recuperação do álcool.

4.5. Simulação da Planta de Pré-tratamento

Após obtenção dos dados experimentais de acordo com as seções anteriores, o processo de pré-tratamento foi simulado de forma isolada (extração líquido-líquido e esterificação) e de forma integrada. Para essa simulação, utilizou-se o software ASPEN PLUS 8.4 e o Microsoft Excel 2010. A partir da simulação, obteve-se o balanço de massa do processo, informações de by-pass e reciclo, recuperação de insumos, dentre outras informações que tornam o processo tecnicamente viável. Adotou-se uma alimentação de óleo de 50 kg/h com acidez inicial de 15% em massa de ácido oleico.

5. Resultados e Discussão

5.1. Extração Líquido-Líquido

Para avaliar a viabilidade técnica da separação líquido-líquido dos ácidos graxos livres contidos no óleo de Macaúba utilizando-se o etanol seguindo-se a metodologia descrita na seção 4.3, foram feitos dois levantamentos distintos de dados de equilíbrio líquido-líquido: um utilizando o etanol 99,5% (etanol anidro) e o outro utilizando o etanol 95% (etanol hidratado) como solvente de extração, ambos na razão mássica óleo-água de 1:1. Para a determinação dos dados de equilíbrio, o sistema foi considerado pseudoternário, sendo constituído por triacilgliceróis, ácidos graxos livres e pelo solvente. As Tabelas 4 e 5 apresentam as composições globais e as composições mássicas percentuais nas fases extrato e refinado, obtidas nas avaliações com etanol anidro e etanol hidratado, respectivamente. A Tabela 6 apresenta o balanço de massa em cada ensaio.

Tabela 4: Resultados obtidos na determinação do equilíbrio líquido-líquido utilizando-se como solvente o etanol anidro 99,5%, na temperatura de 25°C.

#	Índice de acidez na alimentação ¹	Percentual mássico global			Percentual mássico nas fases					
		Solvente	AGL ²	Óleo ³	Extrato (fase superior)			Refinado (fase inferior)		
					Solvente	AGL ²	Óleo ³	Solvente	AGL ²	Óleo ³
1	3,51%	50,0%	1,8%	48,3%	91,6%	2,1%	6,3%	17,0%	3,5%	79,5%
2	13,10%	50,8%	6,4%	42,7%	84,7%	7,7%	7,5%	18,6%	6,1%	75,3%
3	26,90%	50,0%	13,5%	36,6%	69,5%	15,2%	15,4%	35,7%	13,7%	50,6%
4	31,60%	50,2%	15,8%	34,1%	Não houve separação de fases					

(1) Em massa de ácido oleico

(2) Mistura de ácidos graxos livres

(3) Mistura de triacilgliceróis

Tabela 5: Resultados obtidos na determinação de equilíbrio líquido-líquido utilizando-se como solvente o etanol hidratado 95%, na temperatura de 25°C.

#	Índice de acidez na alimentação ¹	Percentual mássico global			Percentual mássico nas fases					
		Solvente	AGL ²	Óleo ³	Extrato (fase superior)			Refinado (fase inferior)		
					Solvente	AGL ²	Óleo ³	Solvente	AGL ²	Óleo ³
5	3,30%	49,5%	1,7%	48,8%	91,6%	2,0%	6,4%	10,1%	1,7%	88,2%
6	6,67%	50,7%	3,3%	46,0%	91,4%	3,4%	5,2%	12,8%	3,4%	83,8%
7	10,78%	50,3%	5,4%	44,4%	91,1%	5,7%	3,2%	16,5%	5,6%	77,9%
8	14,91%	50,0%	7,5%	42,6%	86,1%	7,5%	6,4%	17,0%	7,4%	75,6%
9	21,75%	50,6%	10,7%	38,6%	80,8%	10,9%	8,4%	17,6%	10,9%	71,5%
10	26,83%	50,6%	13,2%	36,1%	74,2%	13,8%	12,0%	27,1%	13,5%	59,4%
11	31,88%	50,0%	15,9%	34,1%	64,2%	16,4%	19,4%	30,4%	16,2%	53,4%

(1) Em massa de ácido oleico

(2) Mistura de ácidos graxos livres

(3) Mistura de triacilgliceróis

Tabela 6: Balanço de massa dos ensaios equilíbrio líquido-líquido.

#	Massa total (g) ¹	Massa de Refinado (g) ²	Massa de Extrato (g) ²
1	40,08	22,33	17,75
2	39,81	20,42	19,39
3	40,34	23,27	17,07
4	39,74	Não houve separação	
5	40,89	21,13	19,76
6	67,99	35,19	32,80
7	34,07	17,85	16,22
8	40,32	21,10	19,22
9	39,34	18,79	20,56
10	40,36	20,16	20,20
11	39,29	16,57	22,71

- (1) Massa total alimentada (triacilgliceróis + ácidos graxos livres + solvente).
 (2) Valores calculados a partir da massa inicial e dos percentuais em cada fase.

Os diagramas ternários de equilíbrio líquido-líquido apresentados nas Figuras 22 e 23 foram construídos a partir dos dados das Tabelas 4 e 5, correspondentes às extrações com etanol anidro e com etanol hidratado, respectivamente. Os ácidos graxos livres são identificados como AGL, os triacilgliceróis como TG e o etanol anidro ou hidratado como SOLVENTE.

Equilíbrio Líquido-Líquido (Etanol anidro)

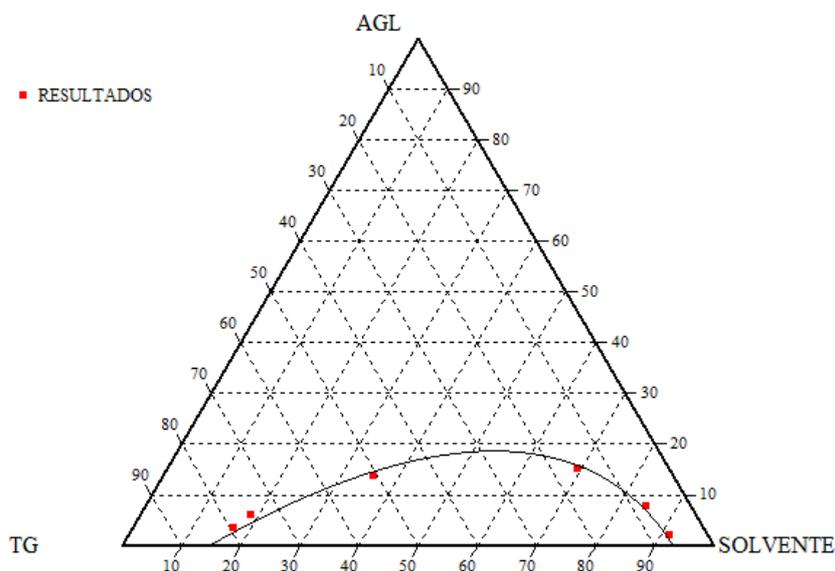


Figura 22: Diagrama ternário de fases da mistura triacilgliceróis + ácidos graxos livres + etanol anidro.

Equilíbrio Líquido-Líquido (Etanol 95%)

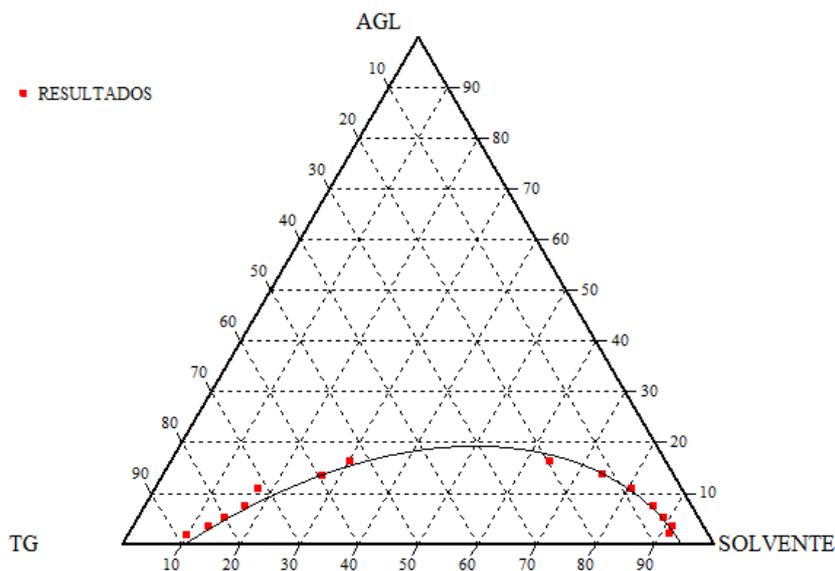


Figura 23: Diagrama ternário de fases da mistura triacilgliceróis + ácidos graxos livres + etanol hidratado.

Observa-se que o limite de miscibilidade máximo para os ensaios com etanol anidro, de acordo com os dados da Tabela 4, está próximo de 16% de ácidos graxos livres na mistura para os dados experimentais obtidos. Qualquer valor acima desse, torna a separação líquido-líquido tecnicamente inviável pois o sistema será monofásico. De acordo com a curva binodal da Figura 22, esse valor está próximo de 19%.

Para os ensaios com etanol hidratado, o limite de miscibilidade máximo não pode ser identificado através dos dados da Tabela 5. Porém, através da curva projetada na Figura 23, o limite de miscibilidade está próximo de 20% de ácidos graxos livres na mistura, nas condições testadas. Qualquer valor acima desse, torna a separação líquido-líquido tecnicamente inviável. A presença de água no etanol, devido a sua maior polaridade, reduz a miscibilidade das soluções, aumentando a região de formação de duas fases.

A Figura 24 apresenta as duas curvas, com etanol anidro e etanol hidratado, no mesmo diagrama. Para a extração com etanol hidratado, nota-se um alargamento da região de duas fases, o que significa que a presença de água eleva a seletividade do solvente, extraíndo preferencialmente os ácidos graxos livres com relação aos triacilgliceróis. Em consequência, a utilização do etanol hidratado reduz a quantidade de solvente necessária para a extração e reduz a perda de óleo neutro na corrente do extrato.

Equilíbrio Líquido-Líquido

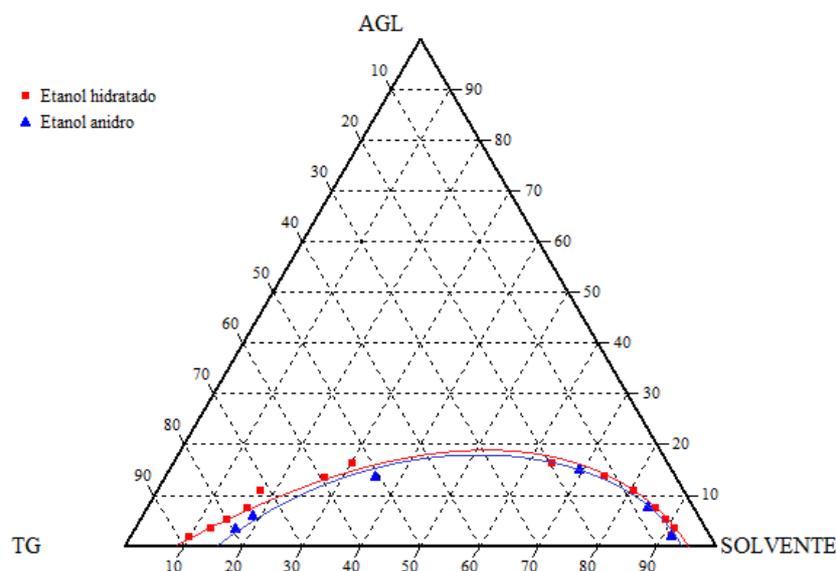


Figura 24: Comparação entre os resultados de extração com etanol anidro e etanol hidratado.

Para verificar melhor a questão da seletividade do etanol hidratado em comparação ao etanol anidro, determinou-se a seletividade de cada experimento, cujos resultados estão apresentados no gráfico da Figura 25. A seletividade foi calculada a partir da fórmula localizada na página 43 deste trabalho. A seletividade é a medida da extração preferencial dos ácidos graxos livres em relação ao óleo. Quanto maior seu valor, maior a eficiência de extração exclusiva do soluto pelo solvente. Para ser tecnicamente viável, esse valor deve ser maior do que a unidade. Na extração dos ácidos graxos livres através do etanol, uma seletividade elevada significa concentração elevada de ácidos graxos livres e baixa concentração de triacilgliceróis na corrente do extrato.

Verifica-se no gráfico que os valores de seletividade decrescem com a acidez inicial do óleo. A extração líquido-líquido é tecnicamente viável para qualquer valor de seletividade acima da unidade. Todavia, quanto maior seu valor, maior a eficiência da separação e, conseqüentemente, menor é a perda de óleo neutro na corrente do extrato. Logo, apesar da extração ser possível com ambos os solventes, etanol anidro e etanol hidratado, o uso desta técnica será mais eficiente para o segundo e para menores concentrações de ácidos graxos livres na alimentação. Na prática, é comum observar valores de acidez para o óleo de Macaúba entre 10% e 20%. Portanto, nas simulações apresentadas posteriormente nesse trabalho, será considerado um óleo de Macaúba com 15% de acidez.

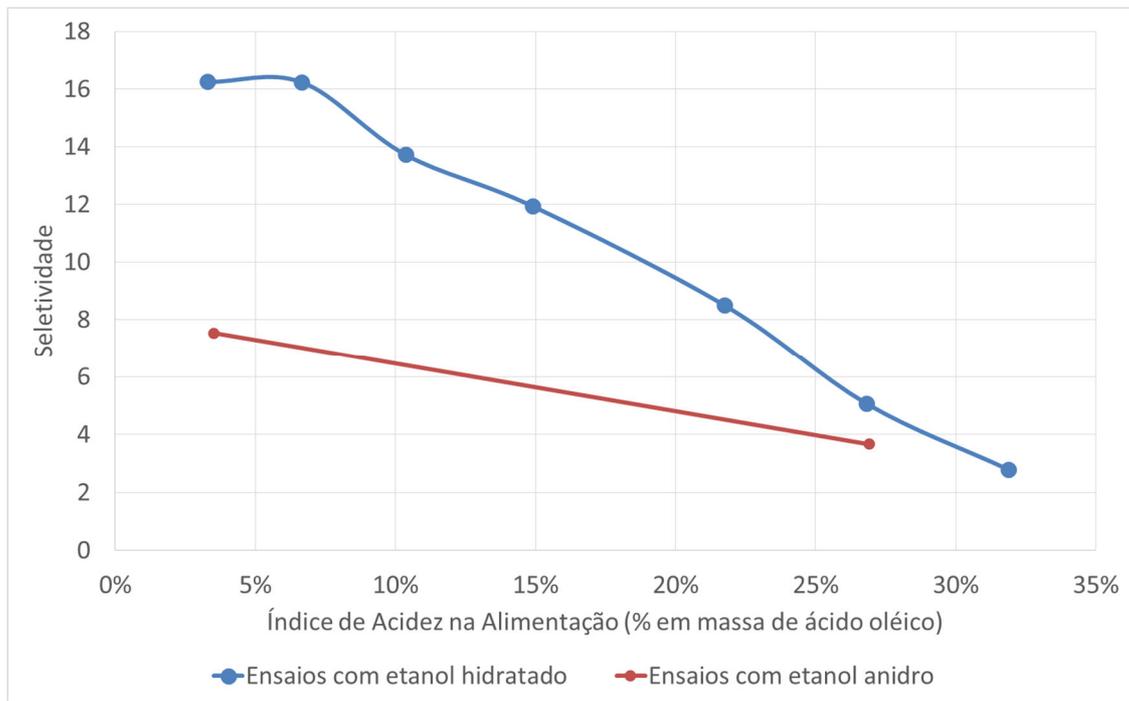


Figura 25: Valores da seletividade para os dados experimentais de extração líquido-líquido.

De acordo com a literatura disponível, quanto maior a concentração de água, maior a seletividade da extração dos ácidos graxos livres. Porém, a elevação da concentração de água no etanol causa a redução do coeficiente de partição, tornando-se necessárias mais etapas de extração para se alcançar a concentração de ácidos graxos livres desejada no refinado (Antoniassi, R.: 1996, Chiyoda, C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A.; Rodrigues, C. E. C.: 2010 e Rezende, J. R.: 2009). Além disso, o aumento da concentração de água no etanol acarreta gastos com etapas de remoção da umidade do etanol para sua reutilização no processo de esterificação, como será abordado mais adiante nesse trabalho. A água é extremamente prejudicial no processo de esterificação dos ácidos graxos livres remanescentes na corrente do refinado. Dessa forma, o etanol hidratado com aproximadamente 5% de água em massa tem sido considerado uma escolha adequada, mantendo-se o equilíbrio entre os valores de seletividade e de partição.

Nos experimentos realizados neste trabalho e de acordo com a literatura disponível, os valores de partição em todos os ensaios ficaram próximos de 1, tanto na utilização do etanol anidro quanto na utilização do etanol hidratado, mostrando que os 5% de água contidos no etanol hidratado geram melhorias na seletividade, sem alterar significativamente o valor do coeficiente de partição. Coeficientes de partição com valor 1 significa dizer que os ácidos graxos livres se distribuem entre o extrato e o refinado em igual proporção, gerando linhas de amarração com inclinação zero nos diagramas ternários.

Para efeito de comparação, os resultados obtidos nesse trabalho foram plotados juntamente com resultados disponíveis na literatura. Os resultados dos ensaios com etanol anidro deste trabalho foram comparados aos resultados de extração de ácido oleico adicionados em amostra de óleo de Macaúba degomado e quimicamente neutralizado, utilizando-se etanol anidro. Cada mistura foi agitada por 15 minutos e mantidas em repouso por 4 horas para separação de fases (Rezende, J. R.: 2009). Verifica-se na Figura 26 que no trabalho de Rezende, J.R., foram realizados ensaios em amostras com teores de ácidos graxos livres de até 9,5%, obtendo-se dados com baixos percentuais globais de ácidos graxos livres, o que torna difícil a projeção dos dados para maiores valores de ácidos graxos livres.

