



UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E
MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS
GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Michelle Garcia Gomes

Purificação de Biodiesel Utilizando Adsorventes Naturais

Uberlândia

2015

Michelle Garcia Gomes

Purificação de Biodiesel Utilizando Adsorventes Naturais

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis UFVJM / UFU,
Universidade Federal de Uberlândia, em
cumprimento às exigências para obtenção do título
de mestre em Biocombustíveis.**

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia – MG

Fevereiro – 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

G633p Gomes, Michelle Garcia, 1977-
2015 Purificação de biodiesel utilizando adsorventes naturais /
Michelle Garcia Gomes. - 2015.
103 f. : il.

Orientador: Daniel Pasquini.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós Graduação em
Biocombustíveis UFVJM/UFU.
Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Biodiesel - Purificação -
Teses. I. Pasquini, Daniel. II. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós Graduação em
Biocombustíveis UFVJM/UFU. III. Título.

CDU: 662.756



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 01/PPBIO.

DATA: 06/02/2015

DISCENTE: Michelle Garcia Gomes

MATRÍCULA: 11312PGB002

TÍTULO DO TRABALHO: Purificação de Biodiesel utilizando adsorventes naturais.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e Coprodutos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Purificação de Biodiesel utilizando adsorventes naturais.

Às nove horas do dia seis de fevereiro do ano dois mil e quinze, no Auditório 50E, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luís Carlos de Moraes, do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação da UFTM, Reinaldo Ruggiero e Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

O mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 21 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Dr. Luís Carlos de Moraes
UFTM

Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero
IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

Dedico minha dissertação à minha Vó Laura (Vó Dú) (In Memoriam) e meu amigo
Alexandre (In Memoriam). Ambos permanecem sempre no meu coração!

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade de viver, aprender e crescer; aos meus pais, pelo amor, educação, incentivos e exemplos de vida; às minhas irmãs, pelo amor, incentivos, companheirismo e paciência e aos amigos e parentes pelo incentivo constante.

Meu agradecimento ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela oportunidade de desenvolver este projeto em seu grupo de pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e principalmente pela amizade ao longo destes anos.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Microscopia da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (Francielle); ao Laboratório de Saneamento (Aline) da Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia; ao Laboratório de eletroanalítica (Rafael, André e Prof. Rodrigo Muñoz); ao Laboratório de Analise Ambiental (Prof. Douglas e Maíra).

Aos amigos da pós de biocombustíveis e da química, em especial Alexandra, Fernando e Ana Paula, pelo convívio, paciência, boa vontade e todo apoio que me foi concedido.

Gostaria de agradecer o Coordenador do Programa da Pós Graduação Dr. Reinaldo e Dr. Alexandre; assim como aos docentes do IQUFU e do Programa de Pós-Graduação em biocombustíveis, que ao longo do período de graduação e pós-graduação tanto contribuíram para a minha formação.

Ao IQUFU e Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, pelo uso de sua estrutura.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro e CAPES pela bolsa.

As bancas examinadoras pelas sugestões valiosas para o desenvolvimento deste trabalho.

E agradeço a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

Aqui fica minha sincera gratidão!

“Aquilo que está escrito no coração não necessita de agendas por que a gente não esquece. O que a memória ama fica eterno.”

(Rubem Alves)

“Dados sem teoria são vazios, teoria sem dados é cega.”

(Albert Einstein)

Resumo

No presente trabalho, foi estudado a purificação de biodiesel com adsorventes naturais à frio. O biodiesel utilizado neste estudo foi obtido realizando o processo de transesterificação com óleo de girassol com metanol na presença de NaOH como catalisador. Depois da decantação da glicerina, o biodiesel foi aquecido a 100 °C para evaporação do metanol residual. O biodiesel passou por processo de purificação. Compararam-se os resultados obtidos em relação ao biodiesel sem lavar, biodiesel purificado com água, com o biodiesel purificado com amidos de batata, de milho, de mandioca, de arroz, celulose e Select 450®. Na primeira etapa, o biodiesel foi purificado nas seguintes proporções (m/v) de 1%, 2%, 5%, e 10%, por agitação de 10 minutos. Na segunda etapa, variou-se o tempo de purificação, nos tempos de 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min em relação a massa/ volume fixo de 5 %. Na determinação por eletroforese capilar das amostras do biodiesel lavado com água, biodiesel purificado com amidos de batata (5%), de milho (10%), de mandioca (1%) e de arroz (1%), obteve-se concentrações de K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ abaixo dos estabelecidos na RANP 07/08 e ASTM D 6751 e EN 14214, exceto para amido de arroz nos casos de K⁺ e Na⁺, que excederam os valores de 5 mg/kg. Na etapa 1 e 2, em comparação às especificações da RANP 14/2012, em todas as amostras, apresentaram resultados de índice de acidez dentro das normas. Em relação ao teste de alcalinidade combinada, obtiveram bons resultados em ambas as etapas, porém na etapa 1, os melhores foram os amidos de batata (5% e 10%), de milho (10%) e de mandioca (1% e 2%), e na etapa 2, os melhores foram Select 450®, os amidos de batata, de mandioca. As purificações apresentaram o mesmo efeito na remoção da glicerina livre, removendo praticamente toda a glicerina, como nos casos do uso do amido de batata (5%), amido de mandioca (1% e 2%), amido de arroz (1% e 5%) e celulose (10%), na etapa 1 e Select 450® (em todos os tempos, exceto 10 min), amidos de mandioca (em todos, exceto no tempo de 5 min) e celulose (em todos, exceto nos tempos de 1 e 10 min), na etapa 2. A turbidez e aspecto foram satisfatórios, onde a aplicação dos amidos de batata (5% e 10%) e de mandioca (1% e 2%), e Select 450® (1%, 5% e 10%) – etapa 1, e dos amidos de batata (10 e 15 min), de mandioca (15 min), de arroz (2,5 min) e Select 450® (todos os tempos) – etapa 2, mostraram mais eficientes. Na etapa 2, no teor de água, os valores não se mantiveram dentro da faixa permitida pela ANP, porém houve uma diminuição

em relação ao biodiesel não purificado e ao biodiesel purificado via úmida. Sabendo-se que o Select 450® é um produto comercial, pode-se concluir que o uso de adsorventes naturais possuem a vantagem da redução drástica de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto e tornando-os eficientes na purificação de biodiesel. O uso de adsorventes naturais para purificação do biodiesel à frio também é uma alternativa viável para prevenção de geração de produtos de degradação do biodiesel que geralmente são produzidos em processos convencionais que são realizados à altas temperaturas.

Palavras-chave: Biodiesel. Purificação. Via seca. Adsorventes naturais.

Abstract

In the present work was to study the biodiesel purification with the natural cold adsorbents. The biodiesel used in this study was obtained by performing the transesterification process with sunflower oil with methanol in the presence of NaOH as catalyst. After decantation of glycerin, biodiesel was heated at 100° C for evaporation of the residual methanol. The biodiesel passed through the purification process. It compared the results obtained regarding the biodiesel without washing, purified biodiesel with water, purified biodiesel with potato starches, corn, cassava, rice, cellulose and Select 450®. In the first stage, the biodiesel was purified in the following proportions (w / v) of 1%, 2%, 5% and 10%, by stirring 10 minutes. In the second step was varied the time of purification, on day 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min and 15 min in relation to weight / volume fixed at 5%. In the determination by capillary electrophoresis samples of biodiesel washed with water, purified biodiesel with potato (5%), corn (10%), cassava (1%) and rice (1%) starches was got-concentrations K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ below established at RANP 07/08, ASTM D 6751 and EN 14214, except for rice starch in cases of K⁺ and Na⁺, which exceeded the value of 5 mg / kg. In step 1 and 2, compared with the specifications of RANP 14/2012, in all the samples showed acid value results in the proper manner. In relation to a combined alkalinity test, good results were obtained in both steps, but in step 1, the better the potato (5% to 10%), corn (10%) and cassava (1% and 2 %) starches, and in step 2, were the best Select 450®, potato and cassava starches. The purification yield the same effect on the removal of free glycerin, removing substantially all glycerin, as in the case of potato starch used (5%), cassava starch (1% to 2%), rice starch (1% and 5%) and cellulose (10%) in step 1 and Select 450® (at all times, except 10 min), cassava starch (in all but the time 5min) and cellulose (in all but the time 1 and 10 min) in step 2. The point and turbidity were satisfactory, where the application of potato starch (5% and 10%) and cassava starch (1% and 2%) and Select 450® (1%, 5% and 10%) - step 1, and potato (10 and 15 min), cassava (15 min), rice (2,5 min) starches and Select 450® (at all times) - step 2 showed more efficient. In step 2, the water content, the values did not remain within the allowed range by ANP, but there was a decrease compared to the crude biodiesel and biodiesel purified wet. Knowing that the Select 450® is a commercial product, it can be concluded that the use of natural adsorbents possess the advantage of drastic reduction in

wastewater, making the process eco-friendly and making them efficient for biodiesel purification. The use of cold natural adsorbents for the purification of biodiesel is also a viable alternative for preventing generation biodiesel degradation products are generally produced in conventional processes which are performed at high temperatures.

Keyword: Biodiesel. Purifications dry washing. Natural adsorbents.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.a.	Ao ano
AA	Biodiesel purificado com amido de arroz
AB	Biodiesel purificado com amido de batata
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a.C.	Antes de Cristo
AK	Biodiesel purificado com amido de mandioca
AM	Biodiesel purificado com amido de milho
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	Sociedade Americana de Oleoquímica (<i>do inglês “American Oil Chemists Society”</i>)
ASTM	Associação de Métodos e Técnicas Padrões (<i>do inglês “Association of Standard Techniques and Methods”</i>)
Bio	Biodiesel Puro sem processo de purificação
CE	Eletroforese capilar
CEC	Eletrocromatografia capilar
CEL	Biodiesel purificado com celulose de eucalipto
CGE	Eletroforese capilar em gel
CIEF	Focalização isoelétrica capilar
CITP	Isotacoforese capilar
CZE	Eletroforese capilar de zona
DIN	Instituto Alemão para Normatização (<i>do alemão “Deutsches Institut für Normung”</i>)
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EN	Norma Européia (<i>do inglês “European Norm”</i>)
EU - 27	União Europeia – 27 Estados - Membros (<i>do inglês “European Union – 27 Member States”</i>)
Ia	Índice de Acidez
Gl	Glicerina Livre
MEKC	Cromatografia eletrocinética micelar

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma brasileira
ppm	Parte por milhão
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
RMP	Rotação por minuto
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SEL	Biodiesel purificado com Select 450®
W	Biodiesel lavado com água e seco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de formação de triglicerídeo	8
Figura 2 - Gráfico da produção e consumo mundial de óleo de girassol	12
Figura 3 - Esquema básico da fabricação de biodiesel	17
Figura 4 - Reação de transesterificação de triglicerídeos	18
Figura 5 - Mecanismo de transesterificação catalisada por base de óleos vegetais	19
Figura 6 - Representação gráfica de adsorção em poros do material sólido	29
Figura 7 - Representação esquemática do grânulo de amido	32
Figura 8 - Representação esquemática das estruturas de (A) amilose e (B) amilopectina	33
Figura 9 - Estrutura da Celulose	37
Figura 10 - (a) Transesterificação – início do processo de separação de fases; (b) Separação do biodiesel e a glicerina – fase final; (c) Lavagem do Biodiesel com Água	38
Figura 11 - Equipamento de Eletroforese Capilar.....	44
Figura 12 - Turbidímetro portátil, modelo 2100P, marca HACH	48
Figura 13 - Karl Fischer, 831 KFCoulometer, Metrohm	49
Figura 14 - Imagens de MEV de Amido de Batata: ampliação de 500x e 1.500x	50
Figura 15 - Imagens de MEV de Amido de Milho: ampliação de 500 x e de 1.500x ...	51
Figura 16 - Imagens de MEV de Amido de Mandioca: ampliação de 500 x e de 1.500x	51
Figura 17 - Imagens de MEV de Amido de Arroz: ampliação de 500 x e de 1.500x ...	51
Figura 18 - Imagens de MEV de Select 450 ®: ampliação de 500 x e de 1.500x	52
Figura 19 - Imagens de MEV de Celulose de Eucalipto: ampliação de 300 x e de 1.400x	52
Figura 20 - (a) Biodiesel sem Lavar; (b) Biodiesel lavado com água; (c) Biodiesel purificado com amido de batata - 5% (m/v); (d) Biodiesel purificado com amido de milho - 10% (m/v)	54
Figura 21 - Gráfico do Índice de Acidez na primeira etapa (limite máximo: 0,50 mg KOH/g)	58
Figura 22 - Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação ao índice de acidez na segunda etapa	60

