

## **VI-106 - AVALIAÇÃO DO VOLUME DE ÁGUA E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE LAVAGEM DE BIODIESEL**

**Magno José Alves<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Ambiental pelo Centro Universitário de Formiga UNIFOR-MG. Mestrando em Engenharia Química na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU.

**Suellen Barbara Mendonça**

Discente de graduação em Engenharia Química na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU.

**Vicelma Luiz Cardoso**

Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU.

**Miria Hespagnol Miranda Reis**

Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Av. João Naves de Ávila, 2121 – Santa Mônica - Uberlândia – MG - CEP: 38400-902, Brasil – Tel: (37) 9945-6522 – email: magno.caxote@gmail.com

### **RESUMO**

No processo de produção do biodiesel, a etapa de lavagem com água é uma das etapas que requerem maior preocupação, fato este devido às grandes quantidades de água limpa utilizada, o que resulta em grandes quantidades de efluente a se tratado posteriormente. Aqui propomos avaliar a quantidade de água necessária para a lavagem de biodiesel, bem como a temperatura do processo de lavagem. Para determinar as condições experimentais que minimizem a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel foi proposto um Planejamento Composto Central (PCC) tendo como variáveis o volume de água por volume de biodiesel e a temperatura do processo de lavagem. A resposta foi dada pelo pH da água de lavagem, visto que a retirada do excesso de base é comprovada pela neutralidade do pH desta água. Os resultados demonstraram que com o aumento da temperatura, mantendo o volume constante, não ocorreu uma redução sensível nos valores de pH. Todavia, comparando os experimentos pode-se concluir que o aumento do volume de água acarretou em uma redução no valor do pH. Pode-se concluir, ainda, que os melhores resultados foram encontrados nos pontos centrais, visto que os menores valores de pH encontrados indicam a retirada de todo o excesso de base da reação. O modelo obtido demonstrou que o aumento no volume de água, acarreta numa redução do valor de pH da água de lavagem. Este trabalho demonstrou que dentre as variáveis estudadas o volume de água tem maior influência do que a temperatura no pH da água utilizada no processo de purificação do biodiesel.

**PALAVRAS-CHAVE:** Purificação, Biocombustíveis, Efluente.

### **INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia é uma premissa importante devido a diversos fatores como a diminuição da dependência do petróleo e dos impactos ambientais. Dentre estas “energias limpas”, o biodiesel vem ganhando papel de destaque nas últimas décadas.

O uso direto de óleos vegetais em motores a diesel apresentou desvantagens devido à alta viscosidade destes óleos, ocasionando problemas de ignição e injeção no motor, portanto, tem-se a necessidade de diminuir a viscosidade para que seja possível a utilização deste como combustível. A conversão de óleos em ésteres alifáticos reduz a sua viscosidade a um valor próximo ao do diesel (DORADO,2004)

O biodiesel é comumente obtido pela transesterificação de óleos vegetais. Os produtos da reação (biodiesel e glicerina) devem ser separados ao final do processo. Esta separação é realizada por decantação. Contudo, o biodiesel obtido após a etapa de decantação deve ainda ser purificado de maneira a atender a legislação vigente. Para sua utilização em máquinas de ignição de combustão por compressão, o biodiesel deve estar livre de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerol, água e catalisador.

Através da lei 11.097/2005, o biodiesel passa a ser inserido na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório. Esta lei institui a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP como órgão regulador de todo o biodiesel comercializado no Brasil, a qual na Resolução 04/2010 define que o biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5 % em volume (BRASIL, 2010).

A etapa de purificação do biodiesel é comumente realizada por sucessivas lavagens com água limpa. Karaosmanoglu et al. (1996) propõem a lavagem do biodiesel com água quente à 50°C em cinco etapas subsequentes. Todavia, a lavagem do biodiesel consome expressivas quantidades de água e ainda gera um passivo ambiental que deve ser tratado antes da sua disposição final.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a quantidade de água necessária para a lavagem de biodiesel, bem como a temperatura do processo. Para determinar as condições experimentais que minimizem a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel foi proposto um Planejamento Composto Central (PCC) tendo como variáveis o volume de água por volume de biodiesel e a temperatura do processo. A resposta foi dada pelo pH da água de lavagem, visto que a retirada do excesso de base é comprovada pela neutralidade do pH (GRANCEIRO, 2009).

## MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel utilizado no experimento foi obtido pela reação de transesterificação de óleo de soja refinado com álcool metílico na razão molar de 1:4, utilizando KOH como catalisador, à temperatura de aproximadamente 60°C no período de 1 hora de acordo com metodologia adaptada de Zagonel et al. (2003).