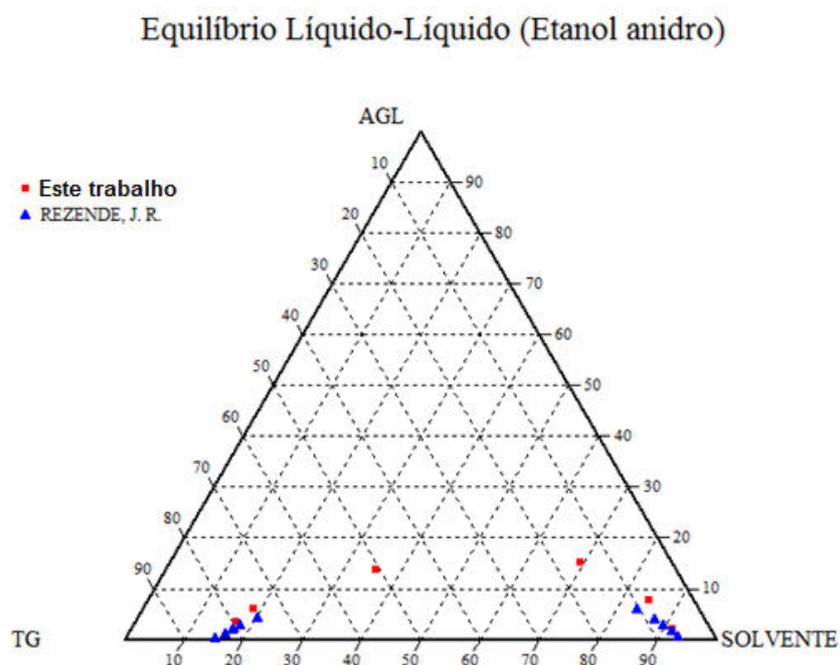


Figura 26: Comparação dos resultados obtidos da extração líquido-líquido de ácidos graxos livres com etanol anidro com resultados disponíveis na literatura.

Verifica-se no diagrama da Figura 26 que, apesar dos dados obtidos por Rezende, J. R. não possuírem informações com teores de acidez elevados, há a tendência de que o limite máximo de ácidos graxos livres na mistura global na região de imiscibilidade seja inferior ao limite obtido nos ensaios realizados neste trabalho. Essa diferença poderia ser justificada pela temperatura utilizada durante as etapas de extração e separação de fases, pois quanto maior a temperatura, maior a miscibilidade entre os componentes. Porém, no trabalho de Rezende, J. R. a temperatura adotada foi a temperatura ambiente, cujo valor não foi especificado pelo autor. Neste trabalho, os ensaios foram realizados a 25 ± 2 °C, descartando-se o parâmetro temperatura como causador da diferença entre as curvas.

Equilíbrio Líquido-Líquido (Etanol 95%)

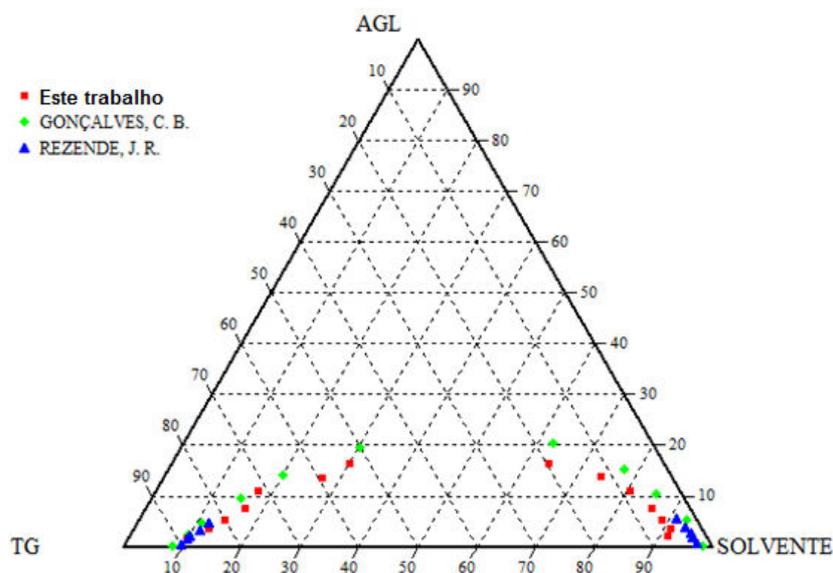


Figura 27: Comparação dos resultados obtidos da extração líquido-líquido de ácidos graxos livres com etanol hidratado com resultados disponíveis na literatura.

Na Figura 27, os resultados obtidos na extração dos ácidos graxos livres, utilizando-se como solvente o etanol hidratado, foram comparados novamente com a referência de Rezende, J. R. utilizando-se etanol com 5,80% de água como solvente extrator. Além dessa referência, apresentam-se também no mesmo gráfico os resultados de um terceiro trabalho no qual ácido oleico foi extraído de uma amostra de óleo de milho refinado com o uso de etanol com 5% de água. Neste último trabalho, a mistura foi mantida em repouso por 12 horas para a separação completa das fases (Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A.: 2002).

Observa-se um comportamento semelhante nos resultados dos três trabalhos para a fase rica em óleo neutro, o refinado. Porém, na fase rica em solvente, o extrato, observa-se maior perda de óleo nos resultados do presente trabalho, que pode estar associada à presença de agentes tensoativos, como impurezas lipossolúveis e diglicilgliceróis, uma vez que o óleo de Macaúba utilizado neste trabalho não passou por qualquer processo de refino ou purificação. Os experimentos com óleo de milho refinado apresentaram a maior região de imiscibilidade, possivelmente pelas mesmas razões supracitadas, uma vez que o óleo refinado utilizado possui grau alimentício de pureza. É importante frisar que a composição do óleo de milho é consideravelmente diferente da composição do óleo de Macaúba, possuindo concentrações de ácidos linoleicos, oleicos e palmíticos de aproximadamente 47%, 35% e 14%, respectivamente,

enquanto que o óleo de Macaúba possui, nessa mesma ordem, 9%, 68% e 17% (Silva, C. A. S. et al: 2010).

Apesar dos melhores resultados alcançados utilizando-se uma matéria prima processada, degomada ou refinada, a diferença não é significativa a ponto de justificar investimentos em uma planta de pré-tratamento do óleo de Macaúba. Os dados de equilíbrio obtidos nessa seção serão usados para modelagem termodinâmica do equilíbrio. Essa modelagem será útil nas etapas de simulação computacional do processo.

5.2. Esterificação

Nessa etapa, utilizou-se a resina de troca catiônica, Purolite CT275DR, como catalisador heterogêneo ácido na reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes em uma amostra de óleo da polpa do fruto da Macaúba. Essa seção aborda todos os ensaios de esterificação, da determinação da Lei de Velocidade até os ensaios para verificação de reuso da resina.

Foram realizadas cinco bateladas, com duração de oito horas cada uma, para determinação da lei de velocidade da reação de esterificação e para verificação da capacidade de catálise da resina durante seu reuso. Todas as cinco bateladas foram realizadas com a mesma resina, sem qualquer processo de lavagem ou regeneração da mesma entre as bateladas. Como descrito na seção 4.4, para a determinação da lei de velocidade foi realizado um ensaio de esterificação com coletas a cada 1 hora para avaliar a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres alquílicos (a partir da segunda batelada, as amostras foram coletadas com 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5,5 horas e 7 horas, reduzindo-se o número de coletas). Essa avaliação ocorreu pela determinação do índice de acidez, por titulação ácido-base, e da concentração de etanol, determinada indiretamente através da perda por evaporação. Este teste foi feito com uma resina nova, inicialmente tratada para remoção da água residual, conforme seção 4.4.1. Para todas as cinco bateladas, utilizaram-se amostras de óleo de Macaúba com índices de acidez iniciais entre 8,53% e 12,80% em massa de ácido oleico. O conteúdo de ácidos graxos presente nas amostras são provenientes da própria degradação do óleo da polpa da Macaúba. Nenhuma quantidade de ácidos graxos livres comercialmente disponível foi adicionada.

As tabelas 7 a 11 apresentam os resultados de perda por evaporação, de índice de acidez e redução do índice de acidez nos cinco ensaios de esterificação. A concentração expressa em mol/g foi calculada baseando-se na massa molar do ácido oleico, 282 g/mol. As amostras de óleo apresentaram perda por evaporação inicial de 1,0% em massa antes da adição do etanol. Esse valor foi descontado na determinação do teor de etanol nas amostras coletadas durante a reação de esterificação.

Tabela 7: Evolução da redução da acidez com o tempo durante reação de esterificação na primeira batelada.

Tempo de reação (horas)	Índice de acidez em base livre de etanol (% m/m)	Perda por evaporação (% m/m)	Concentração de ácidos graxos livres (mol/g)	Redução da acidez (% m/m)
0	12,80	-	4,54E-04	0,00
1	10,18	65,8	3,61E-04	20,50
2	7,72	62,7	2,74E-04	39,68
3	5,94	59,9	2,10E-04	53,63
4	5,01	62,1	1,78E-04	60,83
5	3,73	58,4	1,32E-04	70,89
6	3,45	66,7	1,22E-04	73,02
7	2,38	66,0	8,45E-05	81,39
8	2,17	67,8	7,71E-05	83,02

Tabela 8: Evolução da redução da acidez com o tempo durante reação de esterificação na segunda batelada.

Tempo de reação (horas)	Índice de acidez em base livre de etanol (% m/m)	Perda por evaporação (% m/m)	Concentração de ácidos graxos livres (mol/g)	Redução da acidez (% m/m)
0	10,37	-	3,68E-04	0,00
1	8,00	47,1	2,84E-04	22,89
2	6,20	47,7	2,20E-04	40,26
3	4,76	41,4	1,69E-04	54,09
4	3,60	32,8	1,28E-04	65,27
5,5	2,50	26,7	8,85E-05	75,92
7	1,24	7,8	4,38E-05	88,08
8	0,62	5,0	2,20E-05	94,01

Tabela 9: Evolução da redução da acidez com o tempo durante reação de esterificação na terceira batelada.

Tempo de reação (horas)	Índice de acidez em base livre de etanol (% m/m)	Perda por evaporação (% m/m)	Concentração de ácidos graxos livres (mol/g)	Redução da acidez (% m/m)
0	8,90	-	3,16E-04	0,00
1	5,10	31,8	1,81E-04	42,69
2	3,81	25,7	1,35E-04	57,21
3	2,73	28,8	9,67E-05	69,35
4	2,02	18,9	7,17E-05	77,27
5,5	0,84	10,7	2,98E-05	90,56
7	0,58	8,5	2,05E-05	93,49
8	0,30	6,6	1,06E-05	96,63

Tabela 10: Evolução da redução da acidez com o tempo durante reação de esterificação na quarta batelada.

Tempo de reação (horas)	Índice de acidez em base livre de etanol (% m/m)	Perda por evaporação (% m/m)	Concentração de ácidos graxos livres (mol/g)	Redução da acidez (% m/m)
0	10,00	-	3,55E-04	0,00
1	5,51	38,5	1,95E-04	44,88
2	4,22	33,2	1,50E-04	57,78
3	3,44	35,5	1,22E-04	65,58
4	2,76	38,7	9,78E-05	72,43
5,5	1,84	25,2	6,54E-05	81,55
7	1,01	11,8	3,58E-05	89,91
8	0,65	19,8	2,30E-05	93,52

Tabela 11: Evolução da redução da acidez com o tempo durante reação de esterificação na quinta batelada.

Tempo de reação (horas)	Índice de acidez em base livre de etanol (% m/m)	Perda por evaporação (% m/m)	Concentração de ácidos graxos livres (mol/g)	Redução da acidez (% m/m)
0	8,53	-	3,02E-04	0,00
1	5,92	49,3	2,10E-04	30,60
2	4,52	40,7	1,60E-04	47,00
3	3,62	44,3	1,29E-04	57,51
4	2,83	46,4	1,01E-04	66,76
5,5	1,82	47,1	6,44E-05	78,71
7	1,07	39,0	3,78E-05	87,51
8	0,89	29,5	3,17E-05	89,52

As Figuras 28 e 29 apresentam o acompanhamento do consumo dos ácidos graxos livres e a redução percentual dos ácidos graxos livres durante as oitos horas de reação, respectivamente.

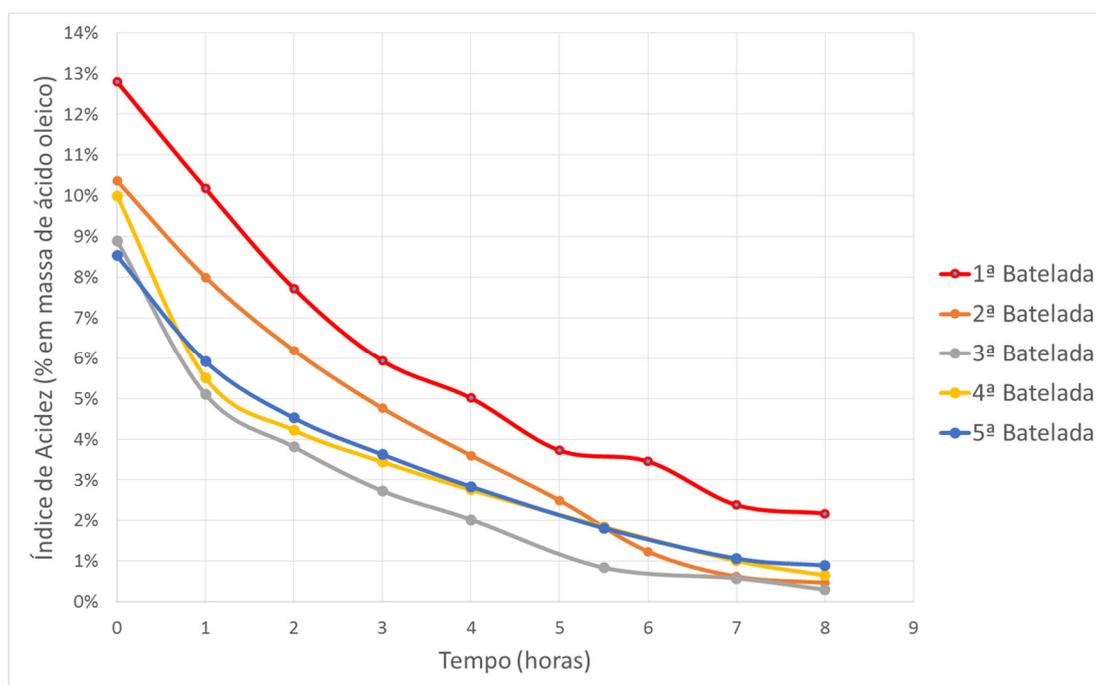


Figura 28: Índice de acidez em base livre de etanol em função do tempo de reação de esterificação.

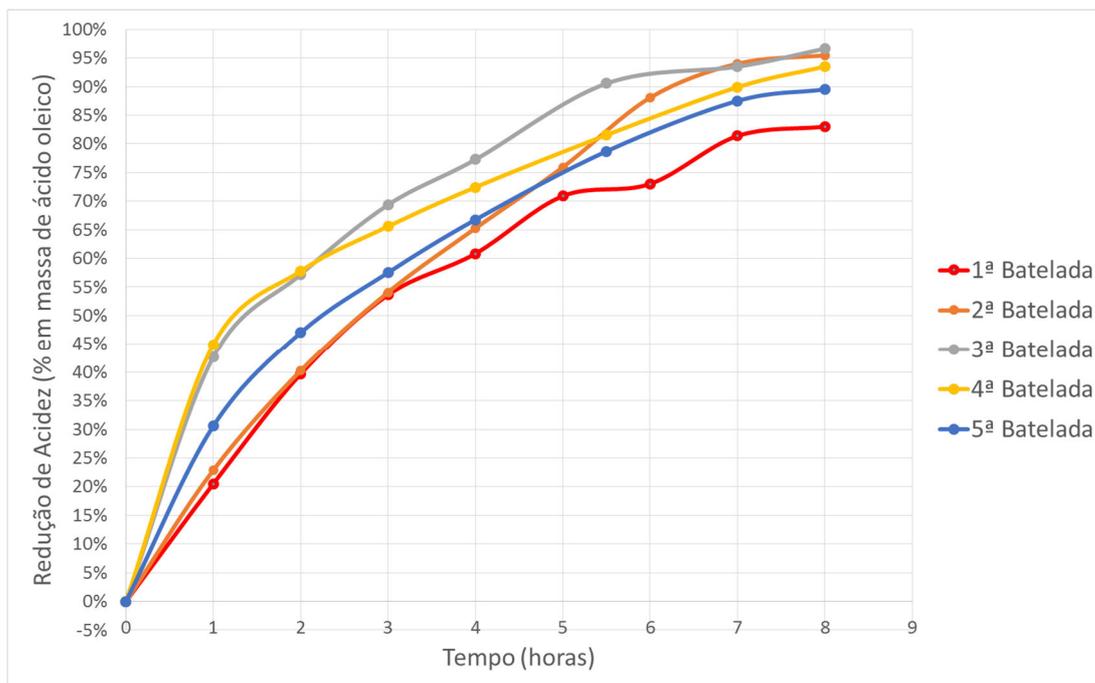


Figura 29: Redução percentual do índice de acidez em função do tempo de reação de esterificação.

Analisando-se as Figuras 28 e 29, observou-se que não há uma redução significativa da atividade catalítica da resina, que se mostrou eficiente durante todas as bateladas. Como as amostras de óleo de Macaúba apresentaram índices de acidez iniciais diferentes, entre 8,53% e 12,80%, a Figura 29 apresenta uma normalização desses valores, ao tratar de redução percentual do índice de acidez, e não do teor de ácidos graxos livres em cada amostragem. Nessa figura, fica evidente a manutenção da atividade catalítica da resina, cujas diferenças no rendimento devem-se à variabilidade natural do procedimento. A mesma resina foi utilizada em todas as cinco bateladas, sem nenhum processo intermediário de lavagem.

