

Estudo comparativo dos processos de separação envolvidos no pré-tratamento de óleo de Palma Bruto (*Elaeis guineensis*, jacq)¹.

Haroldo Jorge da Silva Ribeiro², Douglas Alberto Rocha de Castro³, Marcelo Costa Santos³,
Nélio Teixeira Machado⁵

¹ Aceito para publicação no 1º Trimestre de 2015

² Mestre em Engenharia Química na Universidade Federal do Pará- UFPA,
harold_lr@hotmail.com

³ Doutorandos em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia na Universidade Federal do
Pará- UFPA, douglascastr87@hotmail.com, marceloenqui@bol.com.br

⁵ Professores Dr. Ing. da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará-
UFPA, machado@ufpa.br

Resumo

Neste trabalho investigou-se a influência dos processos de separação envolvidos no pré-tratamento do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq) sobre o rendimento e as propriedades relativas à qualidade do óleo em escala laboratorial, tais como: Decantação, Centrifugação, Lavagem e Desidratação. A partir dos resultados pode-se constatar que a neutralização, em geral foi satisfatória, pois gerou cerca de 10% de borra, ressaltando o experimento 1 (decantação) que gerou o maior percentual em massa de óleo neutro. As lavagens em 90 minutos e com 20% em água apresentaram os melhores desempenhos para a separação por decantação, enquanto que para o processo de centrifugação (experimento 3) a melhor separação e lavagem ocorreram a 40 e 50 °C respectivamente. O processo de desidratação proposto não promoveu a retirada da água presente no óleo neutralizado.

Palavras Chave: Neutralização, lavagem, desidratação.

COMPARATIVE STUDY OF SEPARATION PROCESSES INVOLVED IN CRUDE PALM OIL PRE (*Elaeis guineensis*, jacq).

Abstract

In this work we investigated the influence of the separation processes involved in the pre-treatment of the crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) on income and the properties relating to oil quality in laboratory scale, such as Decantation, Centrifugation, washing and dehydration. From the results it can be seen that the neutralization in General was satisfactory, because generated about 10% of sludge, highlighting the experiment 1 (decantation) that generated the highest percentage by weight of neutral oil. Washes at 90 minutes and with 20% water showed the best performance for the separation by decanting, where as for the centrifugation process (experiment 3) the better separation and washing occurred at 40 and 50° C respectively. The dehydration process proposed not promoted the removal of water present in the neutralized oil.

Keywords: Neutralization, washing, dehydration.

Introdução

A maior conscientização dos países na busca por combustíveis alternativos que minimizem a emissão de poluentes tem contribuído para que sejam desenvolvidos combustíveis a partir de biomassa renovável, fazendo com que a demanda por tecnologia nessa área cresça rapidamente (HAAS *et al.* 2001).

No âmbito das energias renováveis merece destaque o aumento significativo de biomassa para a produção e uso de biocombustíveis em diversos países. Dados publicados pela agência internacional de energia (IEA) indicam que a oferta de biocombustíveis no mundo triplicará até 2035, atingindo um valor equivalente a mais de 232,1 bilhões de litros por ano, sustentada por subsídios de 1,4 bilhões de dólares (GABAS *et al.* 2012).

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do diesel mineral. (FERRARI *et al.* 2005).

Contudo, apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos

óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas como a carbonização na câmara de injeção, resistência a ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do Carter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triacilglicerois, através das suas ligações duplas, que conduzem a formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e a alta viscosidade que é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transformados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

Para a obtenção do biodiesel, a preparação da matéria-prima é de grande importância, pois visa obter condições favoráveis para a efetivação da reação de transesterificação, a fim de se alcançar a máxima taxa de conversão. Em princípio, as matérias-primas devem ter o mínimo de acidez e umidade, sendo realizado um processo de neutralização, efetuando uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio seguido do processo de secagem (KNOTHE *et al.* 2006). A especificidade do tratamento vai depender da natureza e das condições de cada produto.