Figura 23 - Gráfico da alcalinidade combinada na primeira etapa (ppm Na/g amostra)	62
.....
Figura 24 - Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação à alcalinidade combinada na segunda etapa	64
Figura 25 – Gráfico da glicerina Livre na primeira etapa (limite máximo 0,02 %)	66
.....
Figura 26 – Gráfico desempenho dos adsorventes em relação à glicerina livre na segunda etapa	68
Figura 27 - Gráfico de turbidez (NTU) na primeira etapa	70
Figura 28 – Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação à turbidez na segunda etapa	72
Figura 29 – Gráfico de porcentagens de remoção de água média para os adsorventes estudados	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras	9
Tabela 2 - Composição de ácidos Graxos de alguns óleos vegetais (%)	10
Tabela 3 - Composição Química do óleo de Girassol	12
Tabela 4 - Diferenças entre a adsorção química e física	27
Tabela 5 - Características de amidos de diversas fontes vegetais	32
Tabela 6 - Relação de amilose em diversas fontes de amidos	35
Tabela 7 - Tamanho e forma de alguns grânulos de amido	53
Tabela 8 - Media dos Diâmetros das Amostras	53
Tabela 9 - Valores de cátions metálicos em amostras de Biodiesel	55
Tabela 10 - Resultados experimentais do índice de acidez de Biodieseis antes e após as purificações estudadas - Primeira Etapa	57
Tabela 11 - Resultados experimentais de índice de acidez do Biodiesel – Segunda Etapa	59
Tabela 12 - Resultados experimentais da alcalinidade Combinada - Primeira etapa	61
Tabela 13 - Resultados experimentais de alcalinidade combinada – Segunda etapa	63
Tabela 14 - Resultados experimentais da Glicerina livre de Biodieseis – Primeira etapa	65
Tabela 15 - Resultados experimentais de glicerina livre de Biodieseis – Segunda etapa	67
Tabela 16 - Resultados experimentais da turbidez de Biodieseis- Primeira etapa	69
Tabela 17 - Resultados experimentais de turbidez de Biodieseis – Segunda etapa	71
Tabela 18 - Resultados experimentais de teor de água do Biodiesel na segunda etapa	73
Tabela 19 - Teste de anova com duplo fator sem repetição para concentração e tipo de material (AB, AM, AK, AA, Cel e Sel.) com $F_{tabelado} = 3,2874$ para concentração, $F_{tabelado} = 2,9013$ para tipo de material, ambos com 95% de confiança	75
Tabela 20 - Teste de anova com duplo fator sem repetição para os materiais AB, AM, AK, AA, Cel e Sel. com $F_{tabelado} = 2,6030$ com 95% de confiança	75

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 Biomassa	5
3.2 Estudo de Óleos e Girassol	7
3.2.1 ÓLEOS	7
3.2.2 GIRASSOL	11
3.3 Biodiesel e Transesterificação	13
3.3.1 BIODIESEL	13
3.3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	17
3.4 Adsorção	26
3.5 Amidos, Celulose de Eucalipto e Select 450®	31
3.5.1 AMIDOS	31
3.5.2 CELULOSE	36
3.5.3 SELECT 450®	37
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1 Produção do Biodiesel	38
4.2 Purificação	39
4.2.1 VIA ÚMIDA	39
4.2.2 VIA SECA	41
4.3 Caracterização dos amidos, celulose e Select 450 ®	42
4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	42
4.4 Caracterização do Biodiesel	42
4.4.1 ELETROFORESE CAPILAR	42
4.4.2 ÍNDICE DE ACIDEZ	44
4.4.3 ALCALINIDADE COMBINADA	45
4.4.4 GLICERINA LIVRE	46
4.4.5 TURBIDEZ	48
4.4.6 TEOR DE ÁGUA	49

4.5 Estudos da Variância	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
 5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
 5.2 Purificações do Biodiesel	54
 5.2.1 ELETROFORESE CAPILAR	54
 5.3 Ensaios: Índice de Acidez, Alcalinidade Combinada, Glicerina Livre, Turbidez e Teor de Água	56
 5.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ	56
 5.3.2 ALCALINIDADE COMBINADA	60
 5.3.3 GLICERINA LIVRE	64
 5.3.4 TURBIDEZ	68
 5.3.5 TEOR DE ÁGUA	72
 5.4 Estudos da Variância	74
6 CONCLUSÕES	77
REFERENCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico, *coeteris paribus*, leva à maior aquisição e uso de veículos privados, à maior produção industrial, à maior movimentação de cargas, à maior mobilidade das pessoas em veículos coletivos (ônibus, aviões, trens etc.) entre outras atividades que requerem, em maior ou menor grau, um maior consumo de derivados de petróleo (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2008).

O custo do petróleo nos três últimos anos tem aumentado cerca de 30% ao ano. As balanças comerciais de países importadores de produtos energéticos são fortemente agravadas pelos aumentos dos custos e consumo (NARDO, 2006). No período de 1998 a 2007, a taxa de crescimento da demanda mundial de petróleo foi de 1,7%, sendo a taxa dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, de, respectivamente, 0,5% a.a. e 3,3% a.a.. Cabe destacar que os países em desenvolvimento, cujas economias têm sustentado o crescimento econômico mundial nos últimos anos, têm passado por processos de grande expansão da infraestrutura produtiva, da urbanização e da motorização, estimulando de forma considerável suas demandas por petróleo (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2008).

Aproximadamente 85% do aumento na demanda por energia estarão relacionados com alguma forma de combustível fóssil: carvão, petróleo e gás natural e o mundo todo deverá investir US\$ 16 trilhões para garantir e expandir o suprimento de energia. Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia, como os biocombustíveis, tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis (ATADASHI et al., 2010; GARCIA, 2006). Atualmente, vários países como Estados Unidos, Alemanha, Austrália, Itália e Áustria já estão usando biocombustíveis, como o biodiesel e o bioetanol (ATADASHI et al., 2010).

Os biocombustíveis derivam de biomassa e são utilizados a fim de se somar ou substituir gradativamente os combustíveis fósseis. O diesel de petróleo é o combustível produzido, quantitativamente, em maior volume. Esse fato deve-se ao grande número de veículos ciclomotores utilizado no setor de transportes (SERQUEIRA, 2014).

O Brasil é um país com grande potencial na produção de biocombustíveis e de outros derivados de óleos vegetais para atender tanto ao mercado nacional quanto ao mundial. Possui localização privilegiada na região tropical, com alta incidência de

energia solar, regime pluviométrico adequado e conta com grandes reservas de terras, o que possibilita planejar o uso agrícola em bases sustentáveis, sem comprometer os grandes biomas terrestres (VAZ, 2011).

O Biodiesel, como combustível, apresenta características que lhe conferem vantagens sobre o diesel fóssil tanto no plano de vista ambiental como o de eficiência funcional e econômico. Seu processo de produção através da transesterificação é simples e economicamente viável, porém há alguns problemas em relação ao grau de pureza. O crescente desenvolvimento da indústria de produção de biodiesel, no país, vem favorecendo o crescimento de pesquisas para obtenção e purificação de qualidade aceitável pela legislação, elaborada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, para a comercialização.

As vantagens derivadas à utilização de biodiesel como combustível são numerosas, tanto do ponto de vista ambiental como o de eficiência funcional, antes de tudo, é o seu baixo impacto ambiental, uma vez que é uma fonte renovável de energia e é um produto biodegradável; uma eventual liberação para o ambiente é rapidamente absorvido e eliminado, uma vez que as bactérias presentes no solo e na água o degradam rapidamente. Isso se deve ao fato de ter uma estrutura molecular mais vantajosa em relação ao diesel fóssil no caso à biodegradabilidade; de fato, a cadeia linear de carbono, com os átomos de oxigênio nas extremidades, são mais facilmente atacadas por bactérias, que na natureza degradam os óleos e gorduras, em comparação com o do combustível para motores diesel, que é pobre em oxigênio e é constituído por uma mistura complexa de alcanos de cadeia longa (até 20 carbonos – C₂₀), e cadeias de hidrocarbonetos cíclicos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, incluindo benzeno. No aspecto econômico, permite ao país tornar-se menos dependente do petróleo importado, além de estimular a produção agrícola, o desenvolvimento rural e possibilidade de obtenção em larga escala para uso em comunidades isoladas (BERGAMINN, 2013; CAMÚS; LABORDA, 2006; DEMIRBAS, 2008; DIMICCOLI, 2004; FARIAS, 2010; MARQUES, 2008; SALEH et al., 2010). Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que

o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (CAMÚS; LABORDA, 2006; LÔBO et al., 2009).

As propriedades de combustão do biodiesel são semelhantes ao diesel e, assim, pode ser usado como um substituto desse combustível ou como aditivo. Como comparação, o biodiesel puro (B100) libera aproximadamente 90% da energia que o diesel normalmente libera, e consequentemente, o desempenho esperado da máquina é quase o mesmo em termos de torque. Porém, o biodiesel aumenta a lubricidade que prolonga a vida da máquina e reduz a frequência de substituição de peças. Pode ser usado puro em qualquer motor diesel, entretanto, é usado em concentrações muito baixas, 2% ou 5% (B2 ou B5) (COSTA, 2010).

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009; MANUALE et al., 2012).

Para isso, há necessidade de purificação do biodiesel, onde o processo mais tradicional pode-se destacar a lavagem por via úmida, porém gera efluentes aquosos em grandes volumes. Outra alternativa é a lavagem por via seca, na qual faz-se o uso de adsorventes industriais ou naturais, através do processo de adsorção.

A adsorção é caracterizada como uma operação unitária envolvendo contato entre sólido e fluido, resultando na transferência de massa da fase compreendida pelo fluido para a superfície da fase da porção sólida. Portanto, integra um sistema bifásico que aproveita a tendência de alguns tipos de sólidos em acumular, superficialmente, compostos presentes em fluidos para separar esses compostos do fluido, já que algumas das moléculas que constituem o fluido migram para a interface do sistema por forças de atração na superfície do adsorvente. O rendimento de adsorção depende de diversos fatores, entre os quais, pH, área superficial, temperatura, pressão e polaridade dos compostos envolvidos (CAVALLARI, 2012).

A aplicação de adsorventes na purificação do biodiesel auxilia na remoção de constituintes indesejados, como sabão, glicerina livre e água e consequentemente possui a vantagem de não gerar resíduos líquidos, na redução de custos e na diminuição dos impactos gerados por esses dejetos. Outra vantagem pode se destacar é que o processo é realizado à frio, sem a necessidade da etapa de secagem, reduzindo tempo e energia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo realizar o estudo da adsorção de contaminantes presentes após o processo de produção do biodiesel, usando adsorventes naturais, tais como amido de batata, amido de milho, amido de arroz, amido de mandioca, celulose de eucalipto, juntamente com um adsorvente industrial, Select 450®, em comparação com o uso de água no processo de purificação do biodiesel com posteriores técnicas de análise por metodologias estabelecidas na norma da ANP.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparação do biodiesel pelo processo de transesterificação de óleo de girassol com metanol, na presença de um catalisador básico (NaOH);
- Purificação do biodiesel via úmida com água;
- Purificação do biodiesel via seca utilizando um adsorvente comercial Select 450®;
- Purificação do biodiesel via seca utilizando adsorventes naturais: amidos de batata, arroz, milho e mandioca, e celulose de eucalipto;
- Avaliar os diferentes processos de purificação do biodiesel quanto aos teores de índice de acidez, alcalinidade combinada, glicerina livre, turbidez, teor de água e metais pesados;
- Avaliar a eficiência da remoção de contaminantes com relação às normas da ANP.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biomassa

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, tornam as fontes renováveis de energia, extremamente necessárias, principalmente o uso daqueles tipos de fontes que provocam menos danos ao meio ambiente. Nesse aspecto, a biomassa tem atraído muita atenção (GARCIA, 2006).

Apesar de ser, atualmente, o centro de atenção de alguns setores, a biomassa já é conhecida e utilizada há muito tempo, pois, durante milhares de anos foi a única fonte de energia disponível à população, uma vez que não havia conhecimento científico para a exploração de outros recursos; num fogão a lenha ou em uma fogueira, a madeira queimada é um combustível de biomassa (SANTOS, 2007). Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis encontram-se os óleos vegetais, um insumo interessante principalmente do ponto de vista energético (possuem elevado conteúdo energético) (GARCIA, 2006).

O uso em larga escala de energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica. Antes mesmo do diesel de petróleo, os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Por razões tanto econômicas quanto técnicas, estes deram lugar ao diesel de petróleo. O baixo preço e a oferta dos derivados de petróleo, na época, influenciaram decisivamente na escolha pelo diesel mineral (LÔBO et al., 2009).

A biomassa é geralmente considerada uma fonte de energia estratégica para solução de problemas relacionados ao aquecimento global, pois o balanço de massa de CO₂ é nulo, isto é, o CO₂ emitido para a atmosfera na queima de combustíveis derivados de biomassa é absorvido durante o crescimento da biomassa (GARCIA, 2006).

Biomassa (em grego, bio, vida + maza ou massa) pode ser definida, de forma simples, como uma fonte de energia limpa (não poluente), renovável, disponível em grande abundância e derivada de materiais orgânicos. É um termo bastante simples para todos os materiais orgânicos que derivam de plantas, árvores, culturas, algas e resíduos animais. Os componentes de biomassa incluem a celulose, hemiceluloses, lignina, extractivos, lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e

outros compostos. Como exemplos de fontes de biomassa tem-se madeira e/ou os restos de madeira, culturas lenhosas de curta rotação, resíduos agrícolas, espécies herbáceas de curta rotação, bagaço de cana, resíduos industriais, resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, bioassólido, grama, resíduos do processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas, resíduos animais, e uma série de outros materiais (DEMIRBAS, 2008; SANTOS, 2007).