Observa-se que na primeira hora há uma rápida queda no índice de acidez que, a partir de então, passa a cair de forma mais lenta. Esse rápido consumo inicial dos ácidos graxos livres pode estar associado à disponibilidade inicial de sítios ativos na resina e à elevada disponibilidade de ácidos graxos livres. Considerando-se a metodologia descrita na seção 3.8.3, página 37, foi possível produzir gráficos para verificar a ordem da reação, considerando-se desprezível a variação na concentração do etanol devido ao seu excesso no meio reacional. Todas as cinco reações apresentaram comportamento característico de pseudo-primeira ordem, como pode ser observado nas Figuras 30 a 34. As análises das demais ordens podem ser visualizadas no ANEXO D:

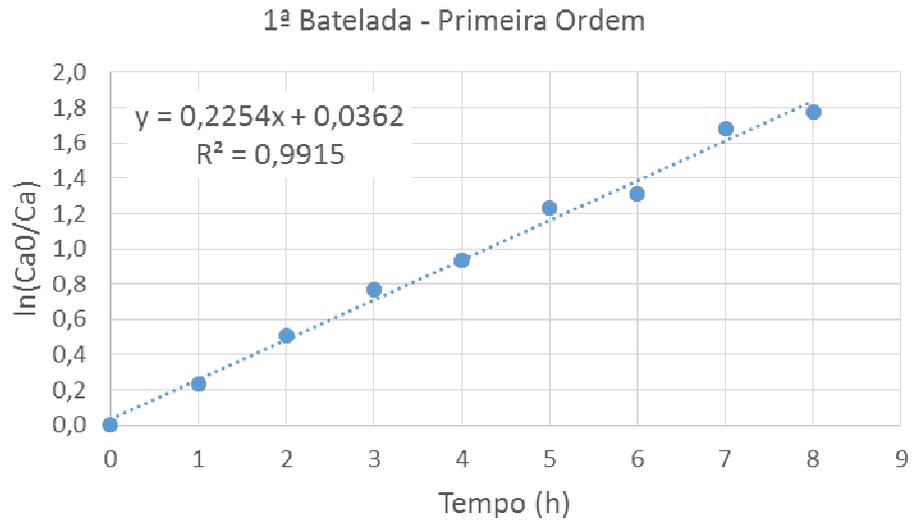


Figura 30: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a primeira batelada.

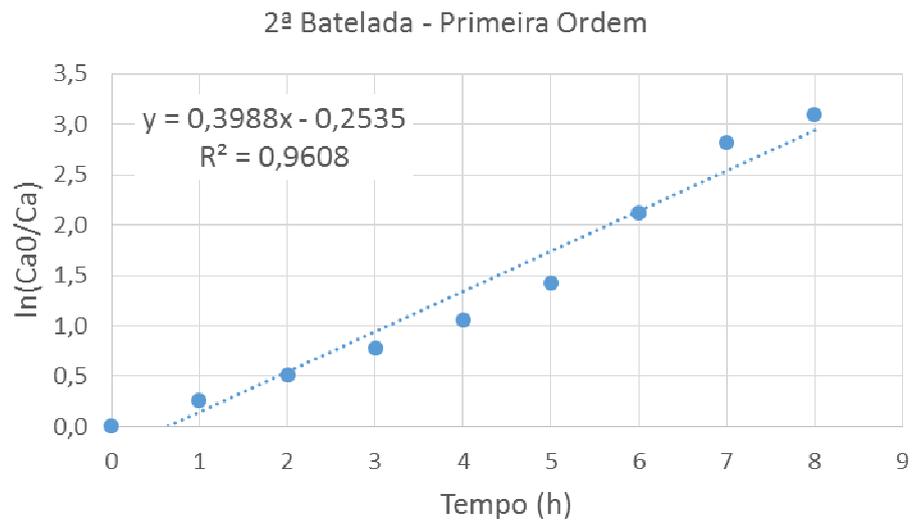


Figura 31: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a segunda batelada.

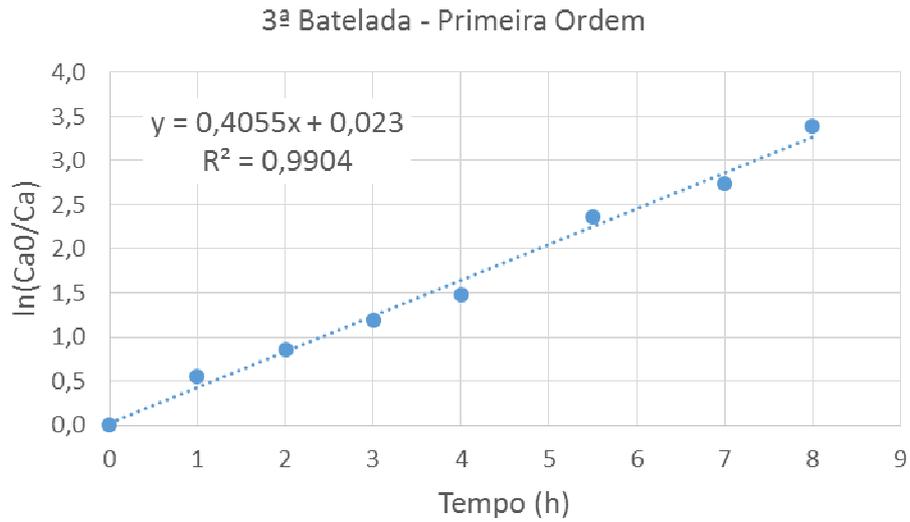


Figura 32: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a terceira batelada.

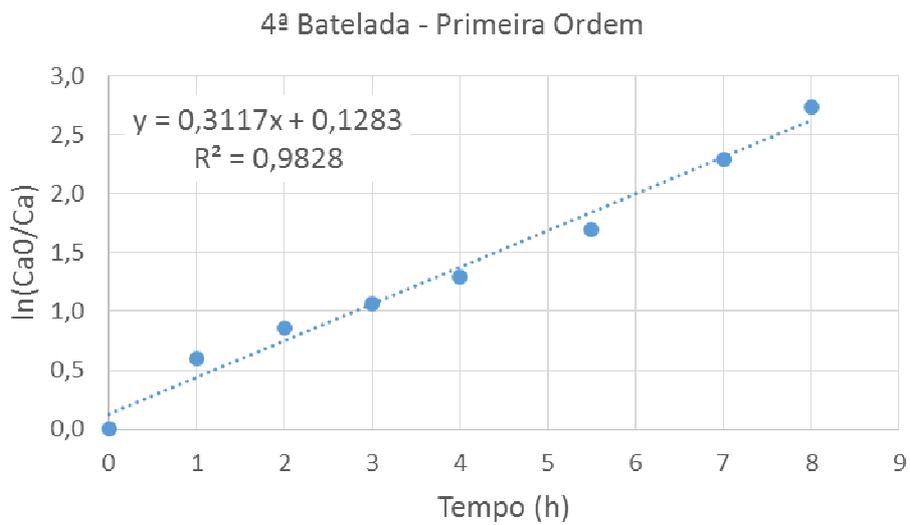


Figura 33: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quarta batelada.

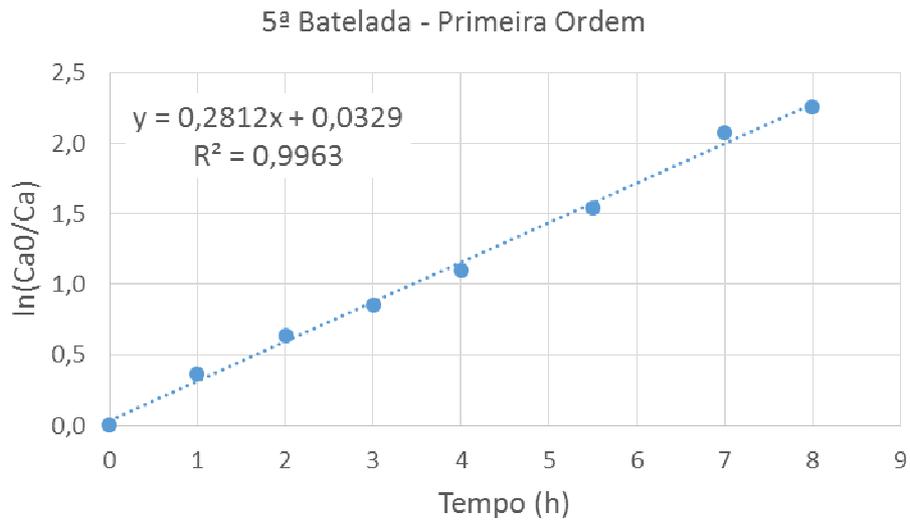


Figura 34: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quinta batelada.

A reação de pseudo-primeira ordem foi aquela em que a linearização dos pontos mostrou-se mais adequada. Para uma reação de primeira ordem, o gráfico de $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo deve ser uma reta de inclinação k (Fogler, S. H., 2002). Logo, através dos dados obtidos e das regressões lineares realizadas, definem-se os seguintes valores da constante de velocidade, conforme Tabela 12:

Tabela 12: Valores das constantes de velocidade considerando-se reações de pseudo-primeira ordem.

Batelada	Constante de Velocidade, k (1/h)
1	0,2254
2	0,3988
3	0,4055
4	0,3117
5	0,2812
Média	0,3245
Desvio Padrão	0,0692

Novamente, pelos dados apresentados na Tabela 12, conclui-se que a resina não apresentou evidências de decaimento na atividade catalítica, uma vez que as constantes de velocidade não apresentaram uma tendência de reduções sistemáticas nas bateladas sequenciais. A diferença entre seus valores, com desvio padrão relativo de 21,3%, pode estar

associada à variabilidade do processo. Reescrevendo a lei de velocidade para a reação de esterificação com excesso de etanol e adotando-se o coeficiente de velocidade médio, tem-se:

$$-r_A = \left[0,3245 \left(\frac{1}{h} \right) \right] C_A$$

Onde r_A está em mol.g⁻¹.h⁻¹ e C_A em mol.g⁻¹.

Com a lei de velocidade definida, é possível obter dados importantes para o projeto de reatores ou para simulação e otimização de processos, como o tempo necessário para atingir uma dada conversão em um sistema em batelada, ou o volume de reator necessário para se atingir uma dada conversão em um sistema com escoamento.

Não foram realizados testes de regeneração da resina, uma vez que não se constatou queda da atividade catalítica após as cinco bateladas.

5.3. Simulação da Planta de Pré-tratamento do Óleo de Macaúba

5.3.1. Dimensionamento da Operação de Extração Líquido-Líquido

Algumas propostas de extrações líquido-líquido foram simuladas com objetivo de se obter um refinado com índice de acidez próximo a 5%, variando-se o tipo de extração (contra-corrente e corrente cruzada), quantidade de solvente com relação à alimentação de óleo ácido, índice de acidez na alimentação (20%, 15% e 10%) e número de estágios. Os cálculos foram feitos através do método gráfico, como seções 3.9.2 e 3.9.3, com a utilização do software ASPEN PLUS 8.4. Em ambos os casos, considerou-se um sistema pseudo-ternário: triacilgliceróis, ácidos graxos livres e solvente. Cada um desses pseudo-componentes representa um vértice no diagrama ternário de equilíbrio. São chamados de pseudo-componentes por não se tratarem de substâncias puras.

Para a simulação no software, se faz necessária a modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio. Para essa modelagem, adotou-se o método NRTL (*Non-random two-liquid model*), que tem apresentado boas correlações com os valores experimentais em trabalhos disponíveis na literatura. As Tabelas 13 e 14 apresentam os parâmetros binários do método NRTL para os sistemas com etanol anidro e etanol hidratado como solventes, respectivamente. Esses valores foram calculados utilizando o modelo de regressão disponível no ASPEN PLUS 8.4. Os pontos utilizados para a regressão foram os dados de equilíbrio presentes nas Tabelas 4 e 5 da página 63, para etanol anidro e hidratado, respectivamente, excluindo-se o ponto

identificado como #5 por apresentar um comportamento diferente da tendência apresentada pelos outros pontos, como pode ser observado na Figura 23, página 65.

Tabela 13: Parâmetros binários do método NRTL para o sistema triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + solvente (3) na temperatura ambiente para o sistema contendo etanol anidro como solvente.

Par ij	A_{ij}	A_{ji}	$B_{ij} (K)$	$B_{ji} (K)$
12	1,1313	-2,2177	337,2953	-661,2573
13	12,2390	1,9338	3648,7624	576,5895
23	-1,5816	-1,0137	-471,5431	-302,2334

Tabela 14: Parâmetros binários do método NRTL para o sistema triacilgliceróis (1) + ácidos graxos livres (2) + solvente (3) na temperatura ambiente para o sistema contendo etanol hidratado como solvente.

Par ij	A_{ij}	A_{ji}	$B_{ij} (K)$	$B_{ji} (K)$
12	-1,5626	-1,4354	-459,6600	-434,4464
13	12,3999	2,9591	3696,0835	905,6068
23	-1,4166	-3,7982	-387,9721	-1138,1683

Os parâmetros A e B são os parâmetros binários assimétricos determinado pela regressão dos dados experimentais do modelo NRTL para o coeficiente de atividade. O parâmetro simétrico α_{ij} , definido no ASPEN PLUS 8.4 como c_{ij} , foi fixado em 0,3, valor normalmente utilizado para misturas de compostos apolares e com pequenos desvios da idealidade. Para validação das regressões, calcularam-se os desvios entre os dados experimentais e as composições calculadas pelo software em ambas as fases, através a equação a seguir (Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A.: 2002):

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K [(w_{i,n}^{I,ex} - w_{i,n}^{I,calc})^2 + (w_{i,n}^{II,ex} - w_{i,n}^{II,calc})^2]}{2NK}}$$

Onde w é a fração mássica do componente i em cada fase, K é o número de componentes ou pseudo-componentes e N é o número de linhas de amarração avaliadas. Os pontos de composições globais referentes aos experimentos #3 e #11 das Tabelas 5 e 6, respectivamente, não apresentaram separação de fases de acordo com os modelos termodinâmicos NRTL obtidos, cujos parâmetros são apresentados nas Tabelas 13 e 14. Portanto, esses pontos não foram utilizados para o cálculo dos valores de Δw . As Tabelas 15 e 16, a seguir, apresentam os valores de composições em cada fase, de acordo com o modelo NRTL obtido.

Tabela 15: Composição das fases de acordo com o modelo NRTL obtido para o sistema com etanol anidro.

#	Extrato			Refinado		
	TG	AGL	Etanol	TG	AGL	Etanol
1	16,50%	0,32%	83,18%	88,02%	3,64%	8,34%
2	20,03%	5,50%	74,47%	73,93%	7,66%	18,41%
3	Não houve separação de fases de acordo com o modelo NRTL					

Tabela 16: Composição das fases de acordo com o modelo NRTL obtido para o sistema com etanol hidratado.

#	Extrato			Refinado		
	TG	AGL	Etanol	TG	AGL	Etanol
6	3,37%	2,21%	94,42%	86,13%	4,31%	9,56%
7	4,53%	4,42%	91,05%	82,00%	5,88%	12,11%
8	6,78%	7,27%	85,95%	76,94%	7,65%	15,41%
9	12,26%	11,21%	76,53%	68,46%	10,21%	21,33%
10	19,49%	13,84%	66,67%	59,24%	12,43%	28,33%
11	Não houve separação de fases de acordo com o modelo NRTL					

A partir dos valores experimentais e os valores das Tabelas 15 e 16, chegaram-se em valores de desvios, Δw , de 7,06% e 2,74% para os sistemas com etanol anidro e etanol hidratado, respectivamente. O desvio para o sistema contendo etanol anidro foi superior ao desvio do sistema contendo etanol hidratado, porém, ainda satisfatório. Como concluído na seção 5.1, o etanol hidratado apresentou seletividade superior aos ácidos graxos livres, mantendo-se praticamente inalterado o coeficiente de partição. Portanto, será dado um maior foco ao sistema com etanol hidratado.

Para o sistema com etanol hidratado, o desvio é considerado elevado quando comparado a valores encontrados na literatura, como 0,89% para trabalhos com óleo de milho refinado com adição de ácido oleico (Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A.: 2002), 0,33% para experimentos com óleo de Macaúba degomado e neutralizado com adição de ácido oleico (Rezende, J. R.: 2009) e 0,35% para óleo de arroz degomado com ácidos graxos livres naturais da matéria-prima (Oliveira, C. M.; Garavazo, B. R.; Rodrigues, C. E. C.: 2012). Essa diferença pode estar associada às condições não ideais utilizadas neste trabalho, como a utilização de óleo de Macaúba bruto (não degomado e não neutralizado), a extração dos ácidos graxos livres do próprio óleo de Macaúba, a larga faixa de acidez testada e as condições operacionais mais reais, como o tempo de apenas 1 hora para a separação de fases.

A Tabela 17, a seguir, apresenta dados simulados de extração líquido-líquido utilizando como solvente o etanol hidratado, calculadas utilizando o modelo termodinâmico NRTL e o

software ASPEN PLUS 8.4. Cálculos pelo método gráfico serviram como um estudo prévio das condições a serem simuladas no software. Para todas as simulações, adotou-se uma alimentação (triacilgliceróis + ácidos graxos livres) de 50 kg/h com 15% de acidez em massa de ácido oleico.

Tabela 17: Extração líquido-líquido em corrente cruzada simuladas no ASPEN PLUS 8.4 para o sistema com etanol hidratado com alimentação de óleo com 15% de acidez.

Razão mássica alimentação/solvente por estágio				Perda de triacilglicerol na fase extrato (%)	Índice de acidez do refinado em base livre de solvente (%)
1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio	4° Estágio		
1	1	1	-	14,7%	4,5%
1,5	1	1	-	14,0%	4,9%
1	1,5	1	-	13,7%	4,9%
1	1	1,5	-	13,7%	4,8%
1,5	1,5	1	-	13,0%	5,5%
1,5	1	1,5	-	13,0%	5,4%
1	1,5	1,5	-	12,7%	5,3%
1,5	1,5	1,5	-	12,0%	6,0%
2	1	1	-	13,5%	5,3%
1	2	1	-	13,2%	5,1%
1	1	2	-	13,2%	5,1%
2	2	1	-	11,9%	6,4%
2	1	2	-	11,8%	6,3%
1	2	2	-	11,5%	6,0%
2	2	2	-	9,9%	7,9%
2,5	1	1	-	Não houve separação de fases	
1	2,5	1	-	12,8%	5,4%
1	1	2,5	-	12,8%	5,2%
2,5	2,5	1	-	Não houve separação de fases	
2,5	1	2,5	-	Não houve separação de fases	
1	2,5	2,5	-	10,7%	6,6%
2,5	2,5	2,5	-		
1,5	1,5	1,5	1,5	13,8%	4,8%
2	2	2	2	11,8%	6,2%
1	2,5	2,5	2,5	Não houve separação de fases	
1	2	2,5	2,5	12,2%	5,5%

Nas configurações em contra-corrente, não houve convergência dos dados utilizando-se o máximo de iterações permitidas pelo software. As únicas condições na configuração em contracorrente nas quais houve convergência foram para valores de acidez na alimentação

inferiores a 12%. Portanto, avaliou-se somente a configuração de corrente cruzada. Em análise dos dados da Tabela 17, confirma-se a redução da seletividade com o aumento da concentração de ácidos graxos livres na alimentação. Esse fato é evidenciado pela perda de triacilglicerol no extrato, que aumenta com o aumento da acidez na alimentação. As perdas também se elevam com o aumento da quantidade de solvente utilizada em cada etapa. Porém, a redução da quantidade de solvente gera a necessidade de se realizarem mais etapas para se alcançar o nível de acidez desejado no refinado.