Neste contexto, propõe-se um estudo comparativo das operações de separação térmicas e físicas, tais como: decantação, centrifugação, desidratação e lavagem, envolvidas no processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, Jacq), a fim de se obter um biodiesel de alta qualidade com padrões especificados pela ANP.

Materiais e Métodos

Origem da matéria prima

Óleo de palma bruto utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela Companhia Refinadora da Amazônia-CRA S/A (Belém-Pará-Brasil), proveniente da AGROPALMA S/A (Mojú-Pará-Brasil).

Análises Físico-Químicas do Óleo de Palma Bruto

As análises físico-químicas do óleo de palma bruto foram realizadas conforme os métodos descritos na tabela 1.

Tabela 1: Metodologia da caracterização físico-química do óleo de palma bruto.

Propriedades	Métodos	
	ASTM D	AOCS
Acidez (mg NaOH/g óleo)	-	Cd 3d-63 (1999)
Ponto de fusão (°C)	-	Cc 1-25 (1999)
Umidade (%)	-	Ca 2e-84 (2001)
Índice de saponificação (mg KOH/g)	-	Cd 3-25 (2001)
Densidade (g/cm ³) a 40 °C	4052	-
Índice de refração a 40 °C (*)	-	-
Viscosidade (cSt) a 40 °C	446	-

(*) O índice de refração foi determinado segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz.

Processo de neutralização do óleo de palma bruto

O processo de pré-tratamento do óleo de palma de elevada acidez realizou-se através da neutralização deste óleo com uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH). Este procedimento foi realizado em escala de laboratório utilizando-se um reator de aço inoxidável encamisado com volume de 1500 ml, acoplado a um banho termostático (Quimis, Q214M2) e um agitador mecânico (Fisatom, Modelo: 713 D).

Procedimento experimental

A fim de investigar os processos de separação envolvidos no pré-tratamento do óleo de palma bruto, realizaram-se 03 (três) experimentos, utilizando-se em média 850 g de óleo de palma bruto por batelada. Inicialmente, transferiu-se a carga de óleo de palma bruto para o reator. Estabilizou-se a temperatura em 65 °C. Em seguida, adicionou-se, com auxílio de uma bureta, uma solução aquosa de NaOH a 15 % (m/m) com 10% em excesso, sob agitação a 600 rpm, por um período de 15 minutos. Em seguida, objetivando-se a quebra da emulsão formada, assim como inviabilizar a formação de reações indesejáveis como a saponificação, diminui-se a agitação para 90 rpm, onde a reação prosseguiu por mais 30 minutos. A separação das fases coexistentes (óleo e borra de neutralização) ocorreu de três formas distintas:

Experimento 1:

O produto reacional (óleo neutro/borra) referente a esse experimento, após o término da reação foi transferido para um funil de decantação de 2000 ml, em seguida introduzido em uma estufa térmica a 50 °C, permanecendo por um período de 120 minutos, onde se processou a separação das fases por decantação, sendo que a temperatura de decantação foi determinada conforme estudos realizados por castro (2013). Em seguida a massa do óleo neutro separada da borra foi subdividida em três cargas similares e submetidas a um processo de lavagem com água destilada a 50°C com 20% de água em relação à massa do óleo, onde se adicionou as cargas de água no seu respectivo funil de decantação e homogeneizou-se manualmente o sistema por um curto período de tempo para estabelecer o contato entre as fases, promovendo então a transferência de massa entre os componentes envolvidos. Nesta etapa variou-se o tempo de decantação da água de lavagem em 60, 90 e 120 minutos (CASTRO, 2013). Após cada processo de lavagem analisou-se o índice de alcalinidade da água de lavagem residual desse processo.