Considerando a situação energética atual, com o fim previsível das reservas de petróleo e carvão mineral, a energia elétrica cada vez mais escassa e a energia nuclear perigosa, torna-se uma questão vital a busca de fontes alternativas de energia, pelo que inúmeros esforços estão sendo feitos para que seja possível obter o máximo de energia da biomassa (SANTOS, 2007).

Outro fator importante a favor da biomassa é o volume cada vez maior de lixo produzido no mundo, uma vez que este pode ser aproveitado para geração de energia, contribuindo também a sua utilização para amenizar vários problemas, nomeadamente a diminuição do nível de poluição ambiental e a contenção do volume de lixo das cidades (SANTOS, 2007).

A biomassa é uma das fontes de energia mais versátil e preciosa da qual temos acesso, podendo ser utilizada diretamente pela sua queima ou indiretamente sendo, neste caso, transformada em combustíveis através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos, tais como pirólise, gaseificação, liquefação, extrações com fluido super-crítico, digestão anaeróbica, fermentação, hidrólise ácida ou enzimática e esterificação ou transesterificação (GARCIA, 2006).

Como biocombustível são hidrocarbonetos obtidos por transformação de material vegetal (biomassa), as propriedades específicas de maior significado, são a total biodegradabilidade e a implicação do setor agrícola. A utilização do biocombustível tem, portanto, dois principais grandes impactos: ambiental e socioeconômico (NARDO, 2006).

3.2 Estudo de Óleos e Girassol

3.2.1 ÓLEOS

Vários produtos derivados dos óleos vegetais foram propostos como combustível alternativo para o motor à diesel, incluído óleos puros, misturas dos mesmos com diesel, de álcool e ésteres de óleos vegetais (NARDO, 2006).

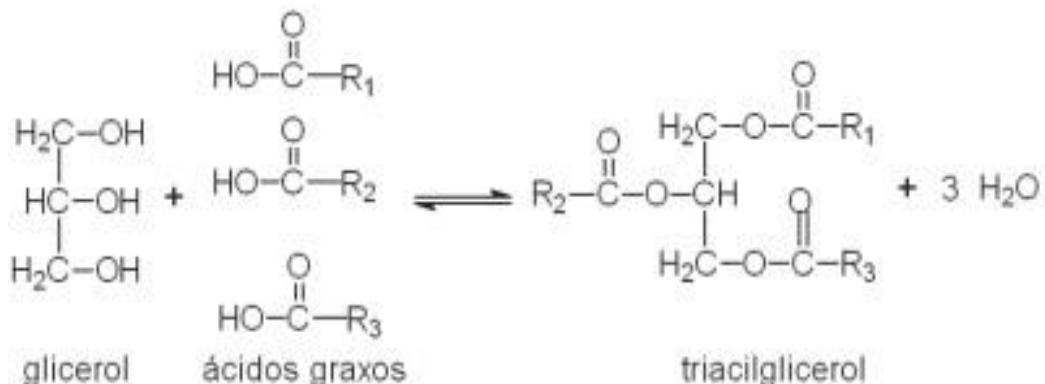
Com sua extensão territorial e variedade climática, o Brasil apresenta um enorme potencial para a produção de diferentes espécies oleaginosas que podem ser utilizadas na síntese do biodiesel, tais como óleos de amendoim, algodão, mamona, soja, girassol, gergelim, canola, dendê, colza, palma, babaçu, pinhão-manso, macaúba e oiticica, geralmente, são extraídos da semente ou da polpa dos frutos (ALVES, 2010; GARCIA, 2006; MARQUES, 2008; OLIVEIRA, 2008; PARENTE, 2003; SERQUEIRA, 2014).

As oleaginosas com domínio tecnológico, como soja, algodão e girassol, apresentam, em geral, rendimento de óleo abaixo de 1.000 kg de óleo por hectare (VAZ, 2011).

Diante de toda essa diversidade de oleaginosas, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas, socioambiental (agrícolas), levando em consideração as características da regionalização, como sazonalidade e escala periódica, características físicas e químicas, por exemplo, teor de óleo, composição, custos e outros (DANTAS, 2010; GARCIA, 2006; SEBRAE, 2006).

Os óleos são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos da condensação entre o glicerol (propano-1,2,3-triol) e ácidos graxos de cadeia longa chamados triglicerídeos ou triacilglicerídeos (ALVES, 2010; BUSCEMA, 2009; COSTA NETO, 2002; MORETTO; FETT, 1986). A reação de formação do triglycerídeo está apresentada na figura 1.

Figura 1 - Reação de formação de triglicerídeo.



Fonte: Moretto; Fett (1986).

A qualidade de um óleo é dada pela sua composição de ácidos graxos. Dependendo da sua composição, o óleo será utilizado de diferentes maneiras pela indústria (MANDARINO, 1992).

Os óleos, líquidos a temperatura ambiente, possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica e são constituídos em maior proporção por triglicerídeos formados em maior quantidade por ácidos graxos insaturados. Cerca de 90 % dos óleos vegetais produzidos no mundo são formados por triacilgliceróis de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 12 a 22 átomos de carbono, tendo como principais constituintes os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ALVES, 2010; CORREIA, 2009; DANTAS, 2010; DERMIBAS, 2008; MARQUES et al., 2008).

Os óleos e gorduras também apresentam como constituintes monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis, fosfolipídeos, vitaminas lipossolúveis, álcoois graxos, cerídeos e carotenoides (BUSCEMA, 2009; SERQUEIRA, 2014). Entre todos os mais importantes, por percentagem em peso, são os ácidos graxos livres e o glicerol (NARDO, 2006).

A Tabela 1 lista os principais ácidos graxos que compõem óleos e gorduras. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a diferença entre óleos vegetais e gorduras vegetais é notada pelo estado físico do produto à temperatura de 25° C. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa (SERQUEIRA, 2014).

Tabela 1- Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras

Ácido Graxo	Nomenclatura	Estrutura
Palmítico	Hexadecanóico (C16:0)	
Esteárico	Octadecanóico (C18:0)	
Oléico	Cis-9-octadecanóico (C18:1)	
Linoléico	Cis-9, cis-12-octadecanóico (C18:2)	
Linolênico	Cis-9, cis-12, cis-15-octadecanóico (C18:3)	
Araquídico	Eicosanóico (C20:0)	

Fonte: Serqueira (2014).

Os ácidos graxos são classificados como (a) saturados: possuem ponto de fusão elevado devido às atrações fortes de Van deer Waals; (b) insaturados: encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais ligações duplas entre os carbonos; (c) monoinsaturados, nos quais a dupla ligação localiza-se entre os carbonos 9 e 10; (d) poli-insaturados: a primeira insaturação no carbono 10, e as demais entre esta e a extremidade carboxilada da cadeia hidrogenada, separados por um grupo metíleno (-CH₂-) (SERQUEIRA, 2014).

A composição de ácidos graxos do óleo de semente não só varia de espécie para espécie, mas também depende das condições climáticas e tipo de solo. A Tabela 2 mostra a composição em percentagem em peso de ácidos graxos de alguns dos óleos vegetais mais comuns (BUSCEMA, 2009).

Tabela 2 - Composição de ácidos Graxos de alguns óleos vegetais (%).

	Palmítico (C16:0)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Outros Ácidos
Soja	14	4	24	52	6
Palma	41	5	42	10	2
Colza	4	1	60	20	-
Girassol	6	3	18	73	-
Algodão	29	1	13	57	-
Milho	6	2	44	48	-
Piqui	40	2	47	4	7

Fonte: Buscema (2009); Marques et al. (2008).

Os óleos mais interessantes para transformação em biodiesel são aqueles ricos em acido oleico, C18:1, e linoleico C18:2 (facilidade de combustão e boa estabilidade oxidativa), e com o menor teor de poli-insaturados de cadeia longa, este últimos apresentam um ponto de congelamento muito elevado (NARDO, 2006).

Como afirmado, são as propriedades dos óleos – composição de ácidos graxos - que determinam quais os tipos de sementes oleaginosas que são mais susceptíveis de ser transformados em biodiesel (NARDO, 2006).

Os óleos vegetais brutos normalmente apresentam um índice de acidez na faixa de 0,5 a 3% (Marques et al., 2008). Quanto mais alta é acidez do óleo, menor é a conversão em biodiesel. Para evitar reações paralelas durante a produção do biodiesel, como a formação de sabão e obter uma reação completa na catálise alcalina, os teores de ácidos graxos devem ser inferiores a 0,5% (CAMIÚS; LABORDA, 2006; DANTAS, 2010).

A composição de ácidos graxos de diversos óleos e gorduras vegetais ou animais pode apresentar grandes variedades, esta composição está relacionada em virtude da grande diversidade de produção de óleos e derivados animais. Dessa forma, uma breve discussão será apresentada enfocando a composição química das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel neste trabalho.

3.2.2 GIRASSOL

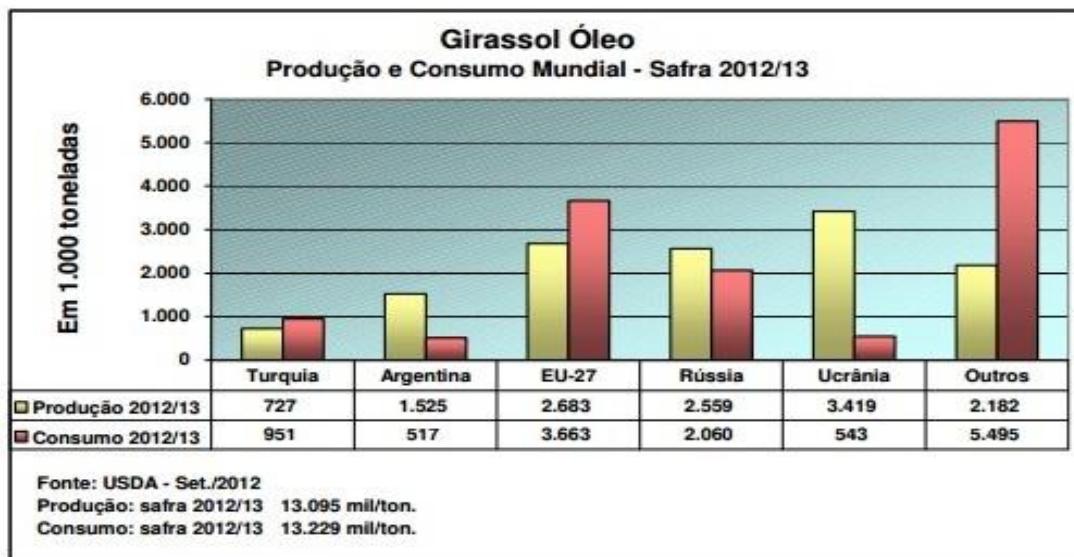
O girassol, *Helianthus annuus L.* (do grego Helios: sol e Anthos: flor, ou seja, é a “flor do sol”), faz parte da família das Asteraceae (sinônimo: compósitas) e da Tribo das Heliantheae (CORREIA, 2009).

O girassol produz sementes verde-acinzentadas ou pretas, envolvidas em cascas cinzentas ou pretas em forma de lágrima que por vezes têm riscas pretas e brancas. Visto que estas sementes têm um elevado conteúdo de óleo, são uma das principais fontes usadas para produzir óleo poli saturado (GIRASSOL, [2010?]; CORREIA, 2009).

O óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, cuja produção da oleaginosa está entre as maiores culturas do mundo, apresentando viabilidade técnico-ambiental na produção de biocombustíveis (SOUZA et al., 2005).

A produção mundial de óleo de girassol – figura 2 - para a safra 2012/13 foi de 13.095 toneladas, queda de 10,9%, se comparada com a safra passada. Sendo o maior consumidor, a EU-27, com um consumo previsto em torno de 4,0 milhões de toneladas, queda de 1,3% em relação à safra 11/12, a Rússia vem em segundo lugar com um consumo previsto em torno de 2,1 milhões de toneladas, ou seja, 28% do consumo mundial, queda de 1,3%, se comparada com a safra anterior (COMPANHIA NACIONAL de ABASTECIMENTO (BRASIL), 2012).

Figura 2 - Gráfico da produção e consumo mundial de óleo de girassol.



Fonte: Companhia Nacional de Abastecimento (Brasil) (2012).

A quantidade de um óleo é dada pela sua composição de ácidos graxos (Tabela 3). A semente de girassol possui cerca de 24 % de proteínas e 47 % de matérias graxa em sua composição. A porcentagem dos ácidos linoléico e oléico é de, aproximadamente, 90 % do total dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol (CORREIA, 2009).

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo de Girassol

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Mirístico (C14:0)	0,07
Palmítico (C16:0)	6,14
Palmitolélico (C16:1)	0,07
Esteárico (C18:0)	3,69
Oléico (C18:1)	26,99
Linoléico (C18:2)	60,48
Linolênico (C18:3)	0,19
Araquídico (C20:0)	0,23
Eicosenóico (C20:1)	0,17
Beênico (C22:0)	0,66
Lignocérico (C24:0)	0,24

Fonte: Serqueira (2014).