Com 15% de índice de acidez, a desacidificação possui perdas de óleo neutro comparáveis aos métodos físicos e químicos. Nas simulações em corrente cruzada, foram avaliadas quantidades diferentes de solventes em cada estágio de extração. Na medida em que se diminui a quantidade de solvente, mais etapas são necessárias para se atingir o índice de acidez desejado. A redução da quantidade de solvente gera menor perda de triacilgliceróis por estágio. Porém, como consequência da redução do solvente, mais estágios se fazem necessários para se atingir um refinado com o índice de acidez desejada, e cada estágio de extração gera uma perda de triacilgliceróis. Logo, deve-se encontrar um equilíbrio entre a quantidade de solvente utilizada e a quantidade de estágios necessária.

Tendo em vista os resultados alcançados, decidiu-se por uma configuração de alimentação em corrente cruzada com três etapas de extração, para alimentações de até 15% de acidez. Qualquer amostra com acidez maior do que esse valor, recomenda-se a diluição com óleo de Macaúba com menor teor de ácidos graxos livres. Para a simulação da Planta Piloto e reprodução em laboratório, será considerada a alimentação com 15% de acidez e três estágios de extração líquido-líquido com relação mássica alimentação/solvente de 1, 1 e 2,5, respectivamente por apresentar baixo valor de acidez no refinado e baixa perda de triacilglicerol no extrato.

5.3.2. Dimensionamento do Reator para a Reação de Esterificação

O reator deve possuir como características a capacidade de manter um elevado grau de mistura e promover o contato entre reagentes e a resina sem, contudo, danificar a resina através de choques mecânicos. Para o desenvolvimento de um reator em escala industrial mais apropriado para essa aplicação seriam necessários levantamentos do estado da arte sobre reatores e impelidores, estudo da fluidodinâmica das partículas de catalisador no meio reacional, modelagem e simulação das linhas de fluxo, dentre outros estudos que por si só, gerariam uma nova tese de doutorado.

Neste trabalho, realizou-se o dimensionamento de reatores contínuos baseando-se em reatores CSTR (reatores de tanques agitados contínuos). Trata-se de um modelo de reator

contínuo ideal, no qual se considera que a composição de saída do reator é idêntica à composição interna do mesmo (Fogler, H. S.: 2002). A velocidade de reação é avaliada nas condições de saída através da lei de velocidade determinada na seção 5.2 deste trabalho.

Para o dimensionamento, considerar-se-ão as seguintes informações:

- Concentração inicial de ácidos graxos livres na alimentação de óleo: 5,0% em massa de ácido oleico ($1,77 \times 10^{-4}$ mol/g ou $1,63 \times 10^{-4}$ mol/cm³ considerando a densidade do óleo como 0,92 kg/L). Pretende-se alimentar o reator com o refinado da operação de extração líquido-líquido.
- Concentração final de ácidos graxos livres na fase óleo: 0,5% em massa de ácido oleico ($1,77 \times 10^{-5}$ mol/g ou $1,63 \times 10^{-5}$ mol/cm³ considerando a densidade do óleo como 0,92 kg/L).
- Alimentação de óleo (triacilgliceróis + ácidos graxos livres) de 50 kg/h (47,5 kg/h de triacilgliceróis e 2,5 kg/h de ácidos graxos livres).

Define-se a conversão, X , como a razão entre o número de moles de ácidos graxos livres reagidos e o número de moles de ácidos graxos livres na alimentação (Fogler, H. S.: 2002). A partir dos valores de acidez na entrada, 5%, e na saída do reator, 0,5%, chega-se a uma conversão desejada é de 90%. O volume necessário para se atingir a conversão desejada em um reator CSTR é dada pela seguinte equação de projeto (Fogler, H. S.: 2002):

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

Onde F_{A0} é a vazão molar de ácidos graxos livres na alimentação, X é a conversão desejada e $-r_A$ é a velocidade de desaparecimento dos ácidos graxos livres avaliada nas condições de saída do reator, definida através da Lei de Velocidade determinada na seção 5.2.

Como a Lei de Velocidade, $-r_A$, foi determinada para a concentração de ácidos graxos em base livre de etanol, deve-se calcular também o volume necessário para a alimentação do etanol, que será alimentada sempre na proporção de 1:1 em massa com relação à alimentação de óleo (triacilgliceróis + ácidos graxos livres). Além disso, deve-se considerar a presença do catalisador no reator, equivalente a 20% da massa dos reagentes. Para os cálculos, as densidades do etanol e da resina catiônica utilizadas serão de 0,79 kg/L e 1,2 kg/L, respectivamente. Por fim, será acrescentado 10% de volume ao valor calculado, como fator de segurança. A Tabela 18 apresenta os resultados dos volumes calculados considerando-se um reator CSTR:

Tabela 18: Volume do CSTR para conversão de 90% dos ácidos graxos livres nas condições pré-definidas.

Volume necessário para a alimentação de óleo (L)	Volume necessário para a alimentação de etanol (L)	Volume necessário para o catalisador (L)	Volume total (L)	Volume considerando 10% como margem de segurança (L)
1276	1486	391	3153	3783

O volume de reator pode ser reduzido utilizando-se reatores CSTR em série. As Figuras 35 e 36 apresentam, de forma qualitativa, uma comparação entre os volumes necessários para a conversão desejada no caso de um CSTR e dois CSTRs em série, respectivamente. O volume necessário é proporcional à área hachurada em cada gráfico. Verifica-se que a Figura 36 possui duas áreas hachuradas, equivalentes a dois reatores CSTRs em série. Os cálculos são semelhantes aos utilizados em um único reator. Porém, a alimentação do segundo reator é o produto do primeiro. Da mesma forma, a conversão, X , utilizada no cálculo do volume do segundo reator é conversão final desejada menos a conversão alcançada no primeiro reator.

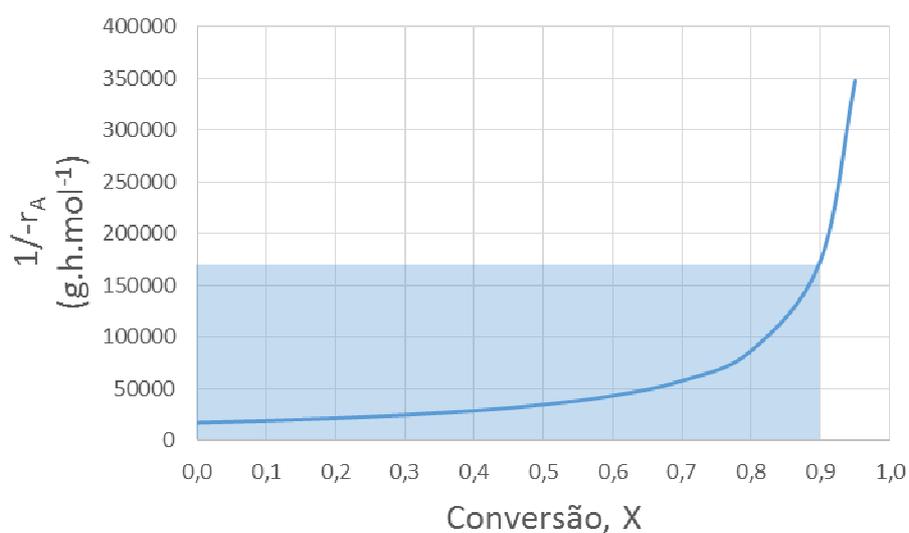


Figura 35: Representação qualitativa da área necessária para a conversão desejada em um CSTR.

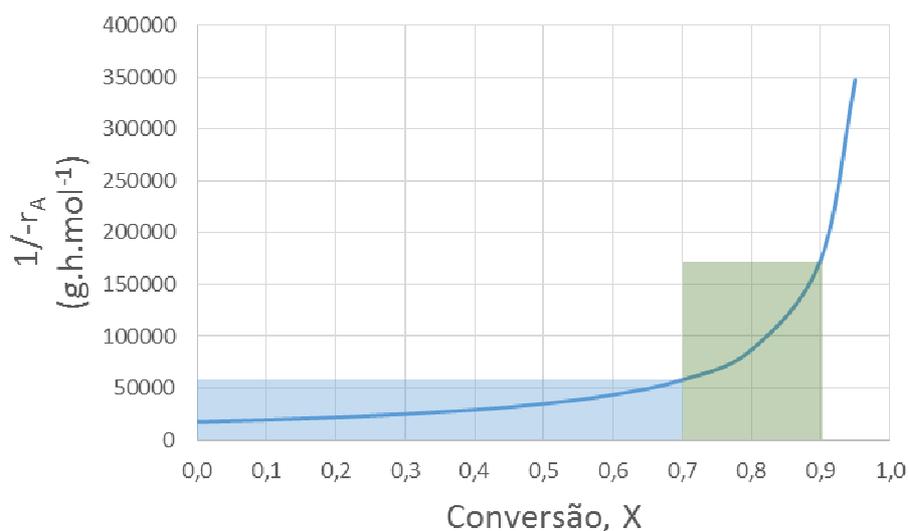


Figura 36: Representação qualitativa das áreas necessárias para a conversão desejada em dois CSTRs em série.

A Tabela 19 apresenta os resultados dos volumes calculados considerando-se dois reatores CSTR:

Tabela 19: Volume dos dois CSTRs para conversão de 90% dos ácidos graxos livres nas condições pré-definidas.

CSTR	Volume necessário para a alimentação de óleo (L)	Volume necessário para a alimentação de etanol (L)	Volume necessário para o catalisador (L)	Volume total (L)	Volume considerando 10% como margem de segurança (L)
1	331	385	391	1107	1328
2	284	330	391	1005	1206
Total	615	715	782	2112	2534

Verifica-se que o volume total dos dois CSTRs em série é aproximadamente 65% do volume considerando-se um único CSTR. A opção por dois CSTRs é interessante por dar mais flexibilidade ao projeto, abrindo possibilidades de alimentações em paralelo ou em série, redução de capacidade da planta, utilização em paralelo, dentre outras possíveis situações.

Com relação ao tipo de impelidor, deve-se fazer a opção por uma configuração que promova tanto a mistura axial quanto a mistura radial. Os impelidores de turbinas de pás inclinadas, Figura 37a, provocam um fluxo predominantemente axial, útil ao se trabalhar com suspensões de sólidos. Esse tipo de impelidor pode ser posicionado na parte inferior do reator, mantendo a resina em suspensão. Para se obter um padrão de escoamento misto, pode-se posicionar um impelidor tipo turbina de pás retas 90° na metade da altura do reator, Figura 37b,

promovendo o fluxo radial no meio reacional. Para evitar a formação de vórtices ao redor do eixo de acionamento do impelidor e elevar o grau de mistura, adotam-se quatro chicanas verticais no reator (Cremasco, M. A.: 2012). O reator deve possuir camisa para aquecimento e condensador de gases com refluxo.

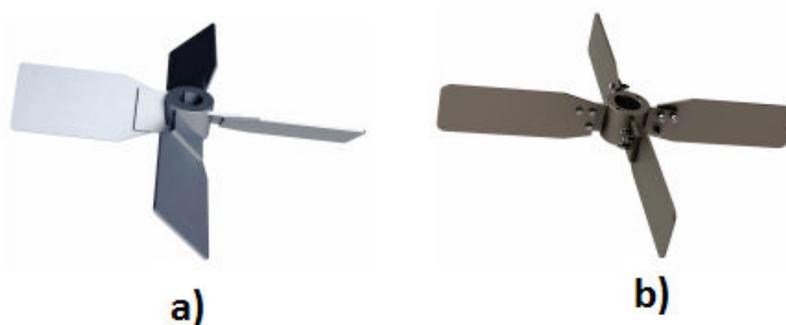


Figura 37: Impelidores tipo turbina de pás inclinadas (a) e tipo turbina de pás retas 90° (b). Fonte: <http://torkflex.com.br/>

5.3.3. Simulação da Planta de Pré-Tratamento

Nesta seção, fez-se uma proposta de uma planta de pré-tratamento de óleo vegetal com acidez de até 12,92% em massa de ácido oleico com capacidade de processamento de 50 kg/h. Adotou-se 12,92% em vez dos 15% de acidez pois, uma desacidificação foi realizada em bancada com uma amostra de óleo de polpa de Macaúba com acidez de 12,92%, utilizando-se os mesmos parâmetros de processo adotados na simulação, para validação dos resultados da simulação. Na etapa de extração líquido-líquido, foi considerada a operação em corrente cruzada e três estágios com relações óleo/solvente de 1; 1 e 2,5; respectivamente. Para a simulação da extração líquido-líquido, utilizou-se o software ASPEN PLUS 8.4 com os parâmetros NRTL já determinados anteriormente para a utilização de etanol hidratado como solvente de extração. A Figura 38 apresenta essa configuração da forma como foi inserida no software, na qual *EXTR1*, *EXTR2* e *EXTR3* representam estágios da operação de extração líquido-líquido, *TQ* representa um tanque para recebimento das três correntes de extrato, *F* é a alimentação do primeiro estágio juntamente com o etanol hidratado, *R1*, *R2* e *R* são as correntes dos refinados do primeiro, segundo e terceiro estágios, respectivamente, *E1*, *E2* e *E3* são as correntes de extrato dos três estágios, *E* é a soma dos três extratos e *S2* e *S3* são as entradas de solventes nos estágios 2 e 3.

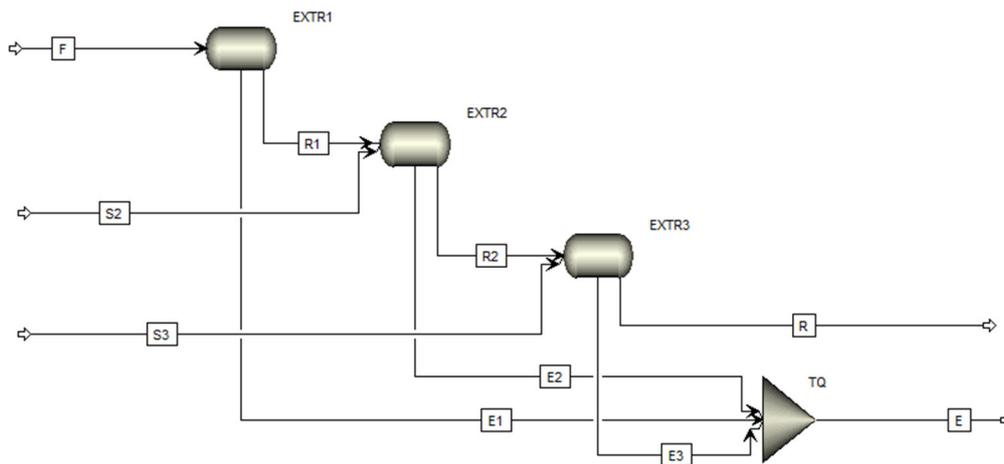


Figura 38: Operação de extração líquido-líquido em três estágios em corrente cruzada.

Para a etapa de esterificação, considerou-se o modelo cinético desenvolvido na seção 5.2. Para validação dos balanços realizados através do modelo termodinâmico de extração líquido-líquido e da lei de velocidade para esterificação, realizou-se uma produção em bancada, seguindo-se os mesmos parâmetros e configurações propostos na planta de pré-tratamento. Como alimentação, foi utilizada uma amostra de óleo da polpa da Macaúba com acidez inicial de 12,92% em massa de ácido oleico.

Foram feitas algumas considerações a fim de simplificar o balanço de massa:

- Considerou-se 277 g/mol como a massa molar média dos ácidos graxos livres, baseando-se em sua composição graxa conforme tabela 2, página 10.
- Considerou-se 291 g/mol como a massa molar média dos ésteres alquílicos formados na esterificação baseando-se na composição graxa do óleo da polpa da Macaúba conforme tabela 2, página 10.
- O tempo de residência dos reagentes na operação de esterificação foi o suficiente para se alcançar um produto com acidez de 0,50% em base livre de solvente.
- Considerou-se, nas operações de destilação, uma eficiência de 100%.
- Considerou-se perda zero em todo o processo.
- Considerou-se que toda a água presente no solvente deixa a operação de extração líquido-líquido na corrente do extrato. Apesar do extrato não conter toda a água presente no solvente, essa consideração é razoável e encontra suporte em resultados experimentais de extração líquido-líquido com óleo de Macaúba (Rezende, J. R.: 2009).
- Na simulação, utilizou-se uma alimentação com o mesmo índice de acidez que a amostra utilizada na produção em bancada: 12,92% em massa de ácido oleico.

A Figura 39 apresenta o processo proposto, contendo as correntes principais, ciclos de etanol e balanço de massa considerando-se uma alimentação de 50 kg/h de óleo ácido com acidez de 12,92%.