Experimento 2:

O produto reacional relativo a esse experimento, após o término da reação, foi quantificado e transferido para um funil de decantação de 2000 ml e em seguida introduziu-se em uma estufa térmica à 50 °C, permanecendo por um período de 120 minutos, onde se processou a separação das fases por decantação. Em seguida o óleo neutro separado da borra de neutralização foi subdividido em 3 (três) funis de decantação de 1000 ml com massas similares e submetidos ao processo de lavagem com água destilada a 50°C, onde se fixou o tempo de decantação da água em 90 minutos, sendo que a percentagem da quantidade da água utilizada variou em 10, 20 e 30% em relação a massa de óleo neutro de cada carga.

Experimento 3:

Neste procedimento o processo de separação utilizado foi a centrifugação, onde o produto resultante da neutralização (óleo+borra), também foi subdividido em 3 (três) cargas similares. Em seguida programou-se a centrífuga (marca: SIGMA; modelo: 6-15H) para operar com 2000 rpm durante 15 minutos e procedeu-se a separação por centrifugação sob as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Após a separação entre a borra de neutralização e o óleo foi realizado o processo de lavagem do óleo neutro, utilizando as mesmas condições operacionais usadas na separação óleo/borra. A percentagem de água utilizada no processo foi de 20% em

relação à massa do óleo. Essa etapa ocorreu sob as mesmas temperaturas de operação mencionadas anteriormente.

Índice de alcalinidade

Visando avaliar o comportamento dos parâmetros operacionais (tempo, temperatura, número de lavagens) dos experimentos realizados, relativos ao processo de lavagem do óleo neutralizado, procedeu-se a determinação do índice de alcalidade da água residual, que indicou a influência das variáveis citadas acima na remoção da borra remanescente do óleo neutralizado. O índice de alcalinidade que corresponde a quantidade de ácido (HCl) necessária para neutralizar certa quantidade de água de caráter básico, foi realizado segundo o método titulométrico, conforme equação 6.

$$\text{Índice de Alcalinidade} = \frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot 36,5 \cdot f_c}{m_A} \quad (1)$$

Onde:

V_A – volume de HCl usado na titulação da amostra, ml;

V_B – volume de HCl usado na titulação do branco, ml;

N – normalidade da solução de HCl;

m_A – massa de amostra (g);

f_c – fator de correção da solução de HCl;

36,5 – massa molar do HCl.

Processo de desidratação

Após a separação da borra de neutralização do óleo e a lavagem do mesmo, os experimentos foram submetidos a um processo de desidratação. Para este procedimento utilizou-se um evaporador rotativo com banho térmico e acoplado a um sistema de vácuo. A temperatura do banho foi fixada em 80 °C, assim como o tempo de operação de cada experimento, que foi de 60 minutos, sendo que a cada 15 minutos a pressão era reduzida em intervalos de 100 unidades, iniciando o processo com 480 mbar e finalizando a 80 mbar. Inicialmente, utilizando uma balança semi-analítica, pesou-se o óleo neutro em um balão de fundo redondo com peso conhecido, em seguida acoplou-se o balão no equipamento e procedeu-se a operação, por fim pesou-se novamente a massa de óleo e por diferença calculou-se a massa de água contida no mesmo.

Rendimento do processo de pré-tratamento

De forma a determinar a eficiência de processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto, assim como das etapas de separação envolvidas, determinou-se o rendimento, considerando todo o processo de pré-tratamento. O rendimento médio do processo foi expresso como a média dos rendimentos por batelada. O rendimento em óleo por batelada foi calculado a partir da Equação 2.

$$\eta_{PP} = \frac{m_S}{m_E} \times 100 \quad (2)$$

Onde: m_E é a massa de entrada no sistema, ou seja, a massa de óleo bruto usada na neutralização e m_S : é a massa de óleo neutralizado obtida.