3.3 Biodiesel e Transesterificação

3.3.1 BIODIESEL

O Biodiesel é facilmente obtido a partir da biomassa, respeitando assim os critérios de sustentabilidade, acessibilidade e economia. O primeiro a despertar o interesse na utilização de substâncias de origem natural como possibilidade de fonte de energia foi o engenheiro Rudolf Diesel, que, no inicio do século passado, utilizou uma mistura de óleos vegetais para alimentar o motor de injeção direta, que ele projetou (DIMICCOLI, 2004; MANUALE et al., 2012; PINTO et al., 2005; SCHUCHARDT et al., 1998; SEBRAE, 2006). O motor diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris, em 1900, o que veria a ser concorrente com o petróleo que havia em grandes quantidades e a baixo preço, levando assim ao abandono do óleo vegetal como combustível. Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo, na Rússia, com locomotivas movidas a óleo de mamona e a óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos (MARQUES et al., 2008; OLIVEIRA, 2008; SEBRAE, 2006).

Contudo, a utilização direta de óleos vegetais ou da mistura óleo diesel/óleo vegetal nos motores à diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como o do mau cheiro devido à formação de acroleína, nociva à saúde (DANTAS, 2010; PINTO et al., 2005; SCHUCHARDT et al., 1998; SEBRAE, 2006).

Nos 30 anos seguintes houve descontinuidade do uso de óleos vegetais como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas (SEBRAE, 2006).

O Brasil possui uma longa e significativa experiência no uso de biomassa como fonte de energia - especialmente com o desenvolvimento de tecnologia gerada no Pro-Álcool (1975) e durante a implementação do Pró-Óleo (1980). Com isso, o país adquiriu muitas informações tecnológicas e operacionais sobre o uso de biomassa em grande escala (GARCIA, 2006). A trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 1920, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Plano de Produção de

Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo, destinada à substituição do óleo diesel (GARCIA, 2006; SEBRAE, 2006).

Embora o Pró-Óleo tenha sido oficialmente aprovado pelo governo brasileiro, ele nunca foi implementado. Contudo, não se pode desprezar a experiência acumulada e sua importância na formulação de novos planos e programas de energia sustentável e renovável (GARCIA, 2006).

No dia 30 de outubro de 1980, Expedito Parente anunciou o desenvolvimento do PRODIESEL, um substituto vegetal para o óleo diesel mineral, cujo lançamento somente foi feito após exaustivos testes de aplicabilidade realizados ao longo dos anos de 1979 e 1980 e que rendeu a primeira patente mundial do biodiesel e do querosene vegetal de aviação (GARCIA, 2006).

Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação. O objetivo desse programa foi diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação de diesel de petróleo e ainda criar emprego e renda no campo (GARCIA, 2006; KNOTHE, 2006).

Atualmente, muitas pesquisas e testes voltados à utilização de biodiesel, estão sendo realizados no país. São inúmeras as motivações para a produção de biodiesel e implementação do Programa Nacional de Biodiesel. No âmbito social, os benefícios são a fixação do homem no campo em condições dignas, geração de novos empregos diretos e indiretos, inclusão social e desenvolvimento regional. Isto implica em dizer que a produção e consumo de biodiesel devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas (GARCIA, 2006).

A redução da dependência de petróleo para a produção de óleo diesel também será conquistada pela inserção do biodiesel em nossa matriz energética, o que será de grande valia dos pontos de vista econômico, político e estratégico. (GARCIA, 2006) Atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.957,79 m³/dia (BOLETIM MENSAL de BIODIESEL, 2014).

O biodiesel possui papel importante não só por diversificar a matriz energética, mas também por equacionar questões como a distribuição de renda e a segurança

ambiental (Vaz, 2011). Nos últimos anos, o biodiesel tornou-se mais atraente por causa de seus benefícios ambientais pelo fato de que é produzido a partir de recursos renováveis (DEMIRBAS, 2008).

A lei 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo, inicialmente, a adição de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo, entre os anos de 2005 e 2007. No período de 2008-2012 esta porcentagem passou obrigatoriamente de 2 para 5 %. Essas misturas são denominadas *blend*, e a mistura de 5 % de biodiesel no diesel é chamada de B5.

Pode-se dizer que o biodiesel, como produto, tem as seguintes características: (a) é livre de enxofre e compostos aromáticos, (b) tem alto índice de cetano (média de 55%), (c) contribui menos para o efeito estufa (diminuição na emissão de CO₂, SO_x, hidrocarbonetos, materiais particulados e compostos poliaromáticos durante o processo de combustão), (d) baixo risco de explosão (temperaturas superiores a 1500°C – o que facilita o transporte e a armazenagem), (e) possui um teor médio de oxigênio em torno de 11%, (f) possui maior viscosidade, (g) maior ponto de fulgor que o diesel convencional, possibilitando maior confiabilidade no transporte, manuseio e armazenamento, (h) no Brasil há grandes áreas de cultivo para produção de matérias-primas, (i) geração de emprego e renda no campo evitando o êxodo rural, (j) agregação de valor econômico a resíduos e subprodutos da produção de biodiesel . Esta redução das emissões persiste, embora em menores proporções, quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias (BERGAMIN, 2013; BUSCEMA, 2009; COSTA NETO, 2002; FARIA, 2010; KNOTHE et al., 2006; MANIQUE, 2011; MARQUES, 2008; MORAES, 2010; MOUSDALE, 2008; SANTOS, 2008).

Em contrapartida o uso das matérias-primas para a produção de biodiesel é discutido por competirem com o setor alimentício. Outras principais desvantagens são: a cristalização do biodiesel em temperaturas baixas; gasto energético alto para a produção; aumento nas emissões de NO_x; menor poder calorífico o que implica em menor quantidade de energia desenvolvida durante a queima; apresenta favorecimento a autoxidação, fotoxidação e termoxidação o que compromete sua utilização e armazenagem; produção de grande volume de glicerina. Mesmo apresentando estes fatores negativos, o uso e produção de biodiesel são favoráveis frente ao uso dos combustíveis fósseis, assim como os demais combustíveis, e é preciso estudo e planejamento a fim de minimizar as desvantagens (SERQUEIRA, 2014).

O conceito de biodiesel ainda está em discussão. Algumas definições consideram o biodiesel (em grego, bio, vida + diesel de Rudolf Diesel) como qualquer mistura de óleos vegetais e diesel fóssil, enquanto outros levam em conta apenas misturas de ésteres de alquilo de óleos vegetais ou de gorduras animais e diesel (DEMIRBAS, 2008; MARQUES et al., 2008; PINTO et al., 2005). Contudo, o termo biodiesel pode ser definido como combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, de fontes como óleos vegetais, gorduras animais e óleos de microalgas, produzidas por reações catalíticas de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta (BUSCEMA, 2009; GARCIA, 2006; MARQUES, 2008; RESOLUÇÃO ANP nº 7; RESOLUÇÃO ANP nº 42; SORICHETTIA; ROMANO, 2012).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou de gorduras animais” (RESOLUÇÃO ANP nº 7; RESOLUÇÃO ANP nº 42).

Conforme a Lei nº 11.097/2005 biodiesel é qualquer “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (CAMÚS; LABORDA, 2006).

De acordo com a Resolução ANP nº 45, Biodiesel é combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

O biodiesel é um substituto para o diesel, utilizado de forma pura ou misturando em diferentes proporções, sem modificação do tipo mecânico e sua biodegradabilidade é igual a 95% em 28 dias, enquanto a gasolina se degrada, depois de o mesmo número de dias, apenas 40% (BUSCEMA, 2009; DEMIRBAS, 2008; DIMICCOLLI, 2004; FACCINI, 2008; FARIA, 2010; GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; NOGUEIRA; LAGO, 2011; RESOLUÇÃO ANP nº 14; SEBRAE, 2006).

3.3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

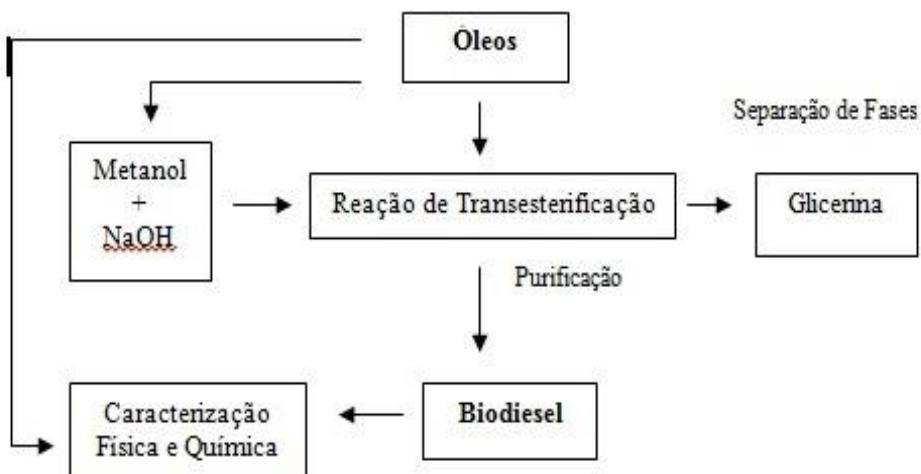
A maneira mais comum para a produção de biodiesel é através da reação de transesterificação de triglicerídeos. Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos, na presença de um álcool e catalisador (BERRIOS; SKELTON, 2008; DIMICCOLI, 2004; GARCIA, 2006).

A transesterificação tornou-se bastante viável e promissora, pois fornece altos rendimentos em ésteres de ácidos graxos, onde as características físico-químicas são muito semelhantes às do óleo diesel, baixo investimento em equipamentos para o processo, tecnologia simples de fácil assimilação (DANTAS, 2010; GARCIA, 2006).

A fonte de biodiesel deve cumprir dois requisitos: baixos custos de produção e grande escala de produção (PINTO et al., 2005).

O esquema apresentado na figura 3 exemplifica o processo de produção de Biodiesel, a partir de Óleos, através da catálise alcalina.

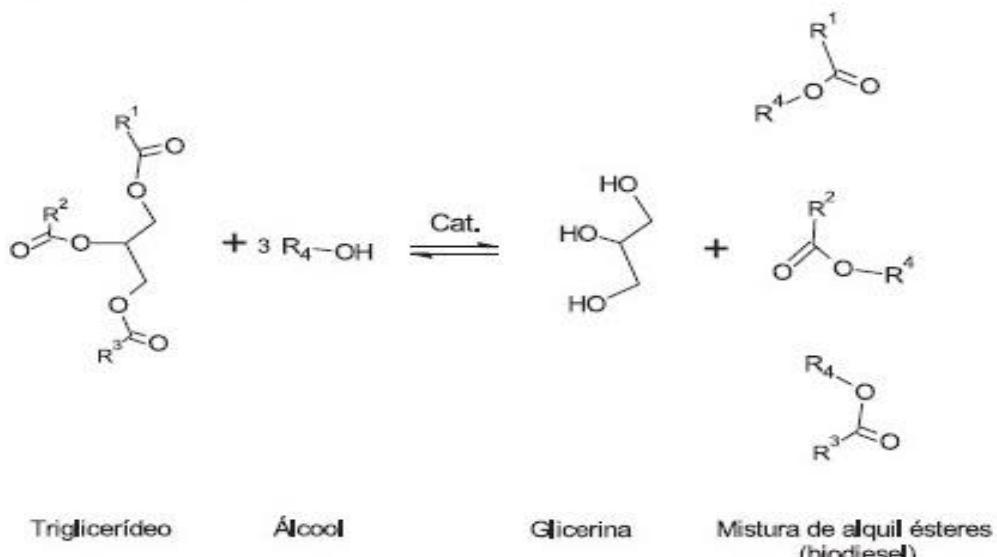
Figura 3 - Esquema básico da fabricação de biodiesel.



Fonte: Autora.

O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador e desta reação tem como coproduto o glicerol, como representado na figura 4 (LÔBO et al., 2009; VASQUES, 2010).

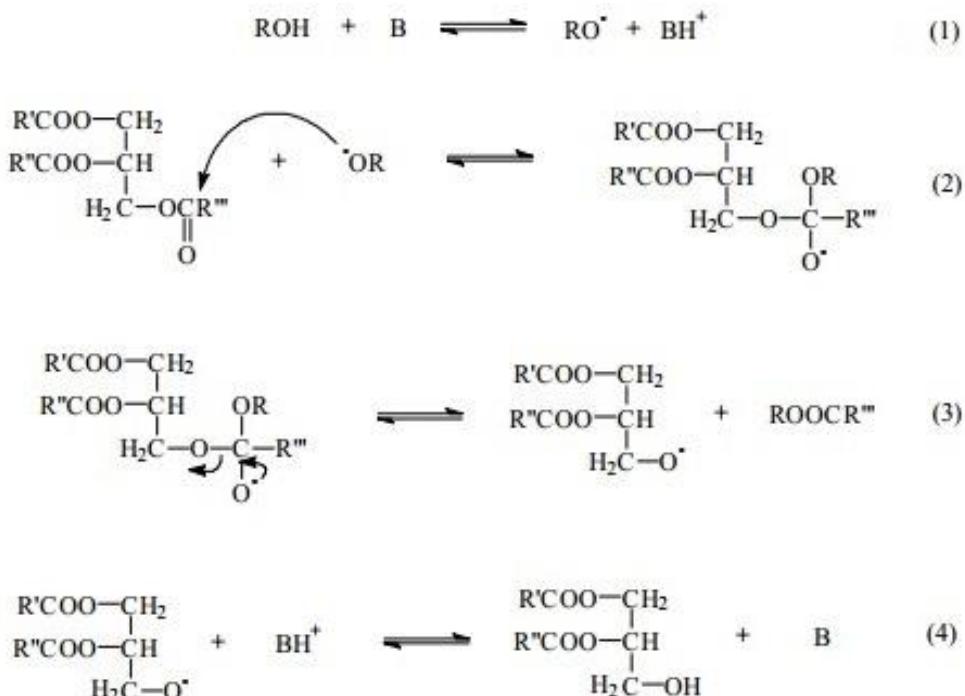
Figura 4 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: Lôbo et al. (2009); Vasques (2010).