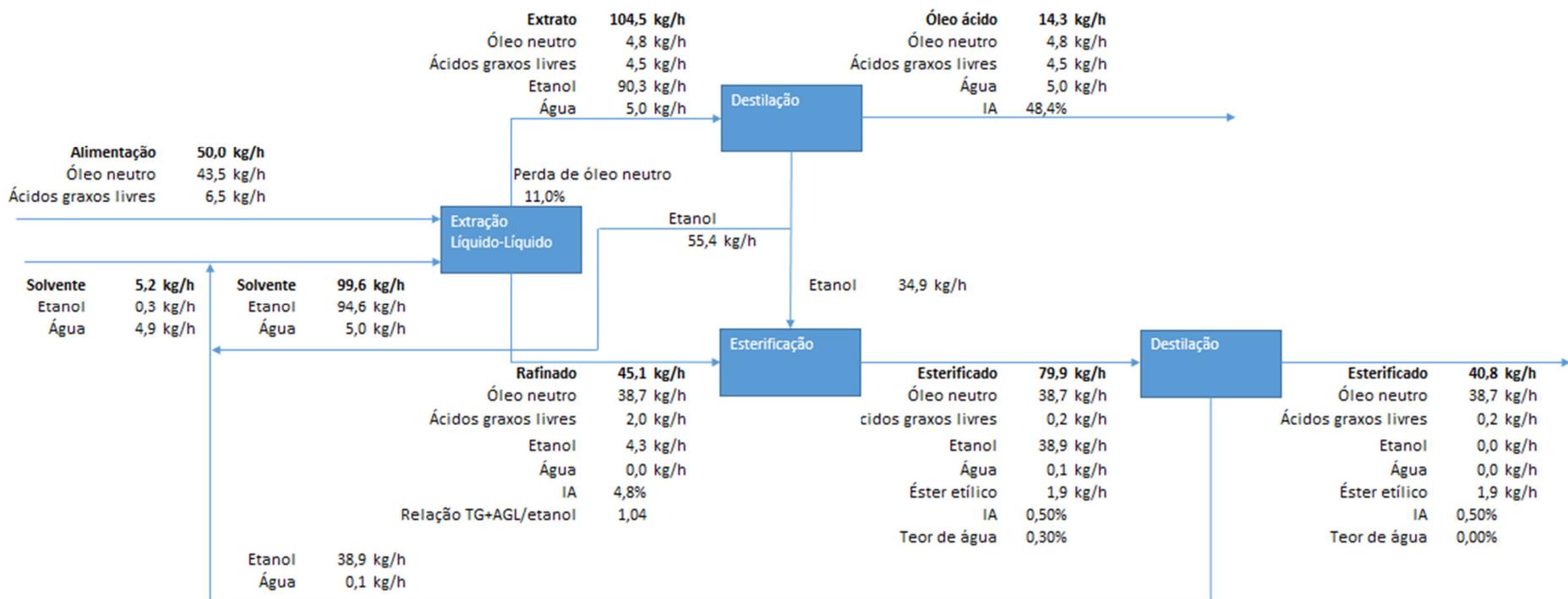
Nesse processo, o refinado chega à etapa de esterificação com acidez de 4,8%. De acordo com o modelo cinético desenvolvido nesse trabalho, seria necessário em tempo de residência de 7 horas para se conseguir uma conversão de ácidos graxos livres em ésteres alquílicos suficiente para se obter um óleo com acidez inferior a 0,5% em massa de ácido oleico em base livre de solvente. Esse valor é considerado aceitável para a utilização do óleo como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Em uma análise global, verifica-se que há apenas 11% de perda de óleo neutro, valor comparável aos métodos atuais de refino químico e físico. Porém, no processo proposto, os triacilgliceróis não sofrem com condições operacionais extremas, como as utilizadas no refino físico e não há geração de efluentes, utilização de catalisadores homogêneos, consumo de reagentes alcalinos, como no refino químico. Além disso, os ácidos graxos livres, que possuem valor no mercado, não são perdidos no processo. De acordo com cotações realizadas em fevereiro de 2015, o preço de ácidos graxos livres provenientes de refinamentos físicos e químicos está entre R\$ 1,90 e R\$ 2,00 por quilograma.

Por não ser o foco desse trabalho, a corrente ácida proveniente do extrato das extrações líquido-líquido pode ser tratada de diversas formas para se agregar valor ao produto. Uma dessas formas é a hidrólise dos triacilgliceróis presentes nessa corrente, aumentando o percentual de ácidos graxos livres na mesma. Outra alternativa é a destilação da amostra, separando-se os ácidos graxos livres dos triacilgliceróis.

Outro fator positivo do processo é que o único reagente utilizado é o etanol na operação de esterificação, álcool proveniente de fontes renováveis com alto volume de produção no Brasil. Esse fato, associado às condições moderadas de operação (pressão ambiente e baixas temperaturas), contribuem para uma produção ambientalmente correta, com baixa emissão de carbono, baixa geração de efluente, baixo consumo de água, dentre outras vantagens ecológicas. Essa afirmativa pode ser confirmada através da metodologia de Análise de Ciclo de Vida do produto, que será sugerida como possibilidade de trabalhos futuros.

Na produção em bancada foram realizadas as mesmas etapas descritas no processo proposto, conforme fluxograma da Figura 39. A amostra de óleo de Macaúba com acidez inicial de 12,92% foi submetida a três estágios de extração líquido-líquido nas mesmas condições operacionais utilizadas na simulação computacional. A mistura da alimentação e do solvente (etanol hidratado) foi realizada em um agitador mecânico por 30 minutos (Figura 40) e a separação de fases realizada em um funil de separação por 1 hora (Figura 41). Esse procedimento foi realizado por três vezes, representando os três estágios de extração líquido-líquido, com relação mássica óleo/solvente nos três estágios, respectivamente, de 1; 1 e 2,5.



IA - índice de acidez – percentual de acidez em massa de ácido oleico.

Figura 39: Proposta de planta de pré-tratamento de óleo de Macaúba com acidez inicial de 12,92% em massa de ácido oleico.



Figura 40: Mistura do óleo e do solvente nas etapas de extração líquido-líquido.



Figura 41: Separação de fases após a agitação nas etapas de extração líquido-líquido.

A etapa de esterificação foi realizada seguindo-se a mesma metodologia utilizada para a determinação da Lei de Velocidade, descrita na seção 4.4. A reação foi conduzida no reator rotativo com banho a 85 °C, conforme fotos das figuras 42 e 43, contendo a resina Purolite CT275DR, na quantidade equivalente a 20% da massa de óleo de Macaúba e etanol anidro utilizados. A relação mássica óleo/resina foi de 1:1. De acordo com o modelo cinético desenvolvido e os dados estimados e apresentados no fluxograma da figura 39, seriam necessárias 7 horas de reação para a conversão desejada.



Figura 42: Reator rotativo utilizado na produção em bancada.



Figura 43: Vaso de reação.

A corrente de extrato, proveniente dos três estágios da extração líquido-líquido e o produto da reação de esterificação foram submetidos a destilação a vácuo (100 mmHg), a 85°C, por 1 hora cada, para remoção do solvente. A Figura 44 apresenta uma foto do equipamento rotavapor utilizado para a realização da destilação. O aspecto do óleo neutro, resultante do pré-tratamento, pode ser visto na figura 45.



Figura 44: Rotavapor utilizado para a remoção do solvente no extrato e no produto da esterificação.

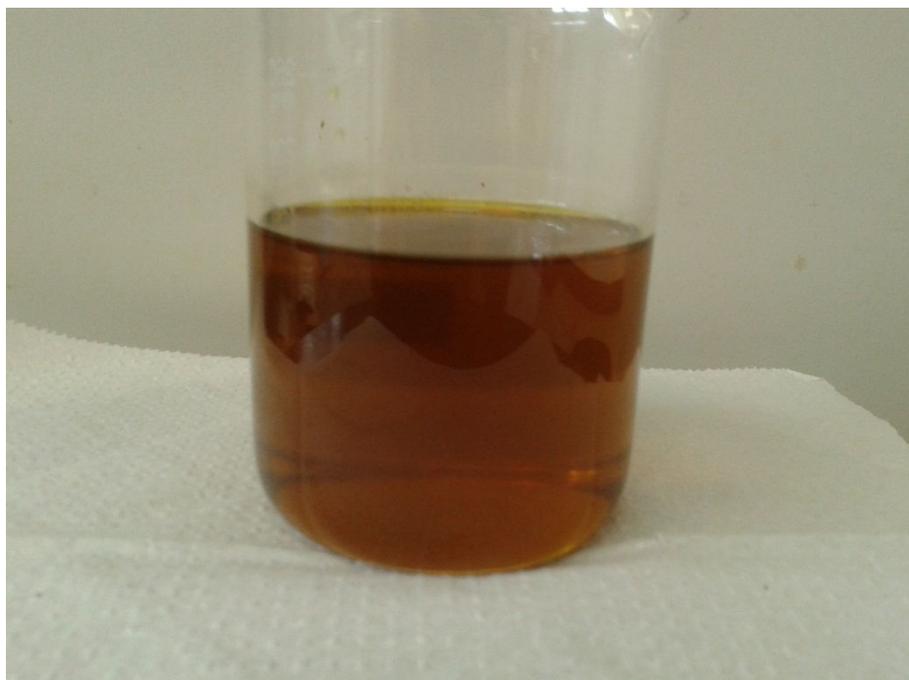


Figura 45: Óleo neutro resultante do pré-tratamento.

A Tabela 20 apresenta um comparativo entre os resultados estimados através da simulação computacional para a extração líquido-líquido e os resultados obtidos na produção em bancada.

Tabela 20: Comparação entre as correntes simuladas e da produção em bancada da extração líquido-líquido.

Corrente		Simulação		Produção em bancada	
		Ácidos graxos livres (%)	Solvente (%)	Ácidos graxos livres (%)	Solvente (%)
Alimentação	F	12,92%	0,00%	12,77%	1,16%
Refinado 1º estágio	R1	6,88%	13,92%	6,54%	13,23%
Refinado 2º estágio	R2	4,91%	10,50%	3,85%	10,98%
Refinado 3º estágio	R	4,36%	9,65%	2,83%	10,03%
Extrato 1º estágio	E1	5,67%	88,32%	6,24%	85,42%
Extrato 2º estágio	E2	3,73%	93,28%	3,51%	93,28%
Extrato 3º estágio	E3	2,28%	94,32%	2,81%	85,42%

No primeiro estágio, houve uma concordância entre os valores obtidos na simulação e na produção em bancada. A partir do segundo estágio, observa-se uma diferença maior no conteúdo de ácidos graxos livres nas correntes de refinado. Os resultados de acidez nos refinados do segundo e terceiro estágios são menores na produção em bancada do que na simulação. Alguns prováveis causadores dessa diferença são descritos a seguir.

Nos ensaios para levantamento de dados para modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido, cada amostra passou por apenas uma extração para compor o diagrama ternário de equilíbrio de fases apresentado na Figura 23. No teste em bancada de extração em três estágios, no segundo e terceiro estágios, os quais a alimentação passa a ser o refinado do estágio anterior, a alimentação não é mais a mesma amostra bruta utilizada para o levantamento dos pontos de equilíbrio do diagrama ternário.

Nas extrações realizadas para levantamento do diagrama ternário e no primeiro estágio de extração no teste de bancada, formam-se fases intermediárias durante a separação de fases, causadas, possivelmente, pela presença de agentes tensoativos no óleo não degomado, conforme pode ser visualizado na Figura 46. Portanto, no segundo e terceiro estágios esses compostos tensoativos não estão mais presentes no óleo, resultando em apenas duas fases durante a separação de fases, como apresentado na Figura 47. Esse comportamento justifica as diferenças na concentração de ácidos graxos livres nos refinados do segundo e terceiro estágios da simulação e do teste de bancada.



Figura 46: Separação de fases com formação de fase intermediária.



Figura 47: Separação de fases sem formação de fase intermediária.

Ainda com relação aos resultados apresentados na Tabela 21, verifica-se que os resultados experimentais foram mais favoráveis do que os adquiridos na simulação. Dessa forma, quaisquer processos definidos a partir dos resultados de simulações serão superdimensionados, oferecendo uma margem de segurança ao projeto.

Após a esterificação e destilação do refinado proveniente do terceiro estágio, obteve-se um óleo com acidez de 0,67% em massa de ácido oleico, valor ligeiramente superior ao desejado, de 0,50%. Essa não conformidade pode ter ocorrido devido a variabilidade do processo ou pelo aquecimento sofrido durante a destilação, causando a degradação térmica de triacilgliceróis.

Esse aumento na acidez pode ser corrigido elevando-se o tempo de residência dos reagentes durante a reação de esterificação ou elevando-se o vácuo na destilação, necessitando-se de uma menor temperatura para a remoção do solvente.

5.3.4. Perfil Graxo das Amostras e dos Produtos da Produção em Bancada

As duas amostras de óleo de polpa de Macaúba, de acidez elevada e de baixa acidez, utilizadas para a composição de todas as amostras desse trabalho, bem como os produtos do teste de bancada realizado após a simulação da planta de pré-tratamento do óleo ácidos (corrente de extrato proveniente dos estágios de extração líquido-líquido e amostra desacidificada por extração líquido-líquido e esterificação, ambas destiladas à vácuo para recuperação do etanol), foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação do perfil graxo de acordo com procedimento descrito na seção 4.2.3. A Tabela 21 apresenta os resultados das composições dos principais ácidos graxos presentes na amostra. Todas as análises foram feitas em duplicata. Os resultados de cada análise estão disponíveis no ANEXO E.

Tabela 21: Composição de ácidos graxos nas amostras originais, no extrato e no óleo desacidificado resultante do teste de bancada.

Grupos	Amostra de baixa acidez	Amostra de acidez elevada	Extrato	Produto final (Óleo desacidificado)
C14:0	0,04%	0,09%	0,06%	0,04%
C16:0	16,17%	22,43%	19,39%	17,16%
C16:1	1,91%	3,47%	2,53%	2,22%
C17:0	0,05%	0,09%	0,08%	0,05%
C17:1	0,07%	0,08%	0,07%	0,06%
C18:0	2,79%	2,86%	2,72%	2,89%
C18:1	66,52%	56,44%	61,47%	65,61%
C18:2	10,59%	11,88%	11,03%	10,58%
C20:0	0,13%	0,19%	0,15%	0,16%
C18:3	0,85%	0,69%	0,84%	0,78%
Outros	0,87%	1,78%	1,65%	0,44%

Verifica-se que as amostras primárias utilizadas para a preparação das amostras utilizadas neste trabalho possuem composições graxas semelhantes àquelas apresentadas na Tabela 2, página 10. Devido a semelhança nos perfis graxos do extrato e do refinado, verifica-se que não houve uma extração preferencial de algum triacilglicerol específico pelo etanol hidratado. Todos os grupos foram igualmente extraídos. O produto final, o óleo desacidificado, apresenta perfil graxo semelhante aos perfis das amostras primárias. Observa-se também que o produto final se aproximou mais do perfil graxo da amostra de baixa acidez, indicando uma recuperação da qualidade do óleo, inicialmente degradado.

6. Conclusões

6.1. Extração Líquido-Líquido

Mesmo com todas as condições adversas utilizadas neste trabalho, como a utilização de uma amostra de óleo de Macaúba apenas filtrada e com elevado conteúdo de ácidos graxos livres originais do óleo, que aproximam os testes realizados neste trabalho com a realidade da indústria, os resultados obtidos foram similares aos encontrados em trabalhos com a Macaúba ou outras fontes de triacilgliceróis, os quais fazem uso de óleos degomados, refinados e neutralizados, com adição de ácidos graxos livres como o ácido oleico. Além disso, aguardou-se pela separação de fases por apenas 1 hora, enquanto que em alguns trabalhos consultados, o tempo adotado chega a 12 horas.

Os resultados obtidos confirmaram relatos presentes na literatura consultada como o aumento da seletividade quando se acrescenta água ao etanol, o aumento da perda de óleo neutro no solvente com o aumento do teor de ácidos graxos livres ou com o aumento da quantidade de solvente utilizada e a redução da extração com a adição de água no solvente.

Através do modelo termodinâmico NRTL para modelagem do equilíbrio líquido-líquido dos dados experimentais obtidos, chegou-se em erros de 7,06% e 2,74% para as extrações com etanol anidro e etanol hidratado, respectivamente. Para fins de simulação de processos industriais, os erros obtidos são considerados baixos, especialmente com a utilização do etanol hidratado.

Através dos resultados de cromatografia gasosa, conclui-se que, devido à semelhança nos perfis graxos do extrato e do refinado, não houve uma extração preferencial de algum triacilglicerol específico pelo etanol hidratado. Todos os grupos foram igualmente extraídos.

6.2. Esterificação

Nas condições testadas, a Lei de Velocidade apresentou característica de pseudo-primeira ordem com relação à concentração de ácidos graxos livres, com constante média de velocidade de $0,3245 \text{ h}^{-1}$. Esse valor foi obtido através da média de cinco bateladas utilizando-se a mesma resina como catalisador, sem etapas intermediárias de regeneração ou lavagem. Não houve tendência de redução da atividade catalítica durante as cinco bateladas. Em amostras com acidez inicial próximas a 10% em massa de ácido oleico, chegou-se a uma redução de até 96,6% de ácidos graxos livres. O estudo da reação de esterificação dos ácidos graxos livres, produzindo ésteres alquílicos, utilizando-se a resina catiônica Purolite CT275DR foi conduzido em condições ótimas retiradas de trabalho de Mestrado em Engenharia Química concluído em 2011, na Universidade Federal de Minas Gerais. As reações foram conduzidas em um reator rotativo, em banho de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, contendo razão mássica de óleo de Macaúba (contendo

triacilgliceróis e ácidos graxos livres) e etanol anidro de 1, que representa um grande excesso de etanol na reação. A quantidade de resina utilizada é equivalente a 20% da massa de óleo e etanol presentes no meio reacional.

A resina Putolite CT275DR confirmou os ótimos resultados na catálise da reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo da Macaúba e apresentou grande capacidade de reuso sem perda evidente de capacidade catalítica.

6.3. Processo de Pré-tratamento do óleo de Macaúba

Com a modelagem termodinâmica e o estudo cinético realizados, foi possível propor uma planta piloto para o tratamento do óleo de Macaúba com acidez elevada. Para os cálculos, adotou-se uma alimentação de óleo de 50 kg/h com uma acidez inicial de 15% em massa de ácido oleico.

Através das simulações realizadas no software ASPEN PLUS 8.4 utilizando o modelo termodinâmico NRTL obtidos, chegou-se em uma configuração de alimentação cruzada, na qual uma linha de solvente alimenta cada estágio isoladamente, com três estágios. Em cada estágio, chegou-se em uma relação mássica de óleo para solvente de 1, 1 e 2,5. Para um óleo com acidez inicial de 15%, é prevista uma perda de 13% de óleo neutro, chegando-se a uma acidez de 5,3% no refinado.

Para a esterificação dos ácidos graxos livres, transformando-os em ésteres alquílicos, remanescentes no refinado, adotou-se dois CSTRs em série com volumes de 1328 L e 1206 L, considerando uma margem de segurança de 10%. Nessa operação, o óleo entra no primeiro reator com acidez de 5,0% e deixa o segundo reator com acidez de 0,5%, valor apropriado para a produção de biodiesel.

Por fim, realizou-se o tratamento de uma amostra de óleo da polpa da Macaúba com acidez inicial e 12,92% seguindo-se as mesmas etapas do processo proposto na simulação. No primeiro estágio da extração líquido-líquido, houve uma concordância entre os valores obtidos na simulação e na produção em bancada. A partir do segundo estágio, observou-se uma diferença maior no conteúdo de ácidos graxos livres nos refinados. Os resultados de acidez nos refinados do segundo e terceiro estágio são menores na produção em bancada do que na simulação. Nos ensaios para levantamento de dados para modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido, cada amostra passou por apenas uma extração. A partir do segundo estágio de extração, no qual a alimentação passa a ser o refinado do estágio anterior, o diagrama ternário pode ter um comportamento diferente daquele previamente levantado neste trabalho, uma vez que as eventuais fases intermediárias formadas devido à presença de agentes tensoativos presentes no óleo não degomado foram removidas juntamente com o extrato e não estão presentes nas extrações seguintes. Essa ação contribui para o aumento da perda de óleo neutro no primeiro

estágio, porém, a partir do segundo estágio, as separações de fases ocorrem sem formação de terceira fase e, conseqüentemente, com menos perdas de óleo neutro.