Cálculo do rendimento dos processos de separação

O cálculo de rendimento em função de cada etapa de separação envolvida no pré-tratamento foi realizado tanto para os processos de decantação e centrifugação inerentes a separação do produto óleo/borra, como também para os processos de lavagens realizados para a separação da borra remanescente contida no óleo neutro. Os rendimentos foram determinados de acordo com as equações 3 e 4.

$$\eta_{PS} = \frac{m_{ONPS}}{m_{ONB}} \times 10 \quad (3)$$

Onde: m_{ONPS} é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos de separação, m_{ONB} é a massa de óleo de palma neutralizado + borra na entrada do processo de separação.

$$\eta_{PL} = \frac{m_{ONPL}}{m_{OBR}} \times 100 \quad (4)$$

Onde, m_{ONPL} é a massa de óleo de palma neutralizado de saída dos processos de lavagem, m_{OBR} é a massa de óleo de palma neutralizado + a massa da borra remanescente de entrada nos sistemas de lavagem.

Caracterização físico-química do óleo de palma neutralizado

As análises de índice de acidez e índice de saponificação foram realizadas, conforme os métodos AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1999) e AOCS Cd 3-25 respectivamente; o índice de refração foi determinado segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz, aplicável a óleos, gorduras e seus derivados; a viscosidade cinemática e a densidade do óleo de palma neutro foram determinadas, segundo as normas ASTM 446 e ASTM D4052 respectivamente.

Resultados e discussão

Caracterização do óleo de palma bruto

A partir das análises físico-químicas realizadas no óleo de palma bruto, constatou-se que a amostra de óleo de palma empregada no desenvolvimento desse trabalho atende aos requisitos básicos de uma matéria prima com potencial para a produção de biodiesel. Os resultados das análises físico-químicas do óleo de palma bruto utilizado nos ensaios experimentais são mostrados na tabela 2. Estas análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 2: Caracterização do óleo de palma bruto.

Propriedades	Resultados
Acidez (mg NaOH/g óleo)	6,69 ± 0,14
Ponto de fusão (°C)	36,3 ± 0,1
Umidade (%)	0,34 ± 0,01
Índice de saponificação (mg KOH/g)	208,84 ± 1,07
Densidade (g/cm ³) a 40 °C	0,8894 ± 0,0076
Índice de refração a 40 °C	1,467 ± 0,009
Viscosidade (cSt) a 40 °C	42,65 ± 1,18

Processo de neutralização

Na neutralização do óleo de palma bruto, a metodologia experimental mostrou-se válida para a amostra de óleo processada, onde todos os ensaios transcorreram de forma satisfatória, uma vez que a reação de neutralização reduziu consideravelmente a acidez do óleo, tornando-o apto ao processo de transesterificação.

Processo de Separação da Borra de Neutralização

Separação borra de neutralização por decantação (experimentos 1 e 2)

A partir dos produtos gerados na reação de neutralização em consonância com as massas quantificadas, tanto do óleo neutralizado como da borra de neutralização apresentados na tabela 3, comprovam a eficiência da neutralização sob o ponto de vista mássico, uma vez que a massa de borra quantificada após o processo de decantação a 50°C foi de 84,02 g, cerca de 9,9% da massa de entrada de óleo bruto no experimento 1 e 92,16 g de borra , em torno de 10,77% da massa inicial de óleo bruto no experimento 2.

Tabela 3: Dados obtidos após do processo de decantação a 50 °C.

Processo de Decantação	Experimento 1		Experimento 2	
	massa (g)	porcentagem em massa (%)	massa (g)	porcentagem em massa (%)
Óleo Neutralizado	752,15	86,38	755,22	88,3
Borra + óleo	118,41	9,9	130,48	10,77
Perdas em massa de óleo	34,39	4,57	38,06	5

Com relação as perdas de óleo neutro vale ressaltar, conforme relatam Gauto e Rosa (2011), que na neutralização de óleos com NaOH verificam-se perdas regulares de óleo pela saponificação e também devido a oclusão de óleo neutro na borra formada, fato esse observado após a retirada da borra de neutralização do funil de decantação, pois cerca de 4,57% (experimento 1) e 5% (experimento 2) em massa de óleo foram perdidos no processo.

Processo de lavagem do óleo neutro (experimentos 1)

A tabela 4 apresenta os dados operacionais de entrada e os resultados de saída em cada extração para os processo de lavagem a 50°C, onde se estudou os tempos de decantação da água residual em tempos de 60, 90 e 120 minutos, consta também os resultados dos índices de alcalinidade obtidos.