A reação se deu em um reator de batelada de 2L, sob refluxo e agitação mecânica. Após a reação, o produto foi levado a um rotaevaporador sob vácuo de 350 mmHg e a uma temperatura aproximada de 90°C por um período de 30 min, para retirada do metanol e água presentes (SALEH et al., 2010). Em seguida, o produto foi adicionado a um funil de separação com intuito de separação das fases (ésteres metílicos e glicerina) por um período de 12 horas (DIB, 2010).

A etapa seguinte consistiu na purificação da fase éster. Esta purificação foi realizada por lavagem com água. Para determinar as condições experimentais que minimizem a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel, foi proposto um Planejamento Composto Central (PCC) com duas variáveis e três réplicas no ponto central e  $\alpha$  de ortogonalidade igual a 1,14744, totalizando 11 experimentos. Este planejamento foi realizado com o objetivo de analisar a influência conjunta da temperatura e do volume de água por volume biodiesel no processo de lavagem de biodiesel (RODRIGUES & LEMMA, 2009).

Os valores codificados e reais das variáveis do planejamento ( $x_1$  = Temperatura e  $x_2$  = Volume de água) estão apresentados na Tabela 1. Os intervalos das variáveis foram escolhidos baseados em teste preliminares e a resposta foi dada pelo pH da água de lavagem. Os resultados também foram ajustados a um modelo. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software Statistica 7.0.

**Tabela 1: Matriz do PCC para verificação da influência da temperatura e do volume de água no processo de purificação do biodiesel.**

Valores codificados		Valores reais	
Temperatura	Volume água	Temperatura	Volume água
(x <sub>1</sub> )	(x <sub>2</sub> )	(°C)	(mL)
-1	-1	30	20
-1	1	30	80
1	-1	70	20
1	1	70	80
-1,14744	0	27	50
1,14744	0	73	50
0	-1,14744	50	15
0	1,14744	50	85
0	0	50	50
0	0	50	50
0	0	50	50

Para o processo de purificação um volume de 100 mL do biodiesel foi adicionado a um funil de separação, sendo adicionado posteriormente o volume de água destilada na temperatura correspondente de acordo com a Tabela 1 (matriz do PCC). Em todos os 11 experimentos foram realizadas 3 lavagens de acordo com testes preliminares e conforme sugerido por He et al. (2006).

Depois de adicionado o volume de água corresponde, o funil foi levemente agitado e colocado novamente em repouso até a separação nítida das fases. Ocorrida a separação o pH da fase inferior foi medido e este procedimento foi repetido três vezes em cada experimento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais da influência conjunta da temperatura e do volume de água por volume de biodiesel estão apresentados na Tabela 2. A lavagem do biodiesel foi realizada por três vezes sucessivas e os valores de pH reportados na Tabela 2 referem-se ao valor do pH da última água de lavagem. Vale ressaltar que o valor do pH da água destilada utilizada nestas lavagens é de 5,3.

**Tabela 2: Influência da temperatura e do volume de água no pH da água de lavagem**

Experimento	Temperatura	Volume água	pH
	(°C)	(mL)	
1	30	20	9,6
2	30	80	6,9
3	70	20	10,8
4	70	80	6,8
5	27	50	7,5
6	73	50	7,6
7	50	15	9,8
8	50	85	7,4
9	50	50	6,4
10	50	50	6,0
11	50	50	6,6

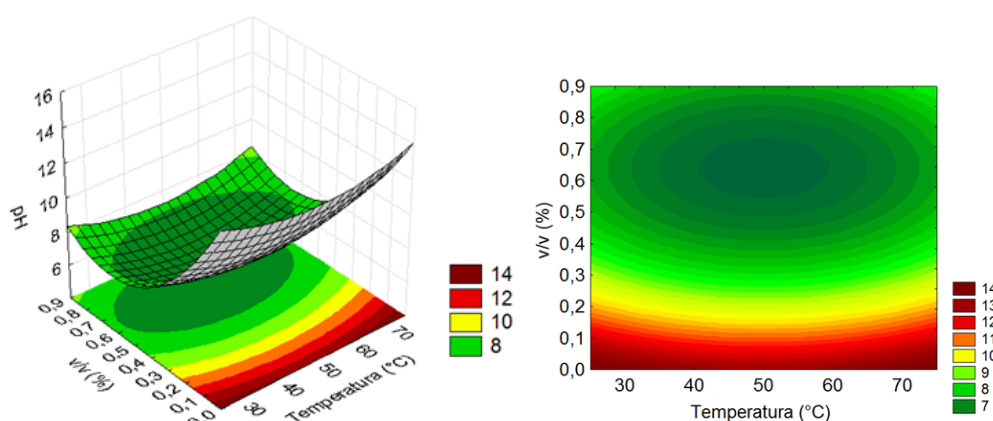
Analisando os resultados da Tabela 2, e comparando os experimentos 1 com 3, 2 com 4 e os experimentos 5 com 6 pode-se notar que com um aumento na temperatura, mantendo o volume constante não ocorreu uma redução sensível no valores de pH, todavia, comparando os experimentos 1 com 2, 3 com 4 e 7 com 8 pode-se concluir que o aumento no volume de água acarretou em uma redução no valor do pH. Pode-se concluir ainda que os melhores resultados foram encontrados nos pontos centrais (experimentos 9,10 e 11), visto que os menores valores de pH encontrados indicam a retirada de todo o excesso de base da reação.