Após a esterificação e destilação do refinado proveniente do terceiro estágio da extração líquido-líquido, obteve-se um óleo com acidez de 0,67% em massa de ácido oleico, valor ligeiramente superior ao desejado, de 0,50%. Essa proximidade entre os resultados valida a simulação da planta de desacidificação.

Em síntese, pode-se concluir que este trabalho indicou a viabilidade técnica de se adequar óleos ácidos extraídos da polpa do fruto da Macaúba, com acidez da ordem de 15% em massa, para a sua utilização em plantas convencionais de produção de biodiesel, que se utilizam do processo de transesterificação alcalina. A partir do processo proposto obteve-se um óleo de macaúba neutro, com poucas perdas e com condições brandas de processamento, sem gastos com etapas de tratamento de efluentes e com completa recuperação dos insumos utilizados no processo. Sob o ponto de vista ambiental, o processo proposto possui grandes vantagens sobre os processos tradicionais de refino químico e físico por utilizarem condições moderadas de operação, reduzindo custos e gastos de energia, por não haver geração de efluentes e pela recuperação do catalisador.

7. Sugestão de Trabalhos Futuros

A fim de complementar o trabalho desenvolvido e apresentado nessa tese de doutorado, os seguintes trabalhos são sugeridos:

- Modelagem de um reator para a esterificação dos ácidos graxos livres catalisada por resinas de troca iônica. O reator deve possuir como características a capacidade de manter um elevado grau de mistura e promover o contato entre reagentes e a resina sem, contudo, danificar a resina através de choques mecânicos.

- Utilização da metodologia de Análise de Ciclo de Vida para verificação dos impactos ambientais do processo proposto em comparação com os impactos gerados pelos processos tradicionais de refino químico e refino físico.

- Realização de estudo da viabilidade econômica de implantação do processo técnico proposto, em comparação aos processos tradicionais de refino químico e refino físico.

- Simulação da planta de pré-tratamento integrada ao processo de produção de biodiesel e estudo de viabilidade econômica do processo como um todo.

8. Bibliografia

Aditivos e Ingredientes: (2010), Revista Aditivos e Ingredientes, nº69, editora Insumos, maio de 2010.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 45, DE 25/08/2014 – DOU 26/08/2014.

Antoniassi, R.: (1996) *Desacidificação de óleo de milho com etanol em coluna de discos rotativos (RDC)*. 208p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1996.

Aspentech: (2011) Aspen Plus: Getting Started Building and Running a Process Model. Version Number V7.3, March 2011. Aspen Technology Inc, Burlington, MA, USA.

Atkins, P. W.: Físico-Química. 6ª ed. Rio de Janeiro, ed. LTC, vol. 1, 252 p, 1999.

Atkins, P.W.; Jones, L.: (2006) *Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

Automotive Business: (2014) Governo federal aprova aumento do biodiesel ao Diesel. Disponível em: <http://www.automotivebusiness.com.br/noticia/19726/governo-federal-aprova-aumento-do-biodiesel-ao-diesel>. Acessado em: 19 de junho de 2014.

Ávila, R. N. A.: (2009) *Características físico-químicas e estabilidade á oxidação do biodiesel de nabo forrageiro*. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Bala, V. S. S.; Thiruvengadaravi, K. V.; Kumar, P. S.; Premkumar, M. P.; Kumar, V. V.; Sankar, S. S.; Kumar, M. H.; Sivanesan, S.: (2012) Removal of free fatty acids in *Pongamia Pinnata* (Karanja) oil using divinylbenzene-styrene copolymer resins for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*. v. 37, p. 335-341.

Bassan, I. A. L.; Faro Jr, A. C.; Gonzalez, W. A.; Silva, M. I. P.; Gil, R. A. S. S.; Lachter, E. R.: (2009) Esterificação de ácidos láuricos com álcoois catalisada por fosfato de nióbio com o emprego de dois diferentes tipos de reatores. In: *3º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Anais... Brasília: MCT/MBC, 2009, p. 699-700.

Berrios, M.; Skelton, R. L.: (2008) Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. V. 144, p. 459–465.

Bianchi, C. L.; Boffito, D. C.; Pirola, C.; Ragaini, V.: (2009) LowTemperature DeacidificationProcessof Animal Fat as a Pre-Step to Biodiesel Production. *Catalysis Letters*. v. 134, p. 179-183.

Bora, P. S.; Rocha, R. V. M.: (2004) Macaiba palm: fatty and aminoacids composition of fruits. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*. v. 4, No 3, p. 158-162.

Chemix School: (2015) Disponível em: <http://www.chemix-chemistry-software.com/chemistry-software.html>. Acesso em: 26 de maio de 2015.

Chen, Y.; Huang, Y.; Lin, R.; Shang, N.: (2010) A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresource Technology*, v 101, p. 668-673.

Chiyoda, C.; Peixoto, E. C. D.; Meirelles, A. J. A.; Rodrigues, C. E. C.: (2010) Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*. V. 299, p. 141-147.

Coimbra, M. C.; Jorge, N.: (2011) Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and Macaúba (*Acrocomia aculeata*) palmfruits. *Food Research International*. v. 44, p. 2139-2142.

Costa, M. A.; Silva, P. S. C.; Valle, P. W. P. A.: (2009) *Bioenergia: Cadeia Produtiva e Co-produtos em Minas Gerais*. Instituto de Estudos Pró-Cidadania – PRÓ-CITTÀ/SECTES, Belo Horizonte.

Costa, P. A.: (2012) *Integração dos processos de extração líquido-líquido e pervaporação para desacidificação do óleo de Macaúba (Acrocomia aculeata)*. 75p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

CreMASCO, M. A.: (2012) *Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos*. Editora Blucher, 423p, São Paulo, SP.

Cvengros, J.: (1995) Physical refining of edible oils. *JAOCS*. V. 72, n. 10.

Dall’Agnol, A.: (2007) Por que fazemos biodiesel de soja. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>. Acesso em: 22 de novembro de 2012.

DIAION 1: *Manual of ion exchange resins and synthetic absorbent*, volume 1. 4th edition, Mitsubishi Chemical Corporation, 2008.

DIAION 2: *Manual of ion exchange resins and synthetic absorbent*, volume 2. 4th edition, Mitsubishi Chemical Corporation, 2008.

Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.: (2009) Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Doi:1016/j.rser.2009.06.007.

Fré, N. C. D.; Marcílio, N. R.: (2009) Obtenção de ácidos graxos a partir de borra de neutralização de óleo de soja. *VIII Oktoberforum – PPGEQ*. Porto Alegre, RS.

Fogler, S. H.: *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Terceira Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 892.

Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. A.: (2002) Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. v. 47, p> 416-420.

Gonçalves, C. B.; Meirelles, A. J. A.: (2004) Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*. v. 221, p> 139-150.

Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J.: (2009) Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. v. 90, p. 1502-1514.

Instituto Adolfo Lutz: (1976) *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos*. 2ª ed., São Paulo, IAL, 1976. vol.1, 371p.

Jacobson, K.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: (2008) Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 85, p. 86-91.

Journey to Forever (2009). Disponível em: http://journeytoforever.org/ethanol_link.html#ethylester. Acesso em: 15 de outubro de 2009.

Knothe, G.: (2006) Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. *JAOCS*. V. 83, n. 10. p. 823-833.

Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krall, J.: (2005) *The Biodiesel Handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press, 303p.

Kouzu, M.; Nakagaito, A.; Hidaka, J.: (2011) Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalyst of sulfonatedcation-exchange resin. *AppliedCatalysis A: General*. v. 405. P. 36-44.

Kucek, K. T.: (2004) *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. 123p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

Kulkarni, G.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K.: (2006) Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chem*. v.8, p 1056-1062.

Levenspiel, O.: (2000) Engenharia das reações químicas. Editora Edgard Blucher, 3ª ed, São Paulo.

Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.: (2005) Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 44, p. 5353-5363.

Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D.; Pimenta, T. V.; Andrade, M. H. C.; Brito, M. S. F.: (2009) Caracterização físico-química do óleo da polpa da Macaúba. In: *6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Anais... Montes Claros, MG. Agosto de 2009.

Maduro, R. M.: (2005) *Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante*. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.

Miao, X.; Li, R.; Yao, H.: (2009) Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, doi:10.1016/j.enconman.2009.06.021.

MME – Ministério de Minas e Energia (2014). Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, nº 67, agosto de 2014.

MME – Ministério de Minas e Energia (2013). Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, nº 60, janeiro de 2013.

Morais, S.; Couto, S.; Martins, A. A.; Mata, T. M.: (2010) Designing Eco-Efficient Biodiesel Production Processes from Waste Vegetable oils. In: *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20*. p. 253-258.

Navarro, F. M. S.; Navarro, R. M. S.; Bertavello, L. C.; Tambourgi, E. B.: (2007) Desacidificação do óleo de farelo de arroz durante o processo de extração líquido-líquido. Estudo da variação de solventes. *Exacta*. v. 5, n. 1, p. 163-167.

Neji, S. B.; Trabelsi, M.; Frikha, M. H.: (2009) Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*. v. 2, p. 1107-1117;

Oliveira, C. M.; Garavazo, B. R.; Rodrigues, C. E. C.: (2012) Liquid-Liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *Journal of Food Engineering*. v. 110, p. 418-427;

Oliveira, J. A.: (2005) *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico*. 201p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

ONEOIL, Óleo Natureza e Energia: (2014) Disponível em: <http://www.oneoil.com.br/produtos>. Acesso em: 17 dez. 2014.

Paradiso, V. M.; Gomes, T.; Nasti, R.; Caponio, F.; Summo, C.: (2010) Effects of free fatty acids on the oxidative processes in purified olive oil. *FoodResearchInternational*. V. 43, p. 1389-1394.

Parente, E. J. S. Biodiesel: *Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: 28 set. 2009.

Perry, R. H.; Green, D. W.: (1999) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7ª ed. McGraw-Hill.

Pimenta, T. V.: (2010) *Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da Macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização*. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Resolução ANP N°7 (2008). Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml. Acesso em: 19 de novembro de 2012.

Rezende, D. B.: (2011) *Esterificação e Transesterificação de Óleos de Macaúba com Elevada e Baixa Acidez Catalisadas por Resinas de Troca Iônica*. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

Rezende, J. R.: (2009) *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.

Reipert, E. C. D.; Rodrigues, C. E. C.; Meirelles, A. J. A.: (2011) Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. *J.Chem. Thermodynamics*. v. 43, p. 1784-1790.

Rodrigues, C. E. C.: (2011) Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais. 172p. Tese de Livre-Docência, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP.

Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F.: (2012) A review analyzing the industrial biodiesel production starting from vegetable oil refining. *Applied Energy*. v. 92. p. 109-132.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.: (1998) Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Brazil, v. 9, n. 1, p. 199-210.

SEAPA: Secretaria de Estado de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais, 2011. Disponível em : <http://www.agricultura.mg.gov.br/noticias/1770-cultivo-de-macauba-em-minas-atraiu-investidores>. Acesso em: 14 de maio de 2013.

Sharma, Y.C.; Singh, B.: (2009) Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p. 1646-1651.

Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.: (2007) Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. v. 98, p. 416-421.

Siatas, N.G.; Kimbaris, A. C.; Pappas, C. S.; Tarantilis, P. A.; Polissiou, M. G.: (2006) Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *JAOCS*. V. 83, n 1. p. 53-57.

Silva, C. A. S.; Sanaiotti, G.; Lanza, M.; Follegatti-Romero, L. A.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C.: (2010) Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data*. V. 55, p. 440-447.

Silva, G. C. R.: (2010) *Processo industrial de extração dos óleos do fruto da Macaúba: proposição de rota, simulação e análise de viabilidade econômica*. 217p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Silva, G. F.; Camargo, F. L.; Ferreira, A. L. O.: (2011) Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. *Fuel Processing Technology*. V. 92, p. 407-413.

Silva, J. C.: *Fonte de matéria-prima para os setores alimentícios, energéticos e industrial*, 2007. Disponível em: <http://www.entabanbrasil.com.br>. Acesso em : 14 de maio de 2013.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.: *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Sexta edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460p.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.: (2000) *Introdução à Engenharia Química*. Quinta edição. Editora LTC, 2000, 697p.

Stragevitch, L.: (1997) *Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos*. 398p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

Treybal, R. E.: (1981) *Mass-Transfer Operations*. Terceira Edição. Singapura: McGraw-Hill Book Company, 1981. p. 800.

U.S. Department of Energy: (2004) Biodiesel: Handling and use guidelines. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>. Acesso em : 23 de novembro de 2012.

Valle, P. W. P. A.: (2009) Produção de Biodiesel Via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro. 206p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Van Gerpen, J.: (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. V. 86, p. 1097-1107.

Verleyen, T.; Verhe, R.; Cano, A.; Huyghebaert, A.; De Greyt, W.: (2001) Influence of triacylglycerol characteristics on the determination of free fatty acids in vegetable oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *JAOCS*. V. 78, n. 10. p. 981-984.

ANEXO A: Determinação do Perfil Graxo em Gorduras e Óleos Vegetais por Cromatografia Gasosa

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA O ENSAIO

- *Coluna* (SP-2340): Poli(biscianopropilsiloxano) (60 m x 0,25 mm, 0,20 μm)
- *Volume da alíquota injetada*: 1,0 μL
- *Gás de arraste*: Hélio com velocidade linear de 28,1 cm/s
- *Pressão*: 204,4 kPa
- *Temperatura do injetor*: 250 °C
- *Temperatura do detector*: 260 °C
- *Programação do forno*: 70 °C com taxa de aquecimento de 4°C/min até 230 °C. Manter por 10 minutos a 230 °C
- *Razão de divisão (Split)*: 1/50
- *Tempo de análise*: 55 minutos

HIDRÓLISE DE LIPÍDEOS

- Preparar 10 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 1 mol L⁻¹, pesando 0,66 g de KOH (pureza > 85 %) em béquer de 50 mL. Adicionar aproximadamente 8 mL etanol 95 %. Aquecer a solução para dissolução das pastilhas de KOH. Aguardar atingir a temperatura ambiente. Transferir a solução para balão volumétrico de 10 mL, aferir o volume com etanol e homogeneizar.
- Pesem em duplicata, a massa entre 10 mg a 15 mg da amostra de óleo ou gordura em *vial* de 1,5 mL.
- Adicionar 100 μL de solução alcoólica de KOH 1 mol L⁻¹ nos *vials* contendo a amostra e em um *vial* vazio para preparar o branco.
- Fechar os *vials*.
- Agitar por 10 segundos.
- Manter os *vials* em banho termostático com temperatura entre 65 °C a 70 °C por 20 minutos.
- Aguardar o resfriamento das amostras à temperatura ambiente.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

- Preparar 10 mL de solução de ácido clorídrico a 20 %, pipetando 5,4 mL de HCl concentrado (37 %) e transferindo para balão volumétrico de 10 mL. Completar o volume com água ultrapura e homogeneizar.
- Adicionar 400 μL de solução de HCl 20 % nos *vials* contendo a amostra e o branco.
- Adicionar um ponta de espátula de NaCl (aproximadamente 20 mg).

- Adicionar 600 µL de acetato de etila e tampar imediatamente o *vial* para evitar evaporação do acetato de etila.
- Agitar por 10 segundos.
- Deixar os *vials* em repouso por 5 minutos.
- Transferir 300 µL de fase orgânica (fase superior) para outros *vials* de 1,5 mL que estejam limpos e secos.
- Secar a fase orgânica sob fluxo de nitrogênio à temperatura ambiente.

ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

- Após a evaporação da fase orgânica, adicionar 100 µL de solução de BF₃ 14 % em metanol nos *vials* e tampá-los.
- Agitar por 10 segundos.
- Manter os *vials* em banho termostático com temperatura aproximada de 65 a 70 °C por 10 minutos.
- Aguardar o resfriamento da amostra.
- Adicionar 500 µL de metanol grau HPLC nos *vials*.
- Analisar as amostras e o branco no GC.

Documentos de Referência

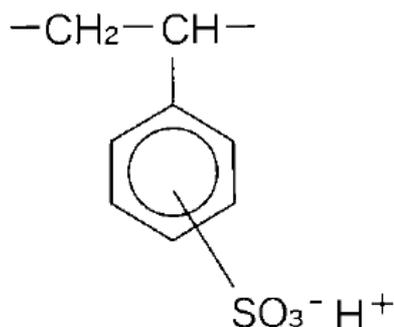
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físico para análises de alimentos**. 3. ed., V. 1, São Paulo, 1985. 533p.
- GUO H., HU, C., QIAN, J. (2011) **Determination of Underivatized Long Chain Fatty Acids Using HPLC with an Evaporative Light-Scattering Detector**. *J Am Oil Chem Soc* 89:183–187.
- W. W. Christie, **Gas Chromatography and Lipids**, 1989, Pergamon Press.
- **Manual do equipamento GC-2010** - marca SHIMADZU.

ANEXO B: Especificação técnica da resina Purolite CT275DR

A resina CT275DR é uma resina catalítica de troca catiônica, fortemente ácida, macroporosa, com ácido sulfônico como grupo funcional e substrato polimérico de poliestireno ligado a divinilbenzeno com ligações cruzadas. É fornecida seca, com menos de 3% de umidade, pronta para uso. A CT275DR possui poros grandes, facilitando o acesso aos sítios ativos de ácidos fortes. A Tabela A.1.1 descreve as principais características dessa resina, conforme informado pelo fornecedor (Purolite CT275DR):

Tabela B.1: Características físico-químicas típicas da Purolite CT275DR.

Característica	Unidade	Valor
Aparência	-	Partículas esféricas
Umidade	%	≤ 3
Forma iônica original	-	Hidrogênio
Capacidade de troca iônica	eq/kg (peso seco)	≥ 5,20
Tamanho médio típico	mm	0,65 a 0,90
Coefficiente de uniformidade	-	≤ 1,70
Massa específica	g/mL	1,20
Volume de poro	mL/g	0,4 a 0,6
Área superficial específica	m ² /g	20 a 40
Diâmetro médio dos poros	Å	400 a 700
Temperatura de operação	°C	≤ 145
pH limite	-	0 a 14
Superfície ácida	kJ/mol	60



Estrutura Química

ANEXO C: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de Macaúba + ácido oleico + solvente.