Tabela 4: Processo de lavagem a 60, 90 e 120 minutos.

Tempo de Decantação		Lavagens				
		1	2	3	4	5
60 minutos (243,62 g de óleo)	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	48,72	48,82	48,69	48,81	48,75
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	42,64	49,62	49,5	49,15	48,84
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,3864	0,138	0,0232	0,0159	0,0078
90 minutos (243,96 g de óleo)	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	48,77	48,95	48,83	48,76	48,73
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	43,83	50,51	49,02	48,96	49,33
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,4458	0,174	0,0392	0,0159	0
120 minutos (240,06 g de óleo)	$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	48,08	47,92	48,03	48,11	48,16
	$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	44,4	49,08	48,21	48,61	47,64
	I.A. (mgHCl/gH ₂ O)	0,476	0,172	0,0477	0,024	0

Para as massas de óleo neutro submetidas a lavagem com tempos de decantação da água de 90 e 120 minutos, cinco lavagens foram necessárias para finalizar a separação da borra remanescente do óleo neutro, sendo que dentre os intervalos de tempo analisados, o tempo de 90 minutos mostrou-se ótimo para a lavagem à 50 °C, uma vez que, o índice de alcalinidade apresentou-se nulo e a variação mássica do extratante mostrou-se insignificante, quando comparado ao tempo de 120 minutos. No procedimento onde se utilizou o tempo de decantação de 60 minutos, percebeu-se que seria necessário a realização de uma sexta ou até mesmo de uma sétima lavagem, em virtude da água residual ainda apresentar um caráter alcalino, comprovando assim, que quanto menor for esse tempo de decantação menor será o poder de extração do processo de separação.

Processo de lavagem do óleo neutro (experimento 2)

Os dados descritos na tabela 5, indicam que, de uma forma geral, o experimento 2 transcorreu de maneira satisfatória, quando analisado do ponto de vista mássico, enfatizando o ensaio onde se utilizou 30% de água, visto que as três primeiras lavagens se comportaram de forma contrária ao objetivo deste procedimento. Este fato pode ser atribuído a formação de emulsão, uma provável consequência da quantidade de água utilizada, explicando assim a redução na quantidade da água de saída das lavagens citadas acima e desta forma dificultando o processo de extração da borra remanescente presente no óleo neutro.

Quanto ao número de lavagens necessários para a remoção da borra do óleo neutro quando relacionados ao índice de alcalinidade, constatou-se que para os ensaios realizados com 20% e 30% de água foram necessárias 8 (oito) lavagens. Considerando o processo de lavagem onde se utilizou 10% de água, seria necessário uma nona ou até mesmo uma décima lavagem para anular o índice de alcalinidade, o que inviabilizaria a lavagem aquosa a 10%. Vale ressaltar que o ensaio a 20% apresentou-se satisfatório quanto ao desempenho de extração da borra em relação a lavagem a 30%.

Tabela 5: Processo de lavagem a 50 °C com 10, 20 e 30% de água.

H ₂ O utilizada no processo (%)		LAVAGENS							
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a
10% 250,51 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O (g)	25,05	28,13	25,08	25,06	25,20	25,04	25,11	25,05
	m _{saída} H ₂ O (g)	30,64	24,34	25,21	24,05	26,08	25,73	25,54	25,25
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,4364	0,3296	0,2387	0,2224	0,1282	0,039	0,0131	0,0132
20% 250,42 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O (g)	50,15	50,1	50,18	50,06	50,18	50,11	50,13	50,39
	m _{saída} H ₂ O (g)	50,31	50,15	51,37	50,4	50,24	49,72	50,33	50,52
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,3764	0,1733	0,1301	0,126	0,0399	0,0134	0,0067	0
30% 246,23 g de óleo	m _{entrada} H ₂ O (g)	73,9	73,91	73,95	73,89	73,82	73,91	73,89	73,07
	m _{saída} H ₂ O (g)	71,83	71,49	71,49	77,4	71,38	71,24	76,16	73,58
	I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,2792	0,2664	0,187	0,082	0,0468	0,0281	0,0088	0

Tabela 6: Caracterização físico-química dos óleos obtidos após os processos de lavagem (experimentos 1 e 2).