O mecanismo da transesterificação catalisada por bases de óleos vegetais é mostrado, passo a passo, na figura 5. A reação é composta por quatro etapas consecutivas. O primeiro passo (Etapa 1) é a reação da base com o álcool, mais rápida, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (Etapa 2), a partir do qual, o alquil éster e os ânions correspondentes do diglicerídeo são formados (Etapa 3). Por fim, ocorre a última desprotonação do catalisador, regenerando, assim, as espécies ativas (Etapa 4), que agora é capaz de reagir com uma segunda molécula de álcool, a partir de outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos, compostos intermediários, são convertidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres de alquilo e glicerol (CAMÚS; LABORDA, 2006; SCHUCHARDT et al., 1998).

Figura 5 - Mecanismo de transesterificação catalisada por base de óleos vegetais.



Fonte: Schuchardt et al. (1998).

Os parâmetros cruciais para o sucesso qualitativo do processo, para obtenção de altos rendimentos e pureza são: a temperatura de reação, a proporção álcool/óleo vegetal/catalisador, a velocidade de agitação dos reagentes e a quantidade de impurezas presente na mistura de reação (CAVALLARI, 2012; DIMICCOLLI, 2004; FACCINI, 2008; MARQUES et al., 2008). Adicionalmente, as propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas propriedades dos ésteres de ácidos graxos individuais (PINTO et al., 2005).

A literatura mostra que a taxa de reação é fortemente influenciada pela temperatura de reação. Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo (GARCIA, 2006). Sem dúvida, a maior eficiência é obtida no início da reação, em seguida, de um modo geral a velocidade diminui gradualmente aproximando a conclusão da reação (BERGAMIN, 2013; SAMPER, 2007).

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo. Contudo, normalmente ocorre a uma temperatura próxima ao ponto de

ebulição do álcool (ALVES, 2010; LORA; VENTURINI, 2012). Estudos mostraram uma maior velocidade de reação na obtenção de ésteres metílicos, em temperaturas de 40°C e 60°C, sendo que em temperatura ambiente, a velocidade da reação é suficiente para ocorrer reação de transesterificação. Segundo a equação de Arrhenius, um aumento da temperatura produz um aumento exponencial na constante de velocidade de reação (BERGAMIN, 2013; CAMÚS; LABORDA, 2006; DANTAS, 2010; LORA; VENTURINI, 2012; PINTO et al., 2005).

A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool / óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente (GARCIA, 2006). A agitação mecânica é utilizada com a finalidade de aumentar a área de superfície interfacial de troca de matéria e fazem aumentar, consequentemente, a velocidade de transporte (BERGAMIN, 2013; LORA; VENTURINI, 2012). De acordo com dados da literatura, verificou-se que os rendimentos são afetados pela agitação, e que perto do fim da reação, a agitação deve ser menor para permitir que a glicerina se separe da fase éster (CAMÚS; LABORDA, 2006).

No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, consequentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo (GARCIA, 2006).

Outra variável mais importante que tem influência na produção de ésteres é a razão molar entre álcool e triglicerídeos. A estequiometria do processo requer três mols de álcool por cada mol de triglicerídeos para conseguir os três mols de ésteres de ácido graxo e uma mol de glicerina. Para deslocar a reação no sentido de o rendimento mais elevado possível e, portanto, ter apenas a formação de produtos de triglicerídeos, acentuar a solubilidade e aumentar o contato entre as moléculas de triglicerídeos e do álcool, pode-se trabalhar em condições de excesso de álcool no meio reacional (BERGAMIN, 2013; BUSCEMA, 2009; CAVALLARI, 2012; DIMICCOLI, 2004; LORA; VENTURINI, 2012; SAMPER, 2007; SERQUEIRA, 2014).

A razão molar álcool / óleo não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo, mas é um dos principais fatores que influenciam a extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos,

mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação da glicerina (GARCIA, 2006).

Outro fator importante é a concentração do catalisador, sendo, portanto indicada no processo catalítico alcalino, por exemplo, deve seguir uma relação de hidróxido de sódio ou potássio de 0,4 a 2% da massa do óleo (BERGAMIN, 2013; CAVALLARI, 2012; DANTAS, 2010; DIMICCOLI, 2004; GARCIA, 2006; MANIQUE, 2011; MARQUES et al., 2008; PINTO et al., 2005; VASQUES, 2010).

As matérias-primas para a produção do biodiesel podem ser escolhidas de acordo com a disponibilidade e localização em cada região, ou seja, sua produção é fortemente ligada às matérias-primas utilizadas (MORAES, 2010; NARDO, 2006). Qualquer fonte de ácido graxo pode ser em princípio usada na síntese de biodiesel e a produção de biodiesel está em crescimento mundial. Os principais responsáveis pela produção são o Brasil, Estados Unidos e União Europeia.

O uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas, disponíveis em larga escala, também possibilitará a redução de custos, uma vez que, atualmente o custo da matéria-prima é responsável por 70 a 88% do preço final do biodiesel (DANTAS, 2010).

As matérias-primas utilizadas como uma base para o processo de alcoólise devem satisfazer determinadas especificações: os triglicerídeos devem ter um valor ácido baixo e os materiais devem conter baixa umidade (LORA; VENTURINI, 2012).

A reação de transesterificação com catálise básica é ineficiente se o teor de ácidos graxos do óleo for superior a 3%, por que conduz à saponificação, além de promover a desativação do catalisador e a formação de moléculas de água durante o processo (ALVES, 2010; MARQUES et al., 2008; MORAES, 2010; MOUSDALE, 2008). A adição de catalisadores (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) compensa a acidez elevada, mas o sabão resultante atua como surfactante, provocando um aumento de viscosidade ou a formação de géis que interferem na reação e na separação de glicerina. Quando não seguem essas condições, os rendimentos são reduzidos substancialmente (BERGAMIN, 2013; CAMÚS; LABORDA, 2006; LORA; VENTURINI, 2012).

Metóxido ou hidróxido de potássio e de sódio deve manter baixo grau de umidade. A água causa a formação de sabão, consome mais catalisador, e reduz a sua eficiência. O contato com o ar reduz a eficácia do catalisador por sua interação com o

dióxido de carbono e umidade (BERGAMIN, 2013; CAMÚS; LABORDA, 2006; LORA; VENTURINI, 2012).

Quando se emprega NaOH em presença de um álcool, forma-se o alcóxido correspondente (DIMICCOLI, 2004). No entanto, mesmo isento de água na mistura álcool/óleo, um pouco de água é produzido no sistema por meio da reação do hidróxido com o álcool. A água é particularmente problemática para a reação de transesterificação, porque, na presença de um pouco de catalisador, ela pode participar da hidrólise do biodiesel para produzir ácido graxo e álcool e favorecendo a formação de sabões (BERGAMIN, 2013; COOKE et al., 2010; DIMICCOLI, 2004; MORAES, 2010; SCHUCHARDT et al., 1998).

Os catalisadores básicos (hidróxido ou metóxido de sódio ou potássio) são utilizados em maior escala, pois favoreceram melhores rendimentos e maior rapidez (em media de 30 minutos) (SORICHETTIA; ROMANO, 2012). São menos dispendiosos e mais completos, além de atuarem, geralmente, em baixas temperaturas, pressões, e às vezes serem menos corrosivos para equipamentos industriais que métodos catalisados por ácidos (ALVES, 2010; BERGAMIN, 2013; CÉSARE et al., 2010; COOKE et al., 2010; COSTA NETO, 2002; GARCIA, 2006; MORAES, 2010; SERQUEIRA, 2014). A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio. Pesando as vantagens e desvantagens é muito difícil decidir, genericamente, o catalisador mais recomendado, e dessa forma, por prudência, essa questão deverá ser remetida para o caso a caso (PARENTE 2003).

Porém, estes catalisadores promovem a formação de sabões, que, devido à polaridade, se dissolvem na fase polar da mistura e aumentam a solubilidade do glicerol no biodiesel, aumentando, assim, a miscibilidade entre as duas substâncias. Além de dificultar o processo de decantação, os sabões diminuem a conversão da reação, diminuindo o rendimento da produção, uma vez que parte do combustível obtido é perdida em emulsões formadas (CAVALLARI, 2012; DIMICCOLI, 2004; GARCIA, 2006).

O metanol é o álcool que é mais utilizado para a produção de biodiesel, graças à sua elevada reatividade e sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol (PARENTE 2003). O metanol apresenta vantagens sobre o etanol, por (i) permitir a separação espontânea do glicerol;

(ii) o processo empregado é mais simples; (iii) o rendimento é muito alto na formação de ésteres graxos – empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio; (iv) apresenta teor de umidade inferior e, (v) maior velocidade de reação. Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade (BERGAMIN, 2013; CAVALLARI, 2012; DANTAS, 2010; GARCIA, 2006; MARQUES et al., 2008; SORICHETTIA; ROMANO, 2012).

Tendo o metanol menor tamanho de molécula que o etanol, e por ser polar, ele é capaz de reagir, com maior facilidade com as três cadeias do triacilglicerol, simultaneamente, reduzindo as concentrações dos intermediários (mono e diacilgliceróis) formados. Como esses intermediários têm grupos hidroxila polares e grupos apolares de longas cadeias carbônicas, eles colaboram com a formação de emulsões, já que a reação é conduzida sob agitação mecânica para promover a transferência de massa da mistura de reagentes (álcool e óleo). Assim, no caso da metanolise, as emulsões se quebram rápida e facilmente, formando uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em ésteres metílicos. No caso da etanolise, essas emulsões são mais estáveis, e a etapa de purificação dos ésteres se torna mais difícil (ALVES, 2010; BERGAMIN, 2013; CAVALLARI, 2012; DANTAS, 2010; GARCIA, 2006; SANTOS, 2007; SORICHETTIA; ROMANO, 2012).

O equilíbrio da reação de transesterificação depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: $\text{CH}_3\text{OH} >$ álcool primário $>$ álcool secundário $>$ álcool terciário em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento estérico (CAVALLARI, 2012; DANTAS, 2010; FACCINI, 2008; MARQUES et al., 2008).

Os produtos resultantes desta reação se distribuem em duas fases, uma não polar, composta principalmente pelos ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e certa quantidade de gliceróis e glicerídeos, e outra fase mais densa, constituída principalmente pela glicerina e resíduos dos triglicerídeos transesterificados. A separação de fases ocorre por decantação e/ou centrifugação (ATADASHI et al., 2011b; VASQUES, 2010).

Um ponto favorável com relação à rota de transesterificação é a obtenção da glicerina bruta como produto secundário, que, após refinação, é vendida principalmente

à indústria farmacêutica, alimentar, higiene e cosmética (BERGAMIN, 2013; DIMICCOLI, 2004; FARIAS, 2010; GALLO, 2007; MOTA et al., 2012).

Depois da remoção da glicerina, o biodiesel pode apresentar traços de álcool, catalisador e ácidos graxos livres remanescentes, glicerina e água. Além desses produtos, traços de glicerídeos não reagidas (mono-, di- e tri-acilglicerideos) podem ser encontrados. Contudo é fundamental o uso do processo de purificação e secagem, para que o biodiesel seja aceito no mercado, ou seja, é imprescindível que esteja em conformidade com determinadas especificações, para garantir a qualidade do biodiesel (ATADASHI et al., 2010; DANTAS, 2010; FACCINI, 2008; MARQUES, 2008; SALEH et al., 2010; VASQUES, 2010).

O órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da Resolução nº 45/2014 da ANP. Essa norma foi baseada em propostas existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). As normas para as especificações devem ser independentes do processo de fabricação e/ou do tipo de matéria-prima utilizada na produção (ATADASHI et al., 2010; DANTAS, 2010; FACCINI, 2008; MANIQUE, 2011; MANIQUE et al., 2012; MARQUES, 2008; RESOLUÇÃO ANP nº 7; RESOLUÇÃO ANP nº 42; RESOLUÇÃO ANP nº 45; SALEH et al., 2010; VASQUES, 2010).

Com a grande diversidade de matérias-primas e variedade de técnicas referente à produção, se fez necessário estabelecer padrões de qualidade para o biodiesel, para que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (DANTAS, 2010; LÔBO et al., 2009).

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona. Contaminantes

procedentes da matéria-prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel (LÔBO et al., 2009).

Os parâmetros que constituem as especificações de controle de qualidade do biodiesel podem ser divididos em parâmetros gerais, também utilizados na especificação do óleo diesel, e em parâmetros criados para a especificação do biodiesel – definidos pela composição química e pureza dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (GARCIA, 2006).