Tabela C.1: Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de Macaúba (1) + ácido oleico (2) + etanol (4) + água (5) a 25 °C (Rezende, J. R.: 2009).

$100 w_{5,2}$	<i>Composição Global</i>				<i>Fase Alcoólica</i>				<i>Fase Oleosa</i>			
	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>
0.00	49,50	0,50	50,00		6,17	0,54	93,35		83,08	0,34	15,16	
	48,76	1,46	49,78		6,63	1,74	91,73		82,39	1,16	16,45	
	49,76	2,42	47,70		7,52	2,80	89,68		80,72	2,07	17,17	
	49,76	3,38	46,86		8,38	3,98	87,63		79,16	2,78	18,05	
	48,28	5,06	46,66		10,26	6,12	83,62		75,35	4,32	20,32	
4.00	49,50	0,50	48,08	1,92	2,08	0,52	93,36	4,07	89,87	0,38	9,55	0,20
	48,76	1,46	47,87	1,91	2,33	1,62	91,87	4,18	88,39	1,33	10,01	0,27
	49,88	2,42	45,87	1,83	2,28	2,65	90,61	4,46	87,59	2,09	10,03	0,29
	49,76	3,38	45,06	1,80	2,71	3,81	88,95	4,53	85,30	3,11	11,22	0,37
	48,28	5,06	44,87	1,79	3,12	5,54	86,75	4,59	83,19	4,57	11,85	0,40
5.80	49,50	0,50	47,26	2,74	1,48	0,43	92,71	5,42	90,05	0,35	9,30	0,30
	48,76	1,46	47,05	2,73	1,49	1,61	91,41	5,49	88,77	1,34	9,55	0,33
	49,88	2,42	45,09	2,61	1,64	2,63	90,19	5,54	87,91	2,42	9,34	0,34
	49,76	3,38	44,29	2,57	1,82	3,80	88,76	5,62	86,55	3,23	9,83	0,39
	48,28	5,06	44,10	2,56	2,09	5,49	86,75	5,66	84,21	4,98	10,33	0,47

$w_{5,2}$: fração mássica de água no solvente alcoólico.

ANEXO D: Avaliação da ordem da reação de esterificação.

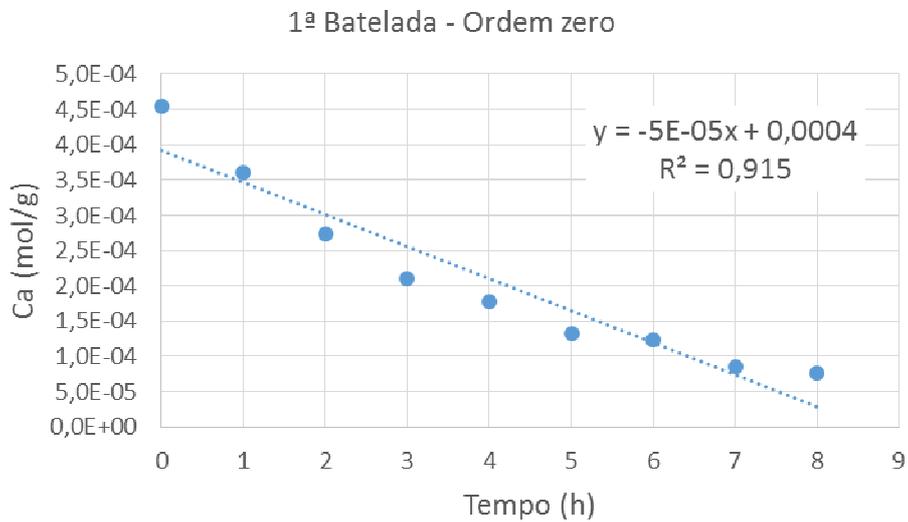


Figura D.1: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a primeira batelada.

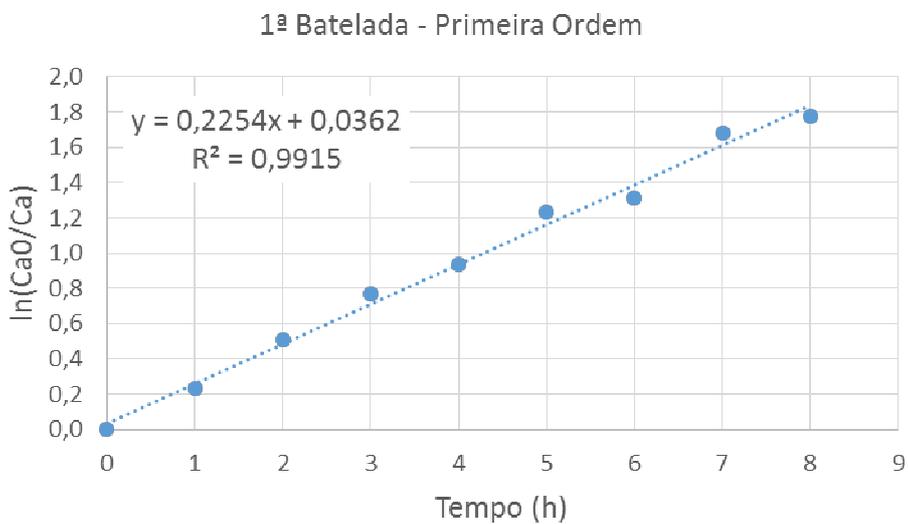


Figura D.2: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a primeira batelada.

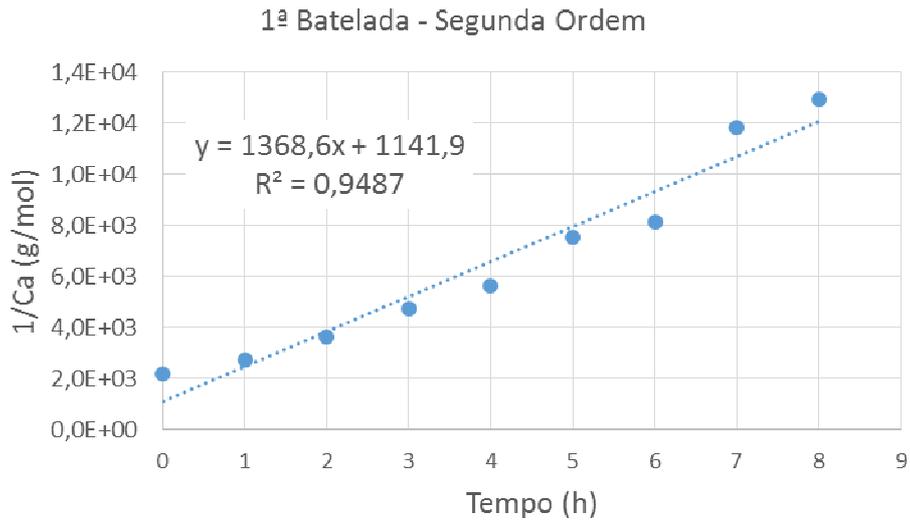


Figura D.3: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a primeira batelada.

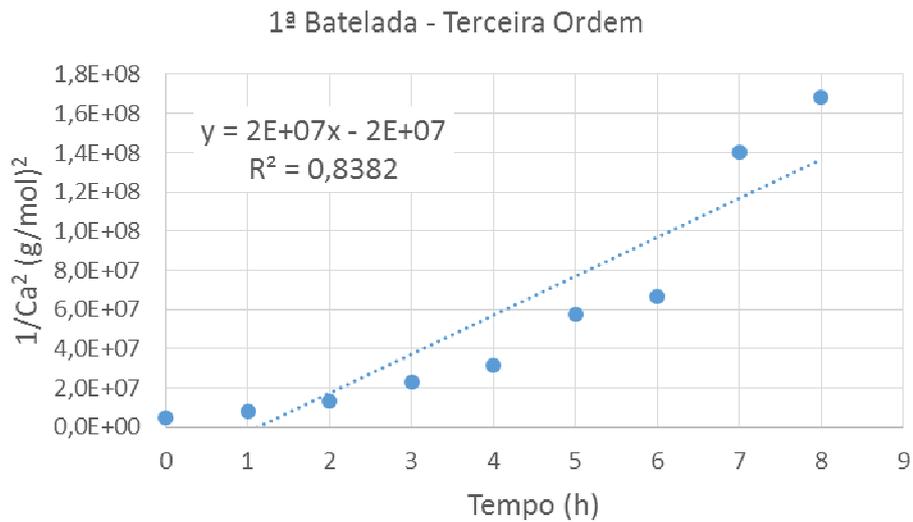


Figura D.4: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a primeira batelada.

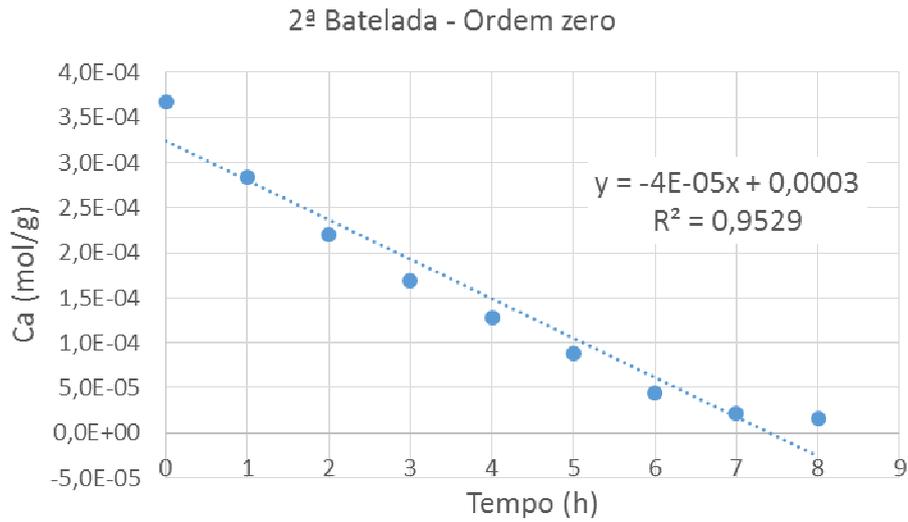


Figura D.5: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a segunda batelada.

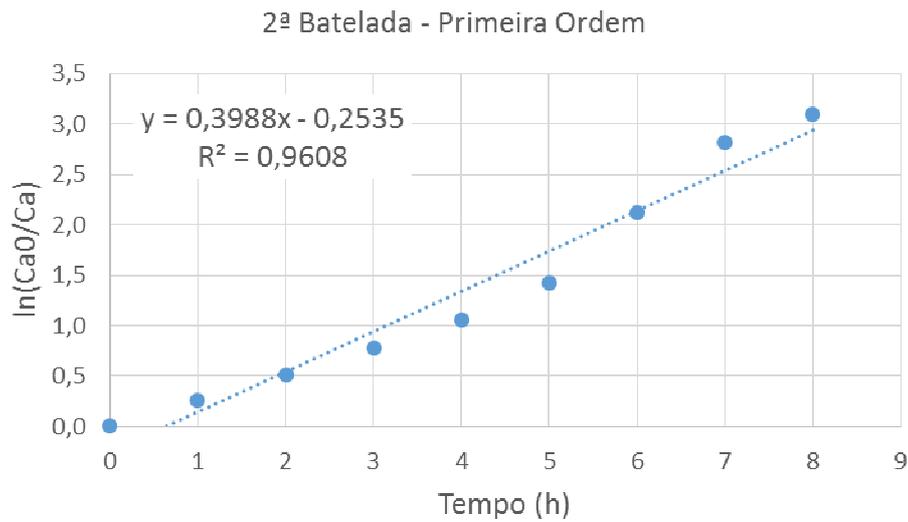


Figura D.6: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a segunda batelada.

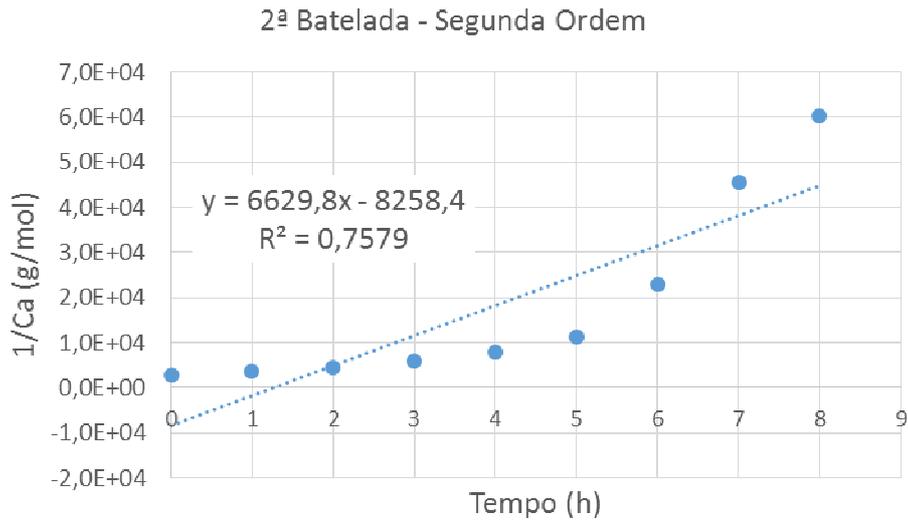


Figura D.7: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a segunda batelada.

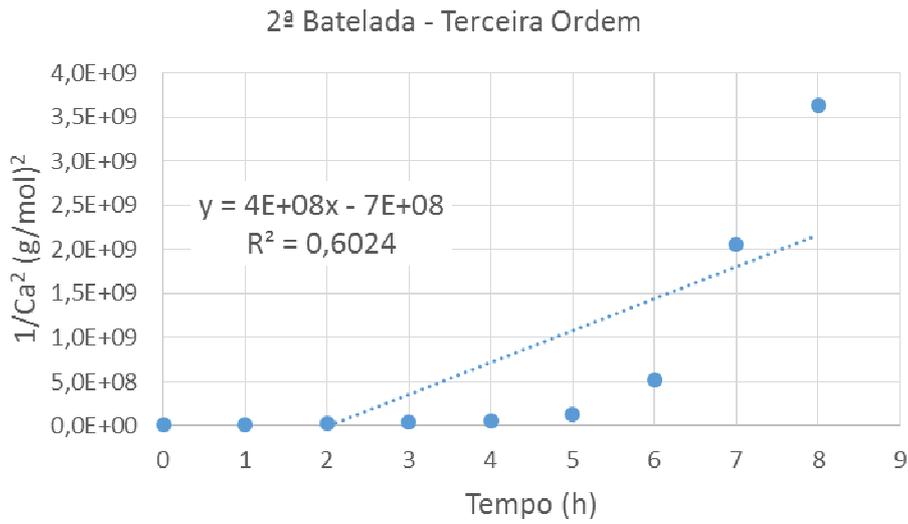


Figura D.8: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a segunda batelada.

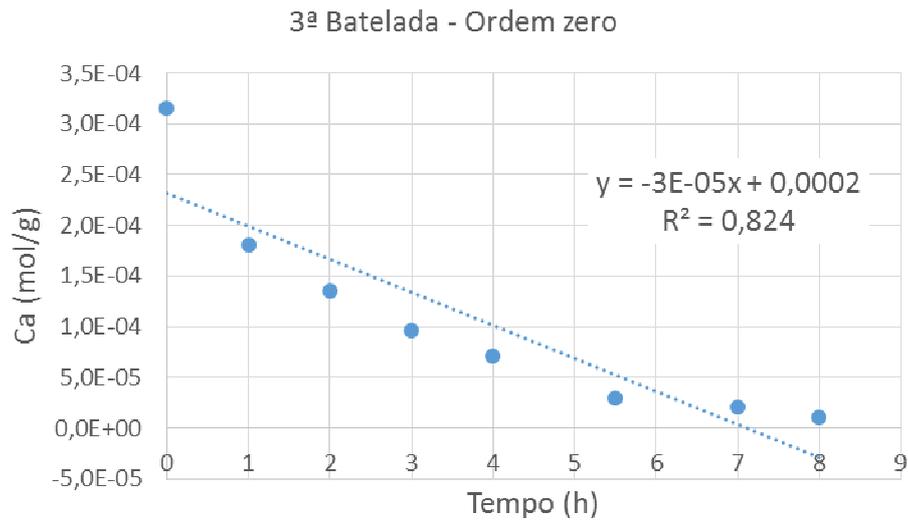


Figura D.9: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a terceira batelada.

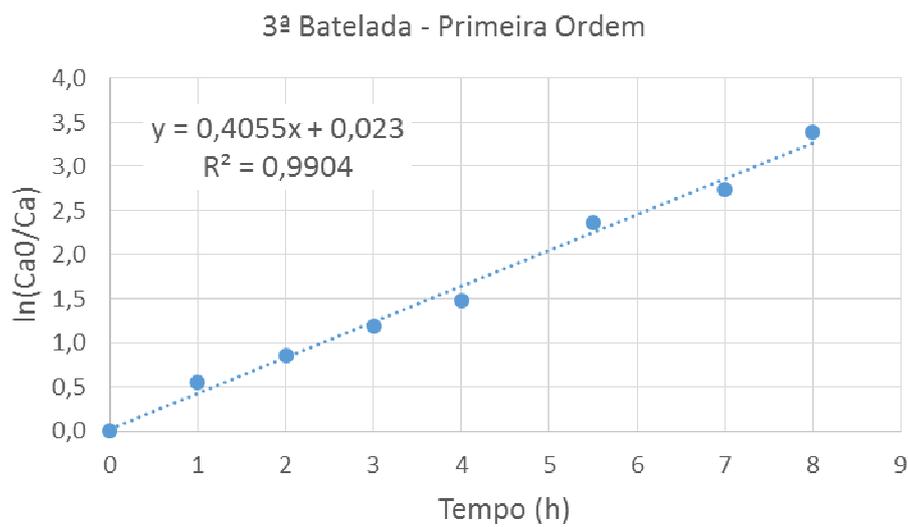


Figura D.10: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a terceira batelada.