Análises	Lavagem (Experimento 1)			Lavagem (experimento 2)		
	60 min.	90 min.	120 min.	10% H ₂ O	20% H ₂ O	30% H ₂ O
Índice de Acidez (mg de NaOH/g de óleo)	0,3364 ± 0,018	0,297 ±0,009	0,3158 ±0,0117	0,8514 ±0,0027	0,4359 ±0,0120	0,5742 ±0,0065
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	176,76 ±1,01	191,24 ±0,91	188,34 ±0,93	184,28 ±0,09	179,94 ±1,02	182,26 ±0,07
Índice de Refração	1,459 ±0,007	1,457 ±0,004	1,460 ±0,019	1,458 ±0,006	1,459 ±0,005	1,459 ±0,013
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	36,15 ±0,73	33,23 ±0,23	33,67 ±0,56	38,82 ±0,12	37,21 ±0,09	40,98 ±0,99
Densidade (g/cm ³)	0,8875 ±0,0089	0,8874 ±0,0065	0,8874 ±0,0127	0,8868 ±0,0045	0,8853 ±0,0021	0,8863 ±0,0032

Nota-se na tabela 6 que a metodologia experimental utilizada no pré-tratamento do óleo em ambos os experimentos influenciou diretamente nos resultados das análises do óleo neutro, pois melhorou significativamente a qualidade do óleo utilizado.

Separação da borra de neutralização por centrifugação (experimento 3).

A tabela 7 apresenta os resultados das quantidades mássicas obtidas após o processo de separação por centrifugação. Os ensaios foram conduzidos variando-se a temperatura de processo em 40, 50 e 60 °C, onde se investigou a influência dessa variável na separação dos componentes gerados, bem como na qualidade do óleo neutralizado.

Tabela 7: Dados obtidos após o processo de separação por centrifugação.

Temperatura de Processo	Experimento 3					
	óleo neutro		borra		perdas	
	massa (g)	massa (%)	massa (g)	massa (%)	massa (g)	massa (%)
40 °C	235,55	79,86	54,3	18,41	5,12	1,74
50 °C	242,13	82,52	44,71	15,24	6,58	2,24
60 °C	233,85	82,36	40,71	14,34	9,38	3,3
Total	711,53	83,19	118,64	13,87	21,08	2,46

Podemos comprovar a partir dos resultados mostrados na tabela 7 que o processo utilizado para neutralizar esta carga de óleo de palma foi eficiente, sob o ponto de vista mássico, pois o percentual de óleo neutro obtido, em torno de 83%, remete a ocorrência de uma conversão favorável à reação de neutralização. No que diz respeito as perdas em massa de óleo, percebe-se que foram menores que na separação por decantação, cerca de 2,46% em óleo, comprovando que este processo, quando analisado sob o ponto de vista mássico mostra melhor eficiência para separar misturas multicomponentes, quando comparado a decantação. Com relação as temperaturas de processo, centrifugação a 40 °C apresentou o melhor desempenho, uma vez que separou uma maior quantidade de borra gerando menos perda em óleo em relação aos ensaios de 50 e 60 °C.

Processo de lavagem do óleo neutro (experimento 3)

A fim de se remover traços de borra remanescente, ainda observados após a separação por centrifugação, a massa de óleo em questão (experimento 3) foi submetida ao processo de lavagem, que se realizou também por centrifugação (tabela 8).

Tabela 8: Processo de lavagem por centrifugação.