A redução de impurezas no biodiesel pode ser alcançada aplicando-se novas etapas de purificação, posteriores à decantação. Tradicionalmente, o método mais usado é o método de purificação por via úmida, que consiste na utilização de água quente, devido à alta solubilidade destes contaminantes em água, aliado ao baixo custo, simplicidade, abundância e eficiência. A grande desvantagem do método, além da formação de emulsão, impedir a separação dos ésteres e permitir a formação de ácidos livres e sabão, é o grande volume de efluentes gerado, que pode ser contornado com a aplicação de métodos de purificação por via seca, os quais não utilizam grandes volumes de água para lavar o biodiesel, e estão sendo desenvolvidos e aplicados em menores escalas. Esta técnica é promissora para a remoção dos contaminantes presentes no biodiesel, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, e também devido à seletividade de alguns adsorventes (ATADASHI et al., 2011b; CAVALLARI, 2012; MANIQUE et al., 2012; VASQUES, 2010). Adicionalmente, a água pode ser removida por evaporação depois da transesterificação (SALES, 2011).

A purificação do biodiesel pode, também, ser feita por adsorção. Neste processo, adsorventes são usados em torres de adsorção, por onde o biodiesel passa com vazão controlada. O glicerol fica adsorvido e o biodiesel flui com baixa concentração de impurezas. Os resultados obtidos nesse processo são satisfatórios, e estuda-se a possível reutilização dos adsorventes, dependendo de sua capacidade de regeneração (CAVALLARI, 2012).

De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial e resistência mecânica, entre outros. A escolha adequada dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção (COSTA, 2010).

O processo de adsorção é definido pelo princípio da seletividade, que é definida como a razão entre a capacidade de adsorção de um adsorvente a um

componente e a capacidade em relação a outro componente, para uma dada concentração de fluido. Para efetuar um processo de adsorção eficiente e satisfatório é necessário utilizar um adsorvente adequado, que tenha alta seletividade e capacidade de adsorção, sendo ideal que o componente em maior quantidade, na mistura, seja facilmente adsorvido (CAVALLARI, 2012; VASQUES, 2010).

3.4 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido às múltiplas aplicações na indústria e é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (MANIQUE, 2011; VASQUES, 2010). A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais utilizados e eficientes para remoção de impurezas. O processo de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície, substâncias específicas presentes na fase líquida. Dessa forma, os componentes da fase líquida podem ser separados (MANIQUE, 2011).

O processo de adsorção é afetado por três principais fatores:

- Natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação);
- Natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade, diâmetro da partícula e peso molecular);
- Condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação ou fluxo, concentração do adsorvato, tempo de contato) (CAVALLARI, 2012; SOUZA, 2013; VASQUES, 2010).

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossalorção) ou química (quimiossalorção) (MANIQUE, 2011).

A Tabela 4 apresenta as características gerais que diferenciam a adsorção física da química.

Tabela 4 – Diferenças entre a adsorção química e física.

	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Tipo de forças	Van der Waals	Comparáveis às ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Calor de adsorção ($-\Delta H_{ads}$)	≈ 40 a 10 kJ/mol	≈ 40 a 1000 kJ/mol
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reatividade química	Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível

Fonte: Vasques (2010).

Na adsorção química (quimissorção) a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Por esse motivo, a adsorção química é um processo quase sempre irreversível e de forma específica (COSTA, 2010; MANIQUE, 2011; SOUZA, 2013; VASQUES, 2010). A adsorção química ocorre por interações químicas com transferências de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção as moléculas não são atraídas por pontos da superfície do sólido, mas especificamente para centros ativos, formando uma única camada (COSTA, 2010; MANIQUE, 2011; SOUZA, 2013). Devido à dificuldade de reversão do processo, que aplica mudanças drásticas nas condições superficiais de pH, esta sorção é pouco visada industrialmente (CAVALLARI, 2012).

Na adsorção física, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são do tipo Van der Waals ou dipolo-dipolo (repulsão e dispersão), resultando em forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida (interações de polarização e dipolo) (COSTA, 2010; COSTA NETO, 2002; MANIQUE, 2011; SOUZA, 2013; VASQUES, 2010). A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do sólido, mas permanece sobre sua

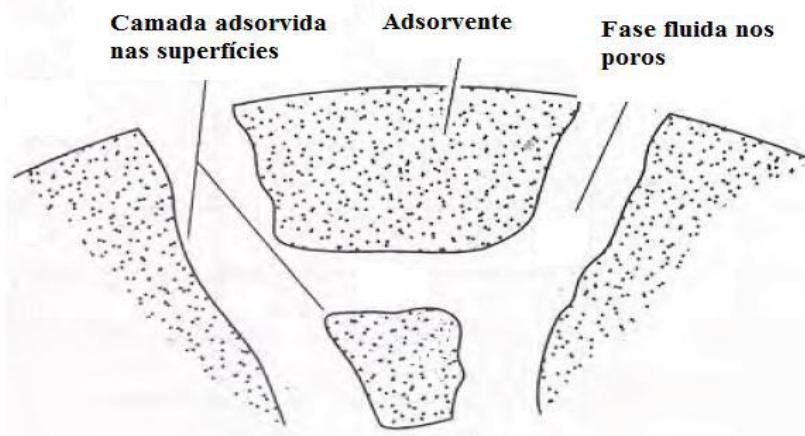
superfície. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Dá-se de uma forma não específica, rápida e reversível (MANIQUE, 2011; VASQUES, 2010). Por ser um fenômeno reversível, torna possível a recuperação do adsorvente e, consequentemente, liberando a substância adsorvida, com a modificação de temperatura ou pressão (CAVALLARI, 2012; VASQUES, 2010).

A impregnação na superfície do adsorvente é favorecida quando há a ocorrência de forças de atração entre o sólido e moléculas do fluido, sendo a intensidade de tais forças ligada à configuração de átomos da superfície do sólido. Na ocasião de posições atômicas incomuns na superfície do sólido, em relação ao posicionamento de átomos no interior do mesmo, há um desequilíbrio de energia no sólido que necessita ser compensado. A resultante é uma força com sentido para o interior do sólido, que pode manter moléculas de diferentes polarizações. A neutralização molecular da ação de tal força origina uma energia superficial, o que determina o processo adsorptivo (CAVALLARI, 2012).

A adsorção pode ocorrer em mono ou multicamadas, sendo que na adsorção monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente e na multicamada o adsorvente acomoda mais que uma camada de moléculas de adsorvato, assim, nem todas as moléculas adsorvidas estarão em contato direto com a camada superficial (SOUZA, 2013).

Geralmente, os materiais sólidos utilizados são porosos, cujos poros podem estar interconectados (Figura 6) e atingir escalas nanométricas, com o objetivo de expandir a área de superfície de contato por unidade de volume entre o soluto (adsorbato) e o sólido (adsorvente). Materiais comercializados para adsorção, em formatos variados como grânulos, esferas, cilindros e flocos contêm áreas superficiais específicas em intervalos de 300 a 1200 m²/g (CAVALLARI, 2012).

Figura 6 - Representação gráfica de adsorção em poros do material sólido.



Fonte: Cavallari (2012).

Existem vários tipos de adsorventes, como adsorventes inorgânicos, orgânicos e poliméricos (resinas). Eles podem ser classificados, quanto ao diâmetro de seus poros, como adsorventes microporosos, mesoporosos e macroporosos (CAVALLARI, 2012, FACCINI et al., 2011).

A adsorção é uma das técnicas mais amplamente aplicadas para a remoção de poluentes a partir de meios contaminados (QIU et al., 2009). A purificação de biodiesel por lavagem a seco pode ser efetuada com o uso de silicatos (alumínio, magnésio, cálcio, sódio), resinas de trocas iônicas, argila ativada, argila bentonítica, alumina, carvão ativado, fibra ativada, gel de sílica, fosfato de magnésio, hidróxidos de metais, óxidos metálicos, carbonatos metálicos, bicarbonatos de sódio, silicato de metal, peneiras moleculares, adsorventes poliméricos e outros materiais de baixo custo. Cada um dos materiais mencionados pode ser utilizado sozinho ou em combinação. Esses adsorventes consistem em sítios de adsorção ácida e básica, tendo forte afinidade por compostos polares como metanol, glicerina, glicerídeos, metais e sabão. Essa técnica é seguida pelo uso de um filtro para possibilitar que o processo seja mais efetivo e eficiente (ATADASHI et al., 2011b; CAVALLARI, 2012; COOKE, et al., 2010; FACCINI et al., 2011; QIU et al., 2009; VASQUES, 2010).

Além disso, o resíduo sólido obtido por esta purificação deve ser descartado em aterros ou utilizado em outras aplicações (compostagem, potencial aditivo para alimentação animal e de combustível potencial) (FACCINI et al., 2011).

Alguns pesquisadores utilizaram diversos adsorventes para a purificação do biodiesel, como Faccini que utilizou adsorventes comerciais como Magnesol®, Amberlite BD10 DRY®, Purolite PD 206® e Silica (FACCINI, 2008).

Manique realizou o processo de purificação com resíduo agroindustrial – cinzas de cascas de arroz e comparou com a lavagem aquosa ácida e Magnesol® (MANIQUE, 2011).

Em “Purificación de Biodiesel con Materiales Adsorbentes”, documento que é uma patente, utilizou-se várias proporções molares de MgO, SiO₂ em contato com o biodiesel (COOKE, et al., 2010).

Manuale e colaboradores elegeram uma sílica comercial – TrySil 3000 – como material adsorvente (MANUALE et al., 2012).

Berrios e Skelton demonstraram a purificação utilizando silicato de Magnésio (BERRIOS; SKELTON, 2008).

Cavallari avaliou os processos de purificação do biodiesel por via seca, incluindo métodos de adsorção em diferentes materiais e por filtração a membranas, efetuando uma análise crítica comparativa de processos de purificação estudados e experimentados por diversos autores, utilizando, como base, artigos e dissertações publicados recentemente (CAVALLARI, 2012).

Silva e colaboradores testaram, quanto à remoção de glicerol livre em biodiesel, argila esmectítica, diatomita, sílica amorfa e resina comercial específica para purificação de biodiesel com o objetivo de ter um padrão de adsorção para os ensaios (SILVA et al., 2009).

Leeruang e Pengprecha estudaram a purificação de biodiesel com sílica de bentonita natural (LEERUANG; PENGPRECHA, 2012).

Atadashi e colaboradores fizeram estudos relacionados às tecnologias de refino de biodiesel e também, fizeram uma revisão crítica dos mais recentes resultados de pesquisas relacionadas às tecnologias de refino de biodiesel, tanto purificações convencionais como as mais recentes tecnologias com membranas (ATADASHI et al., 2011a; ATADASHI et al., 2011b).

Costa realizou o estudo com três adsorventes alternativos: argila bentonita, diatomita A e diatomita B; e a resina comercial Purolite® PD206 foi utilizada como padrão (COSTA, 2010).

Andreia de Paula e colaboradores avaliaram a eficiência da purificação de biodiesel metílico de óleo de soja descartado de processos de frituras, utilizando as técnicas de lavagem com água destilada, destilação e adsorção em bauxita, bentonita e atapulgita (PAULA et al., 2011).

Em suma, há muitos estudos de purificação de biodiesel via seca com adsorventes, porém não foi encontrado nada referente à estudos de amidos e celulose como adsorventes, como no caso deste estudo.

3.5 Amidos, Celulose de Eucalipto e Select 450[®]

3.5.1 AMIDOS

Os amidos são produtos finais do processo fotossintético e constituem a reserva de carbono das plantas. Sua formação é resultado da atividade conjunta de várias enzimas, tanto as organelas fossinteticamente ativas, onde o amido é reserva temporária, quanto os amiloplastos dos órgãos de reserva (LORA; VENTURINI, 2012).

O amido está disponível em abundância na natureza; o único outro componente orgânico que ocorre naturalmente em quantidade maior é a celulose. O amido encontra-se sob a forma de grânulos, em vegetais de folhas verdes como cereais (40 a 90% do peso seco), leguminosas (30 a 50% do peso seco), sementes, frutas imaturas ou verdes (40 a 70% do peso seco), caules, tubérculos (65 a 85% do peso seco) e raízes. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca. Encontrado em excesso na natureza graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, constitui um material renovável. As variações de tamanho (2 a 100 µm), forma (esférica, redondo, oval, poliédrico), associação e composição (α -glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos e minerais) são dependentes de sua origem botânica, como ilustra a tabela 5 (AMIDOS, 2013; BEMILLER; WHISTLER, 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; HOOVER, 2001; SANTOS, 2009; TEIXEIRA, 2007). Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular. Os lipídeos reduzem a capacidade dos amidos de ligarem-se à água e por consequência aumentam a sua insolubilidade em água. Há também a presença de pequenas quantidades de elementos (< 0,4 %) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio (BELGACEM; GANDINI, 2008; BEMILLER; WHISTLER, 2009; HOOVER, 2001; LORA; VENTURINI, 2012; SANTOS, 2009; TEIXEIRA, 2007).