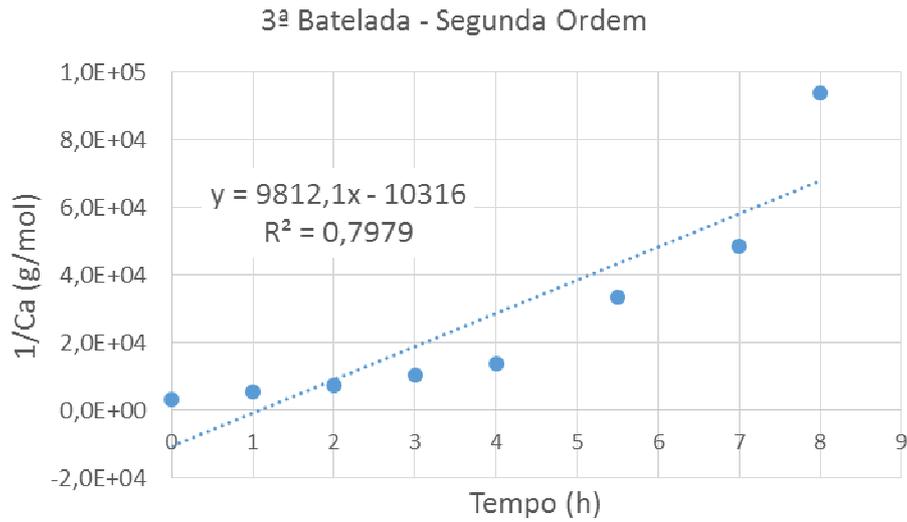


Figura D.11: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a terceira batelada.

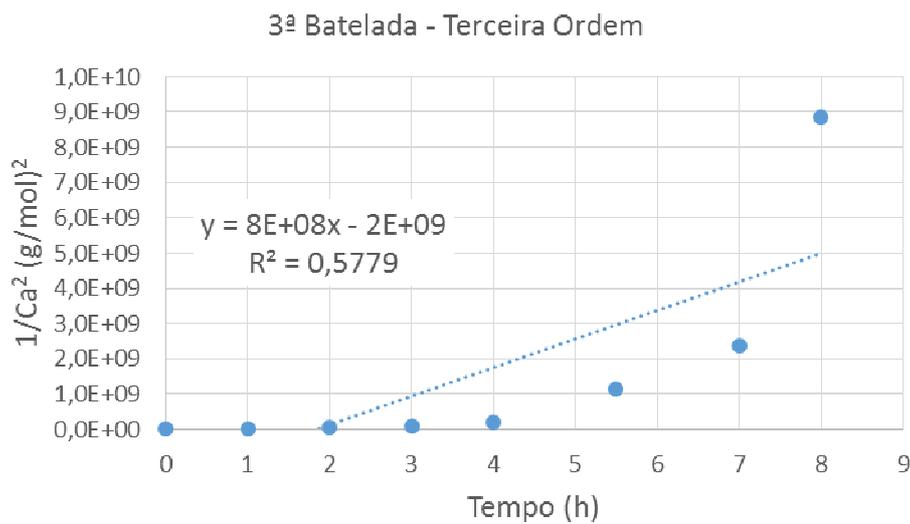


Figura D.12: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a terceira batelada.

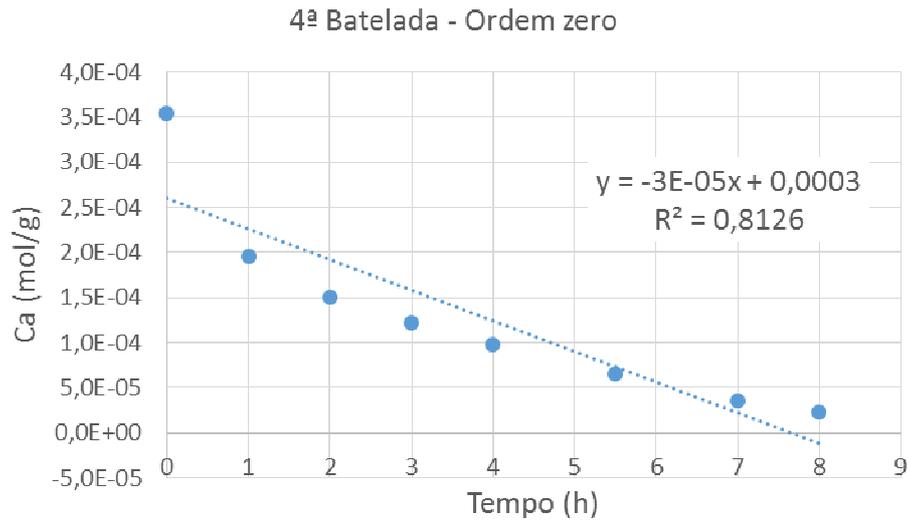


Figura D.13: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a quarta batelada.

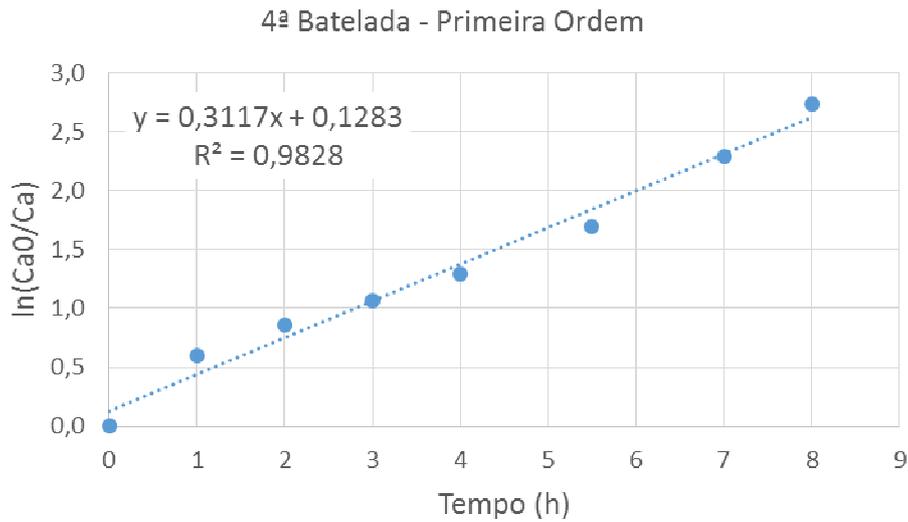


Figura D.14: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quarta batelada.

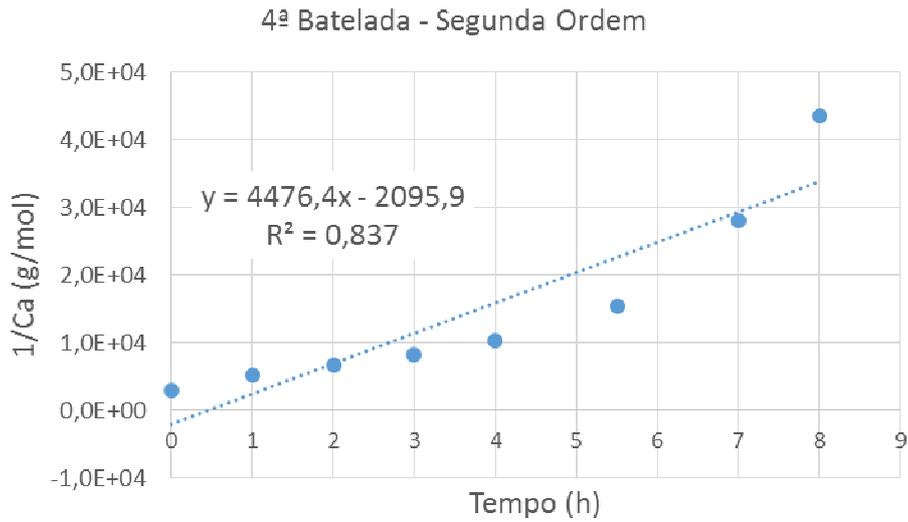


Figura D.15: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a quarta batelada.

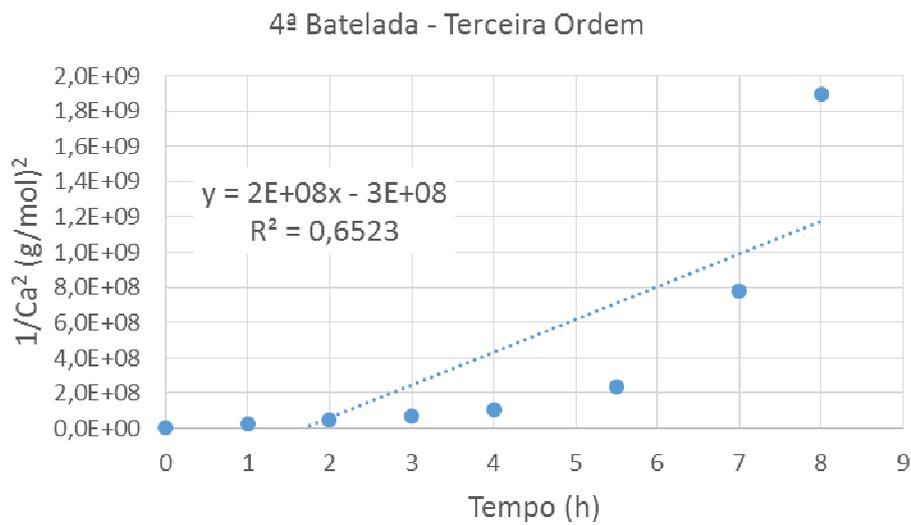


Figura D.16: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a quarta batelada.

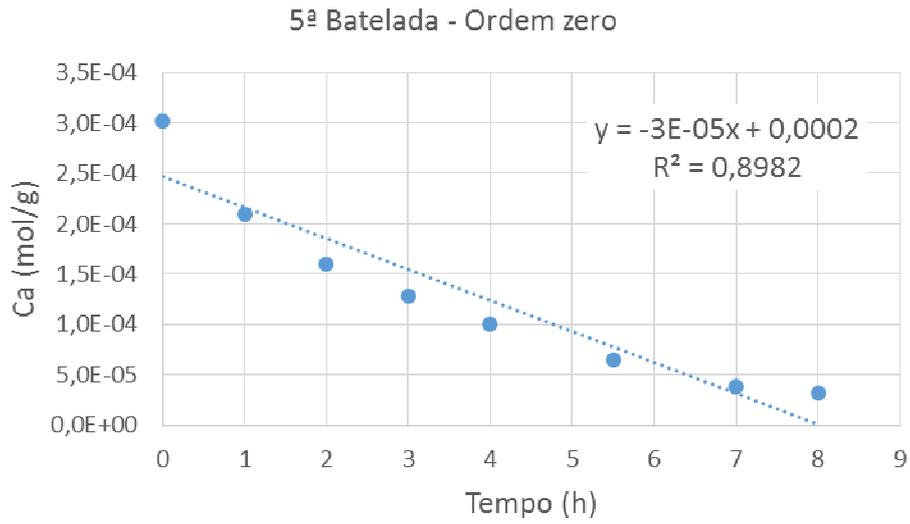


Figura D.17: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-zero ordem para a quinta batelada.

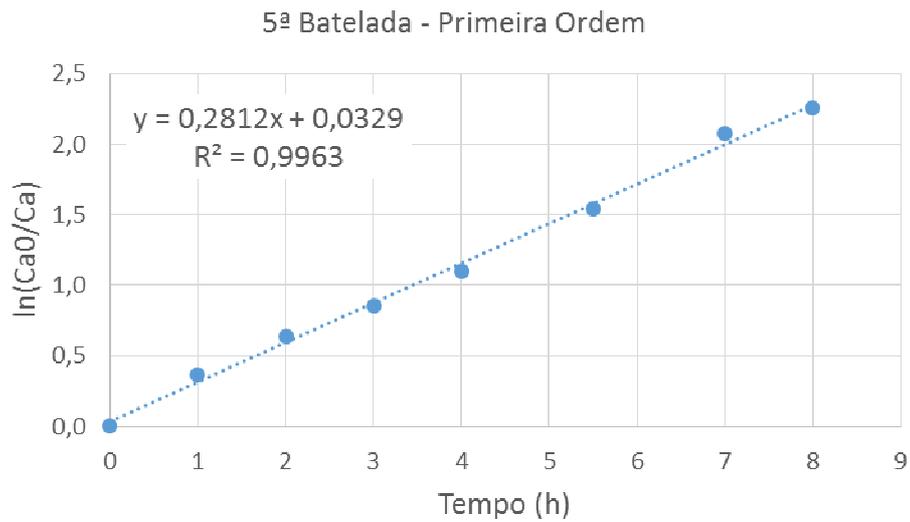


Figura D.18: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-primeira ordem para a quinta batelada.

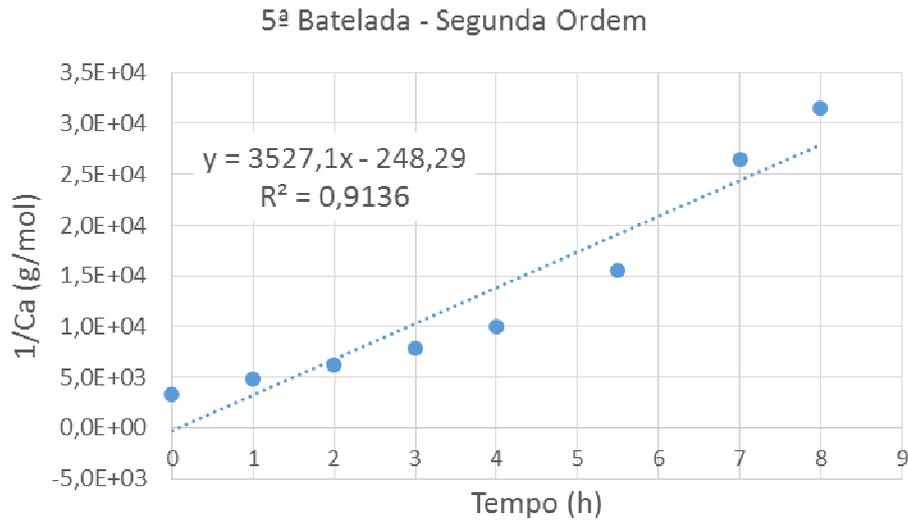


Figura D.19: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-segunda ordem para a quinta batelada.

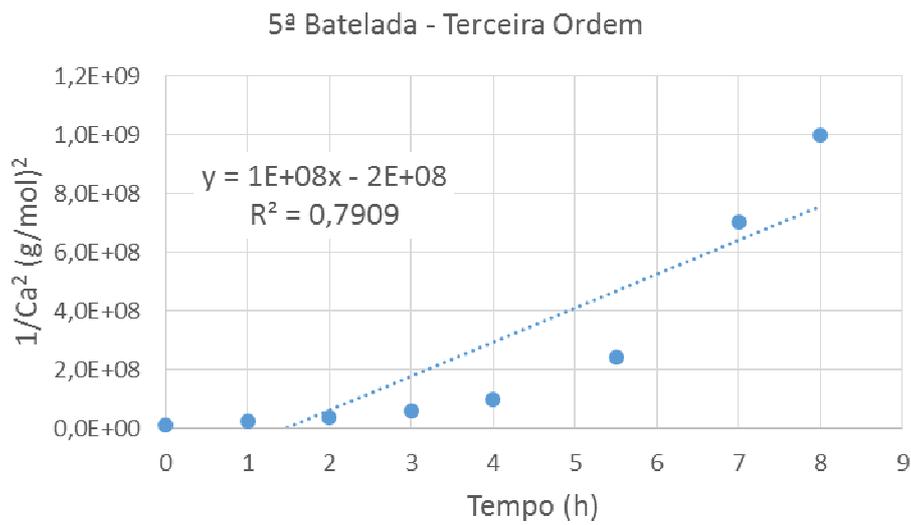


Figura D.20: Regressão linear considerando-se reação de pseudo-terceira ordem para a quinta batelada.

ANEXO E: Resultados das Análises de Determinação do Perfil Graxo das Amostras por Cromatografia Gasosa.

Tabela E.1: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da amostra primária de óleo de Macaúba com baixa acidez.

Grupos	Análise 1	Análise 2	Média
C14:0	0,04%	0,04%	0,04%
C16:0	16,14%	16,20%	16,17%
C16:1	1,92%	1,90%	1,91%
C17:0	0,05%	0,06%	0,05%
C17:1	0,07%	0,07%	0,07%
C18:0	2,79%	2,79%	2,79%
C18:1	66,80%	66,25%	66,52%
C18:2	10,56%	10,62%	10,59%
C20:0	0,13%	0,13%	0,13%
C18:3	0,86%	0,85%	0,85%
Outros	0,64%	1,10%	0,87%

Tabela E.2: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da amostra primária de óleo de Macaúba com acidez elevada.

Grupos	Análise 1	Análise 2	Média
C14:0	0,09%	0,09%	0,09%
C16:0	22,39%	22,47%	22,43%
C16:1	3,50%	3,45%	3,47%
C17:0	0,11%	0,07%	0,09%
C17:1	0,08%	0,08%	0,08%
C18:0	2,84%	2,87%	2,86%
C18:1	56,14%	56,74%	56,44%
C18:2	11,96%	11,80%	11,88%
C20:0	0,18%	0,20%	0,19%
C18:3	0,70%	0,69%	0,69%
Outros	2,01%	1,54%	1,78%

Tabela E.3: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata da corrente de extrato das etapas de extração líquido-líquido resultante do teste de bancada.

Grupos	Análise 1	Análise 2	Média
C14:0	0,04%	0,04%	0,06%
C16:0	17,12%	17,21%	19,39%
C16:1	2,22%	2,21%	2,53%
C17:0	0,05%	0,04%	0,08%
C17:1	0,07%	0,05%	0,07%
C18:0	2,89%	2,90%	2,72%
C18:1	65,61%	65,61%	61,47%
C18:2	10,63%	10,53%	11,03%
C20:0	0,16%	0,16%	0,15%
C18:3	0,80%	0,77%	0,84%
Outros	0,41%	0,48%	1,65%

Tabela E.4: Resultados da análise do perfil graxo em duplicata do produto final do teste de desacidificação de bancada.

Grupos	Análise 1	Análise 2	Média
C14:0	0,04%	0,06%	0,05%
C16:0	17,16%	19,43%	19,35%
C16:1	2,22%	2,51%	2,56%
C17:0	0,05%	0,06%	0,10%
C17:1	0,06%	0,06%	0,08%
C18:0	2,89%	2,75%	2,69%
C18:1	65,61%	62,08%	60,87%
C18:2	10,58%	10,91%	11,15%
C20:0	0,16%	0,16%	0,14%
C18:3	0,78%	0,84%	0,85%
Outros	0,44%	1,15%	2,16%