Dados Operacionais Lavagem	Óleo centrifugado a 40°C	Óleo centrifugado a 50°C	Óleo centrifugado a 60°C
1º Lavagem			
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,113	48,77	46,77
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,932	48,83	41,37
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,279	0,021	0,0121
2º Lavagem			
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,12	48,14	46,46
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	44,53	48,4	45,74
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0,03	0	0
3º Lavagem			
$m_{\text{entrada}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	47,12		
$m_{\text{saída}} \text{H}_2\text{O}$ (g)	48,42		
I.A. (mg HCl/ g H ₂ O)	0		

Analisando a tabela 8 observa-se que nos três ensaios foram necessárias não mais que três lavagens para a remoção da borra remanescente, fato este comprovado a partir do índice de alcalinidade da água residual de lavagem nulo, sendo destacados os ensaios a 50 e 60°C, onde apenas uma lavagem foi suficiente. Contudo para efeitos de comparação, nota-se que o ensaio a 50 °C se sobressai em relação aos demais, uma vez que a 40 °C foram necessárias duas lavagens e em relação a 60 °C não se observou nenhum problema relacionado ao agente extratante, que apesar de neutralizar o produto lavado em uma lavagem, percebeu-se a ocorrência de emulsão, tendo como consequência uma diminuição na quantidade de água na saída do processo de lavagem, assim como perdas em massa de óleo.

Caracterização físico-química do óleo neutro (experimento 3).

Conforme os dados expressos na tabela 9 constata-se que a metodologia experimental utilizada no pré-tratamento do óleo inerente ao experimento 3 influenciou diretamente nos

resultados das análises do óleo neutro, pois melhorou significativamente a qualidade do óleo bruto utilizado, com destaque para o índice de acidez e a viscosidade cinemática, os quais são parâmetros de fundamental importância na qualificação desta matéria prima.

Tabela 9: Caracterização do óleo neutro submetido ao processo de centrifugação.

Características	Óleo centrifugado e lavado a 40°C	Óleo centrifugado e lavado a 50°C	Óleo centrifugado e lavado a 60°C
Índice de Acidez (mg de NaOH/g d'óleo)	0,4532 ± 0,11	0,2958 ± 0,04	0,5726 ± 0,08
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de amostra)	198,22 ± 1,01	193,13 ± 0,91	192,75 ± 1,05
Índice de Refração	1,460 ± 0,011	1,458 ± 0,007	1,460 ± 0,009
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	41,45 ± 1,01	39,03 ± 0,72	39,35 ± 0,80
Densidade (g/cm ³)	0,8821 ± 0,0011	0,8815 ± 0,0056	0,8816 ± 0,012

Com relação a variação da temperatura de operação, pode-se verificar que a mesma exerceu pouca influência sobre as propriedades físico-químicas analisadas, pois apresentam pequenas variações entre seus valores em cada temperatura. Contudo, avaliando-se o parâmetro índice de acidez em função de cada temperatura investigada, constata-se que a separação a 50 °C obteve-se o menor índice, assim considera-se 50°C a temperatura ótima para a separação (óleo/borra) e lavagem por centrifugação. Vale ressaltar que os ensaios de 40 e 60 °C apresentaram valores para o índice acidez próximos ao limite estabelecidos pela ANP para o uso dessa matéria prima na produção de biodiesel via catálise homogênea básica, o que revela a eficácia dos procedimentos experimentais executados.

Processos de desidratação

A fim de remover uma possível quantidade de água remanescente no óleo neutro, os três experimentos foram submetidos a um processo de desidratação. Em princípio o procedimento adotado, embora em condições extremas de operação (100 °C/ 80 mbar) não

obteve-se êxito, uma vez que não quantificou nenhuma massa de água, fato este atribuído a uma provável ineficácia do equipamento utilizado na desidratação. Diante dessa situação, o processo de desidratação das amostras de óleo neutralizado e lavado foi executado em uma estufa térmica a 100°C.