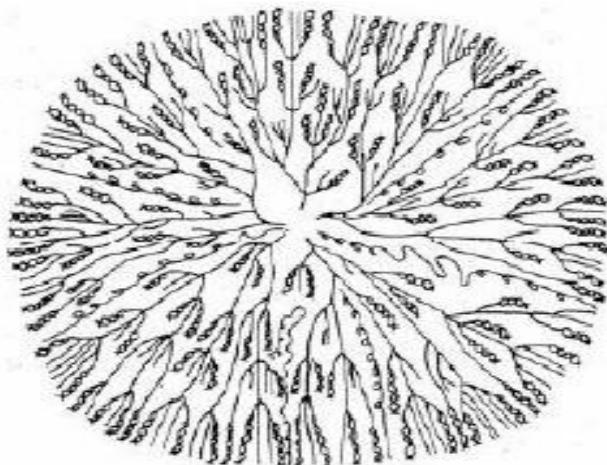
Tabela 5 – Características de amidos de diversas fontes vegetais.

Fonte	Tipo de amido	Forma do grânulo	Diâmetro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
milho	cereal	redondo, poligonal	5-26	28	72
trigo	cereal	redondo,	2-10; 20-35	28	72
arroz	cereal	poligonal, angular	3-8	30	70
mandioca	tubérculo	redondo, oval	5-30	14-18	86-82
batata	tubérculo	redondo, oval	15-100	18-20	82-80

Fonte: Teixeira (2007).

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas (Figura 7) compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial, as macromoléculas formam pontes de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas (SANTOS, 2009).

Figura 7 - Representação esquemática do grânulo de amido.

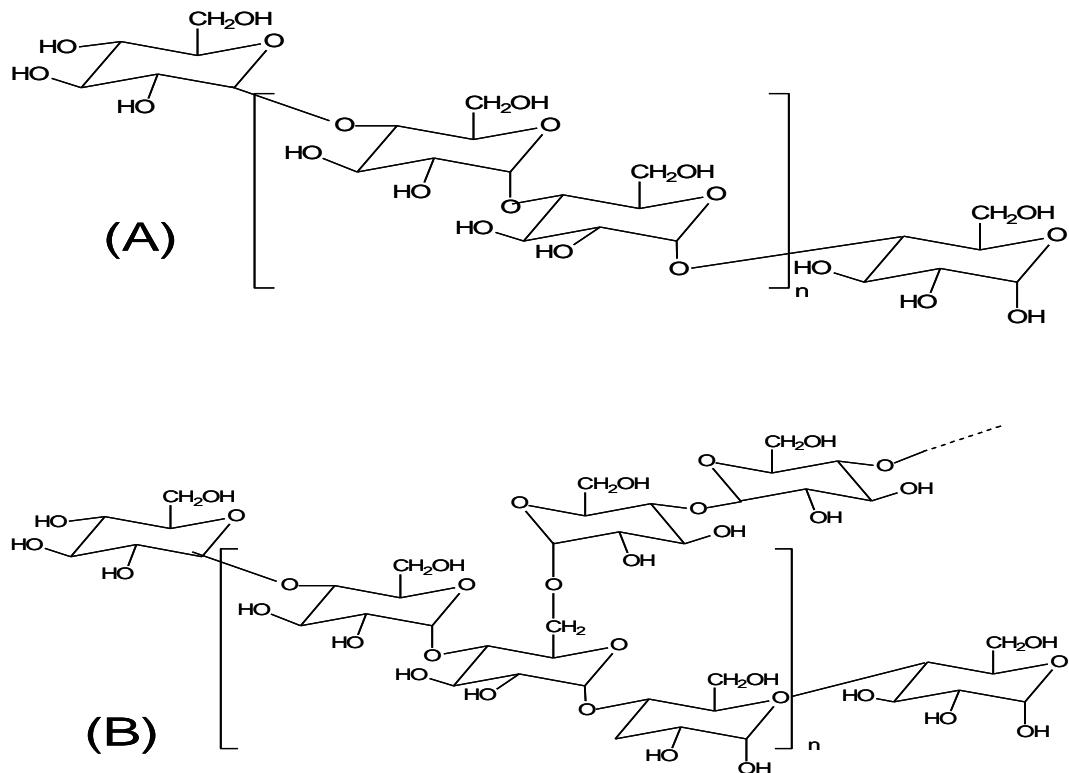


Fonte: Santos (2009).

Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99%, base seca), por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, figura 8, cuja proporção é também

variável em função da origem vegetal do grânulo (BELGACEM; GANDINI, 2008; BEMILLER; WHISTLER, 2009; HOOVER, 2001; LORA; VENTURINI, 2012; SANTOS, 2009; TEIXEIRA, 2007).

Figura 8 – Representação esquemática das estruturas de (A) amilose e (B) amilopectina.

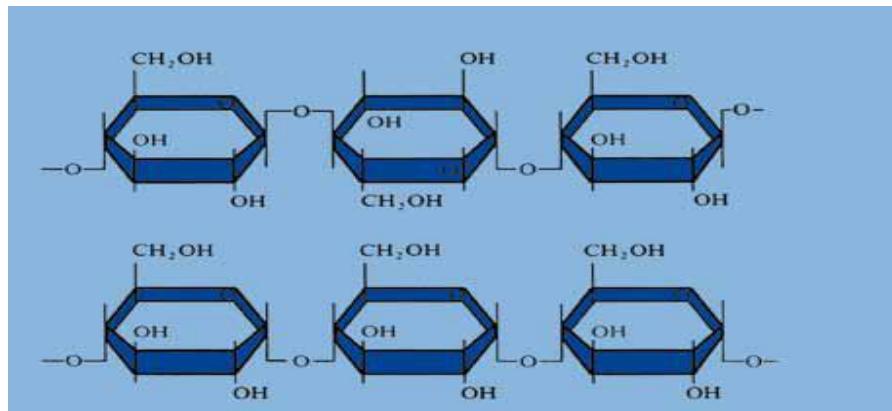


Fonte: Belgacem; Gandini (2008).

A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, originando uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α -1,4 e α -1,6, formando uma estrutura ramificada. As proporções em que essas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e, mesmo numa variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (BEMILLER; WHISTLER, 2009; DENARDIN; SILVA, 2009; LORA; VENTURINI, 2012).

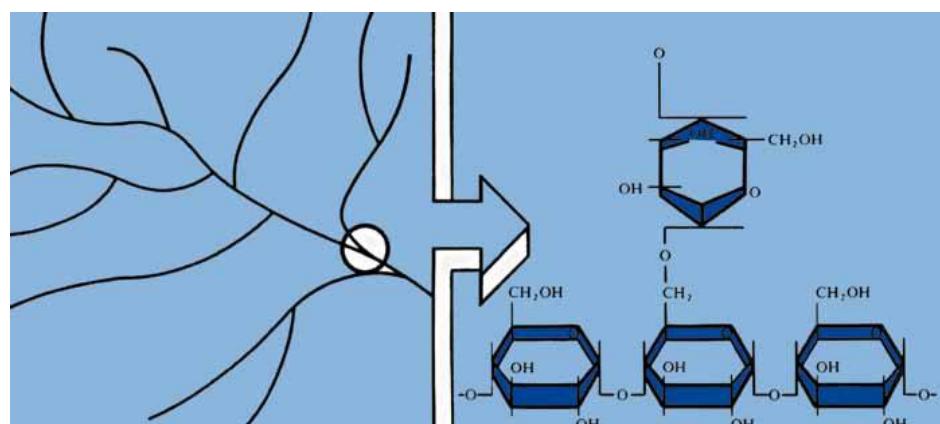
Denomina amilose quando somente ligações α 1-4 se desenvolvem. O homopolímero resultante possui cadeia linear e, em geral, possui entre 500 e 2.000 unidades de glicose (Amidos, 2013).

A amilose e a celulose são muito semelhantes em estrutura, com a simples exceção do arranjo espacial das pontes entre os carbonos números 1 e 4 (Amidos, 2013).



Fonte: (Amidos, 2013).

A amilopectina é o segundo tipo de polímero existente no amido e se desenvolve quando a condensação enzimática entre unidades de glicose ocorre nos carbonos 1 e 6. Esta ligação ocasional, juntamente com as predominantes ligações 1-4, resulta em uma ramificação no desenvolvimento de uma molécula muito maior em tamanho do que a amilose, mas com comprimentos de cadeias lineares de somente 25 a 30 unidades de glicose (Amidos, 2013).



Fonte: (Amidos, 2013).

Todos os amidos são constituídos de uma ou de ambas destas moléculas, mas o percentual de uma para outra varia de acordo com a fonte de amido – Tabela 6 (Amidos, 2013).

Tabela 6 - Relação de amilose em diversas fontes de amidos.

Fontes de Amido e suas Porcentagens de Amilose	
Fontes de Amido	% Amilose
Arroz ceroso	0
Milho com alto teor de amilose	70
Milho	28
Mandioca	17
Sorgo ceroso	0
Trigo	26
Batata doce	18
Batata	20

Fonte: (Amidos, 2013).

O milho é cultivado em climas mais temperados, sendo 40% da produção mundial proveniente dos Estados Unidos, onde é a cultura principal (Amidos, 2013).

A batata é cultivada em zonas de climas mais frios e úmidos, como a Europa e a Rússia, regiões responsáveis por cerca de 70% de seu cultivo. Pertence a família das solanáceas e existem centenas de variedades. A batata é nativa dos Andes peruanos e foi levada pela primeira vez à Europa na metade do século XVI, pelos conquistadores espanhóis (Amidos, 2013).

A mandioca é cultivada em uma faixa tropical estreita perto do Equador. Pertence à família das *Euphorbiaceae* e é, geralmente, classificada como *Manihot esculenta* ou *Manihot utilissima* ou *Manihot aipi*. Sua composição média é de 70% de umidade, 24% de amido, 2% de fibras, 1% de proteína e 3% de outros compostos. A Tailândia e o Brasil são grandes produtores. O amido é obtido a partir das raízes e tubérculos da mandioca (Amidos, 2013).

Aproximadamente 90% da produção mundial de arroz é oriunda do Sul e Sudeste da Ásia, onde tem sido cultivado há mais de 7.000 anos. Na China, tem-se evidências de seu cultivo desde 5.000 a.C. e na Tailândia desde 6.000 a.C. (Amidos, 2013).

3.5.2 CELULOSE

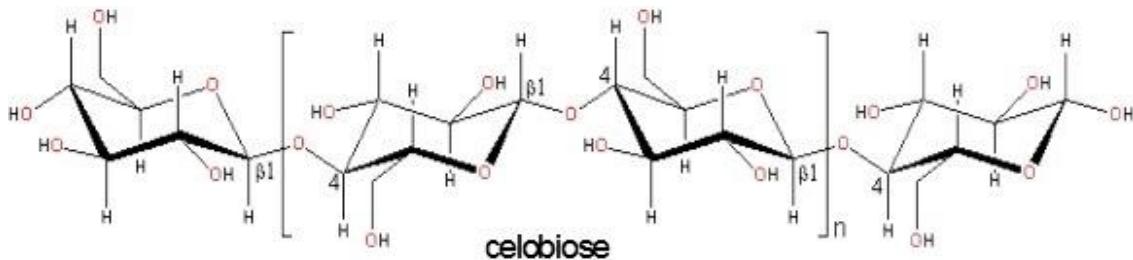
Matérias-primas ricas em celulose vêm de agricultura (resíduos agrícolas como palha, cascas etc.), floresta, e até mesmo de fontes urbanas (a partir de aterros sanitários, embalagens, etc.) (BRACMORT et al., 2011).

A parede celular vegetal é formada pela parede celular primária, que consiste quimicamente de celulose, hemiceluloses e outros polissacarídeos; e a parede celular secundária que é formada pelos mesmos componentes, sendo as hemiceluloses menos importantes nesta. As hemiceluloses são como as celuloses, mas não são formadas por glicose, mas por outras unidades de açúcares (FLECK et al., 2013; LENGOWSKI et al., 2013; SOUZA, 2013).

A celulose é um polímero de glicose precisamente definido, onde as unidades repetitivas são definidas como sendo a celobiose, conforme apresentado na figura 9 (SOUZA, 2013; ZANICHELLI, 2008). Ou seja, as subunidades de cada fibra individual são as microfibrilas que por sua vez são formados por cadeias macromoleculares altamente regulares que ostentam a unidade monomérica - celobiose (BELGACEM; Gandini, 2008).

A celulose é composta por 8.000 à 15.000 unidades glicosídicas ligadas por ligações β -1,4, que resulta em uma molécula rígida com fortes ligações intermoleculares e essas unidades, apresentam comprimento que vai de 0,25 à 0,5 μm . Esse tipo de ligação produz um polímero plano em fita, e isso permite a formação interna de ligações de hidrogênio que estabilizam a molécula (Amidos, 2013; AZEVEDO, 2011; SOUZA, 2013; ZANICHELLI, 2008). As moléculas podem se posicionar paralelamente umas ao lado das outras e formar mais ligações de hidrogênio entre elas, cristalizando e produzindo agregados chamados microfibrilas. Cada microfibrila contém de 40 a 70 cadeias; todas posicionadas lado a lado. Os espaços entre as moléculas menos regularmente organizadas nas microfibrilas são preenchidos com água, substâncias pécticas, hemicelulose e, nas paredes secundárias, lignina e cutina (QUEIROZ; BARRICHELO, 2008; SOUZA, 2013; ZANICHELLI, 2008).

Figura 9 – Estrutura da Celulose.



Fonte: Albuquerque (2006).

As propriedades físico-químicas e mecânicas da celulose estão relacionadas com a sua constituição química (AZEVEDO, 2011).