Através do software Statistica 7.0 obteve-se a equação 1, com a variável significativa ( $x_2$  = Volume de água) para redução do pH (A) e com um coeficiente de correlação de ( $R^2$ ) 0,93 a um nível de significância de 5%, o que indica um ajuste adequado dos dados experimentais.

$$A = 6,4228 - 1,42438x_2 + 0,72041x_1^2 + 1,51031x_2^2 \quad \text{equação 1}$$

De acordo com o modelo pode-se concluir que o aumento no volume de água, acarreta numa redução do valor de pH da água de lavagem. Isto pode ser confirmado pelo fato do sinal negativo do coeficiente que acompanha a variável ( $x_2$ ) o que provoca uma redução na resposta (A). Este fato corrobora com a análise dos dados da Tabela 2.

Como o modelo mostrou-se apropriado foi possível construir uma superfície de resposta, conforme apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Superfície de resposta da influência do volume de água da temperatura na redução da água de lavagem**

Analisando a superfície de resposta e a curva de contorno nota-se que existe um ponto de mínimo. A faixa onde a resposta é mínima se encontra localizada entre 43 e 55 °C para temperatura ( $x_1$ ) e 60 e 70 mL para o volume de água ( $x_2$ ).

Com o auxílio do software Maple 13, encontrou-se a condição de minimização para o pH em temperatura de 49,6°C e volume de água 64 mL, nesta condição o pH determinado pelo modelo foi de 6,08. Este valor foi validado experimentalmente na condição otimizada pelo Maple e obteve-se o valor de pH de 6,1 ( $\pm 1$ ), o que levou a conclusão de que modelo encontrado representa bem os dados experimentais obtidos. Este resultado se encontra bem próximo dos resultados obtidos no ponto central. Este fato já era esperado porque a condição central encontra-se dentro da região de otimização encontradas na curva de contorno e na superfície de resposta.

A faixa de ótima temperatura encontrada neste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por Karaosmanoglu et al. (1996) e He et al. (2006), os quais indicaram uma temperatura ideal de 50°C para a lavagem de biodiesel com água destilada. Todavia, ambos os autores utilizaram em suas metodologias um volume de água destilada 1:1, volume superior ao encontrado neste trabalho.

## CONCLUSÕES

O estudo da melhor condição de lavagem de biodiesel com água destilada demonstrou que dentre as variáveis estudadas o volume de água tem maior influência do que a temperatura no pH da água de lavagem. Utilizando a superfície de resposta foi possível realizar uma análise conjunta das variáveis e determinar o ponto de minimização que foi de um volume de água de 64 mL e temperatura de 49,6°C.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, a Capes e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIB, F.H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. Ilha Solteira, SP, 2010. Dissertação (mestrado), departamento Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista – UNESP.
2. BRASIL. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 04, de 02 de fevereiro de 2010. Altera Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. DOU 22/02/2010.
3. DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F.J.; MITTELBAACH, M.. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production. Energy & Fuels, v.18, n. 1, p.77-83. 2004
4. GRANCEIRO, R. V. T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. João Pessoa, PB, 2009. Dissertação (mestrado), Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB.
5. HE, H.Y.; GUO, X.; ZHU, S.L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. JAOCS, v. 83, p. 457 – 460, 2006.
6. KARAOSMANOĞLU, F.; BARISÜCÜOĞLU, K.; TUNTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. Energy & Fuels, v. 10, p. 890 – 895, 1996
7. RODRIGUES, M.I.; LEMMA, A.F. Planejamento de experimentos & otimização de processos. 2 ed. Campinas: Carita, 2009, 358 p.
8. SALEH, J.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification. Energy & Fuels, v. 24, p. 6179-6186, 2010.
9. ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. Ciência e Engenharia, v. 12, n.1, p. 35-42, 2003.