Comparação entre processos de separação investigados no pré-tratamento do óleo bruto

Os resultados obtidos após os processos de separação envolvidos serão confrontados afim de se otimizar o processo de pré-tratamento do óleo. Logo optou-se por fazer essa comparação baseada nos rendimentos obtidos após cada processo de separação utilizado e na qualidade do óleo obtido, levando-se em conta a influência das variáveis operacionais envolvidas. Para os cálculos de rendimento foram utilizadas as equações 2, 3 e 4 para os processos de decantação e centrifugação, processo global de pré-tratamento e processo de lavagem respectivamente.

Tabela 10: Rendimentos dos processos envolvidos no pré-tratamento do óleo neutro.

Experimentos	η_{PS} (%)	η_{PL} (%)	$\eta_{\text{processo Global}}$ (%)
EXP. 1	85,9	98,4	84,6
EXP. 2	88,3	95,1	83,9
EXP. 3	83,2	90,3	75,1
Média (\bar{x})	85,8	94,6	81,2

Conforme os resultados expostos na tabela 10 e as análises físico-químicas realizadas no óleo refinado, constata-se que os procedimentos experimentais utilizados no processo de pré-tratamento do óleo de palma bruto podem ser considerados eficientes, pois a maioria do experimentos investigados atingiu em média percentuais acima de 80%, assim como houve uma melhora significativa nos parâmetros de qualidade das amostras de óleo utilizadas em cada experimento. Dentro deste contexto se destaca o experimento 1, onde se obteve 84,6% em massa de óleo neutro, assim como também se observou os melhores índices de acidez e viscosidade quando comparados aos outros experimentos investigados. Em contra partida nota-se que o rendimento global do experimento 3, apresentou o menor percentual em óleo neutralizado (75%), fato este atribuído tanto ao grande percentual de borra gerada na reação de neutralização como também as perdas durante o processo.

Conclusão

os resultados dos procedimentos experimentais executados permitiram concluir que no pré-tratamento do óleo de palma bruto, a separação da borra de neutralização obteve o melhor desempenho quando realizada por decantação a 50 °C, embora também tenha sido comprovada a viabilidade da separação através do processo de centrifugação, que devido a maiores perdas em massa de óleo, o torna menos eficiente. Com relação ao processo de lavagem do óleo neutro também foi possível concluir que o mesmo exerceu influência direta no rendimento e na qualidade do óleo pré-tratado, onde a lavagem do óleo neutro via decantação com 20 % (m./m.) em água, durante 90 minutos, sob 50 °C, foi mais eficiente dentre as condições investigadas. No entanto a lavagem do óleo neutro via centrifugação seria uma alternativa viável, caso fosse avaliada sob o ponto de vista econômico, pois haveria uma economia significativa em relação a água utilizada no processo.

O processo de desidratação proposto não promoveu a retirada da água presente no óleo neutralizado, sendo o mesmo executado em uma estufa térmica a 100°C.

Referências

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

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official method – AOCS, Cd 3-63 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 1999.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official method – AOCS, Cc 1-25 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official method - AOCS Ca 2e-84 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official method – AOCS, Cd 3-25 and Tentative, 3^a ed., Chicago, 2001.

ASTM D 446. *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

ASTM D 4052. *Standard test method for Density, Relative Density and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996.

CASTRO, D. A. R. Estudo das Variáveis Operacionais dos Processos de Separação na Produção de Biodiesel, a partir de óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*, jacq) em escala de laboratório. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFPA. Belém, 2013.

FERRARI, R. A.; REGITANO-D´ARCE, M. A. B.; RIBEIRO, F. L. F. Biodiesel de Óleo de *Raphanus sativus* L. Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. UFAL/MG. 2005, p. 739-742.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. Reologia na Indústria de Biocombustíveis. 1ª Ed. INDI, Lavras, 2012.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T.L.; MCCORMICK, R.L.Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock a High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy Fuels* 2001, 15 (5),1207.

KNOTHE, G.; K.R. STEIDLEY. *Fuel* 84 (2005) 1059

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KHRAL, J.; RAMOS, L.P. MANUAL DE BIODIESEL. São Paulo. Edgar Blucher, 2006.