A estrutura da celulose é essencialmente cristalina e pertence à classe dos cristais monoclinicos. As estruturas cristalinas são formadas por uma série de células unitárias e ocorrem como resultado das forças atrativas que existem entre cada uma das células unitárias. Designa-se por célula unitária a menor estrutura química que apresenta as mesmas características (composição, propriedades químicas, físicas e ópticas) que o composto na sua totalidade (AZEVEDO, 2011).

A estrutura da celulose é formada através de ligações de hidrogênio entre grupos OH, podendo ocorrer na mesma molécula (ligações intramoleculares), sendo responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias, ou entre moléculas adjacentes (ligações intermoleculares), que são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Como resultado da estrutura supramolecular a celulose apresenta regiões altamente ordenadas, regiões cristalinas, intermediadas por regiões menos ordenadas, regiões amorfas. Devido a isso as regiões amorfas são mais acessíveis ao ataque de reagentes, enzimas ou até mesmo a absorção da água (LENGOWSKI et al., 2013).

3.5.3 SELECT 450[®]

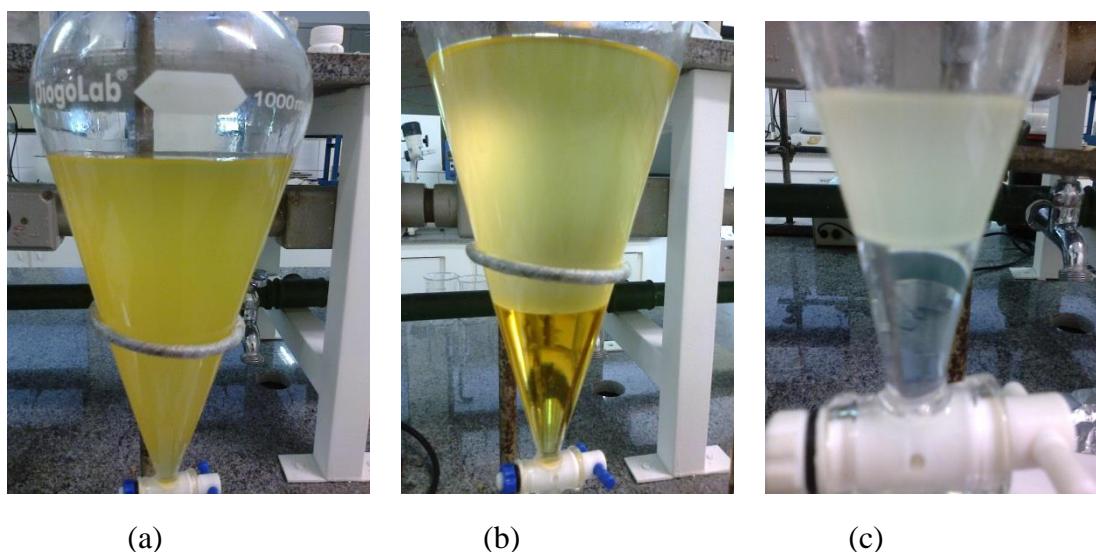
Select 450[®], (atualmente, com o nome comercial de Select 350[®]) é um adsorvente seletivo que a Oil-Dri[®] desenvolveu, através de um processo tecnológico patenteado – Aboissa Óleos Vegetais. Select 450[®] parte de um silicato de alumínio e magnésio natural que se modifica, mediante um processo especial, para produzir um adsorvente com afinidade por sabões, metais e fosfolipídios, onde oferece vantagens que as sílicas convencionais não apresentam (SELECT-SILICATO, 2011).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Produção do Biodiesel

O biodiesel foi obtido a partir do óleo puro comercial de girassol pela transesterificação via metílica. O método adotado para obtenção do biodiesel de girassol foi a transesterificação alcalina na razão de 20 % (m/m) de metanol e 0,60 % (m/m) do catalisador NaOH, em relação ao óleo de girassol. Inicialmente foi obtido o metóxido de sódio misturando o álcool metílico com o hidróxido de sódio, sob agitação constante até a homogeneização completa. Em seguida, adicionou-se ao óleo o metóxido de sódio, misturando-se por 30 min, respectivamente, a uma temperatura de 60°C e agitação constante. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases – Figura 10 (a). Após o repouso, observaram-se duas fases bem distintas: uma contendo ésteres, menos densa e mais clara, e outra rica em glicerina, mais densa e mais escura – Figura 10 (b). Após o repouso de 4 h, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem com água – Figura 10 (c) e pelo processo com uso de adsorventes. O biodiesel preparado para os estudos de purificação descritos neste trabalho apresentou um rendimento de 87%.

Figura 10 – (a) Transesterificação – início do processo de separação de fases; (b) Separação do biodiesel e a glicerina – fase final; (c) Lavagem do Biodiesel com Água.



Fonte: Autora.

Realizaram-se os testes de Teor de Água, Índice de Acidez, Alcalinidade Combinada, Glicerina Livre, Eletroforese Capilar, Aspecto e Turbidez de todas as amostras de biodiesel produzidas.

4.2 Purificação

A redução de impurezas no biodiesel pode ser alcançada aplicando-se novas etapas de purificação, posteriores à decantação. O biodiesel não deve conter água, álcool, glicerina, catalisador e sabões, que tenham ficado eventualmente disperso; por isso a remoção destes é o principal propósito da etapa de lavagem do Biodiesel (CAVALLARI, 2012; DIMICCOLLI, 2004; GARCIA, 2006).

4.2.1 VIA ÚMIDA

A remoção dos contaminantes presentes no biodiesel usualmente é realizada pela sua lavagem com água quente, devido à alta solubilidade destes contaminantes em água. Essa etapa de lavagem tem como objetivo a remoção de substâncias alcalinas, glicerol e glicerídeos presentes no biodiesel (CÉSARE et al., 2010; VASQUES, 2010).

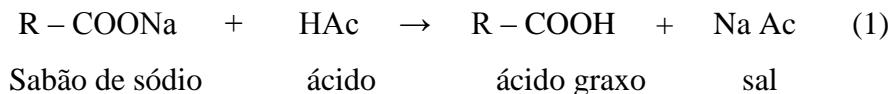
No processo de lavagem com água deionizada, água à quente é adicionada à mistura do biodiesel bruto, com agitação lenta para evitar-se a formação de emulsões. Em seguida, a mistura é deixada em repouso até obter-se boa separação de fases por decantação, o que pode ocorrer em até 2 horas. As duas fases obtidas são separadas por漏nel de separação. O processo é repetido até obter-se água de lavagem incolor, e os resíduos de água são removidos do biodiesel, após a última repetição de lavagem, por evaporação (CAVALLARI, 2012; MANUALE et al., 2012).

O processo é simples, eficiente e barato, mas, por ser feito em várias etapas de lavagem, é lento e gera grandes volumes de efluentes, contudo, produz danos ao meio ambiente, devido ao alto conteúdo da demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), altos valores de pH e teor de sólidos (CAVALLARI, 2012; CÉSARE et al., 2010; MANUALE et al., 2012; SILVA et al., 2009; VASQUES, 2010). Este método funciona muito bem, no entanto, as águas residuais tornam-se difícil e dispendioso para tratar o descarte (LEERUANG; PENGPRECHA, 2012). Em alguns casos, as águas residuais são tratadas e descartadas sem qualquer outro tratamento,

resultando em perda de produtos e reagentes. Isso é feito com grandes custos de capital e operacionais que impactam os benefícios ambientais da utilização de biodiesel (CÉSARE et al., 2010; SALEH et al., 2010; VASQUES, 2010).

A quantidade de água necessária para se efetuar uma lavagem, que resulte em boa separação, também pode ser reduzida se não formarem-se emulsões no processo (CAVALLARI, 2012) e em todos os estudos, o biodiesel lavado atende às normas de qualidade especificadas, mas antes precisa passar por uma etapa de secagem para remoção completa da água (COSTA, 2010).

A utilização de matérias-primas refinadas e o emprego de quantidades moderadas de catalisador na reação de transesterificação são cuidados geralmente tomados a fim de evitar-se a presença de sabões na mistura do biodiesel a ser purificado (ATADASHI et al., 2011b; CAVALLARI, 2012; GOMES, 2010; MANIQUE, 2011). Ácidos podem ser adicionados à lavagem com água para neutralizar qualquer catalisador residual e quebrar qualquer quantidade de sabão que tenha se formado durante a reação. Sabões reagirão com o ácido para formar sais solúveis em água e ácidos graxos livres, de acordo com a seguinte equação 1 (KNOTHE et al., 2006).



Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem aquosa e os ácidos graxos livres permanecerão no Biodiesel. Contudo, a neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsão, quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A grande desvantagem desse método pode ser contornada com a aplicação de métodos de purificação por via seca, os quais não utilizam grandes volumes de água para lavar o biodiesel, e estão sendo desenvolvidos e aplicados em menores escalas (CAVALLARI, 2012; SILVA et al., 2009).

O processo de purificação do biodiesel com água, foi efetuado, com sucessivas lavagens com água destilada (85°C) e água acidificada (com HCl 1 M – 1:4, à 85°C) até obter a neutralização, em funil de decantação. Posteriormente, separou-se o biodiesel da água – figura 10 (c). Os traços de água e álcool no biodiesel foram eliminados com o

processo de secagem a 100 °C, por volta de 1 hora. As amostras foram então armazenadas para análises posteriores.

4.2.2 VIA SECA

A purificação por via seca é um método alternativo à purificação, apresenta como vantagem de não usar água, consequentemente gerar menor quantidade de efluentes e tornar mais rápido o processo, ter forte afinidade a compostos polares e facilidade de integrar uma planta existente. Nesse sentido, a adsorção aparece como uma técnica promissora para a adsorção dos contaminantes presentes no biodiesel (CAVALLARI, 2012; LEERUANG; PENGPRECHA, 2012; MANIQUE, 2011; VASQUES, 2010).

Para que o processo de purificação seja eficiente, é necessário que o adsorvente utilizado tenha alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção das impurezas. Este deve também ser economicamente viável (MANIQUE, 2011).

No presente trabalho, a purificação foi realizada em duas etapas.

Na etapa 1, no processo de purificação com adsorventes naturais (amidos de batata, de milho, de mandioca, de arroz, e celulose) e um adsorvente comercial (Select 450[®]), variou-se o tempo de contato do Biodiesel com os adsorventes, nas condições de 25 °C e 150 rpm e 10 minutos sob agitação constante em agitador magnético. A massa de adsorvente utilizado foi de 1%, 2%, 5% e 10 % (massa/volume). As amostras foram filtradas em funil simples com papel de filtro para a retirada dos adsorventes e armazenadas para posteriores análises.

Na etapa 2, o processo de purificação com os adsorventes naturais e o comercial, variou-se o tempo – 1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min em relação a massa/volume fixo de 5 %, nas condições de 25 °C e 150 rpm, sob agitação constante em agitador magnético. As amostras foram filtradas em funil simples com papel de filtro para a retirada dos adsorventes e armazenadas para posteriores análises.

4.3 Caracterização dos amidos, celulose e Select 450[®]

4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os adsorventes foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura CARL ZEISS MOD EVO MA10, operando na faixa de tensão de 20 kV, as amostras foram colocadas em um suporte metálico e previamente recobertas com uma camada de ouro. A partir das imagens obtidas, estimou-se o tamanho das partículas dos adsorventes utilizados neste estudo.

4.4 Caracterização do Biodiesel

As amostras de biodiesel obtidas antes (item 4.1) a após as purificações via úmida e seca (itens 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente) foram acondicionados em frascos âmbar, conservados a temperatura ambiente e ausência de luz. Estes foram utilizados para a realização de todos os ensaios do presente trabalho.

Algumas das características propostas pela RANP 14/2012 foram realizadas neste trabalho, e estão resumidas a seguir com os limites aceitáveis em suas especificações.

4.4.1 ELETROFORESE CAPILAR

A determinação de Na e K em amostras de biodiesel é importante desde que são usados hidróxidos alcalinos como catalisadores na transesterificação e eles podem formar compostos indesejáveis nos motores, pois, indicam a presença de catalisador ou sabão no Biodiesel (MARQUES et al., 2008; NOGUEIRA; LAGO, 2011). A presença de Ca e de Mg em biodiesel é devido à utilização de água durante a etapa de purificação e indicam a presença de sabão (MARQUES et al., 2008; NOGUEIRA; LAGO, 2011).

A concentração de metais em biodiesel é geralmente baixa e requer a utilização de técnicas analíticas altamente sensíveis para a detecção (NOGUEIRA; LAGO, 2011). A análise de eletroforese capilar foi adaptada da literatura para a determinação de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ (GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; NOGUEIRA; LAGO, 2011; RICHTER et al., 2005).

A eletroforese capilar (CE) é uma técnica poderosa, que proporciona uma eficiência de alta resolução para a separação e quantificação de íons orgânicos e inorgânicos (RICHTER et al., 2005).

A eletroforese é definida como o transporte, em solução eletrolítica, de compostos carregados eletricamente sob a influência de um campo elétrico, no qual a separação entre dois solutos ocorre de acordo com diferenças entre suas mobilidades eletroforéticas. Na eletroforese capilar é possível empregar diversos modos de separação, cada qual com seu mecanismo e seletividade característicos: eletroforese capilar de zona (CZE), cromatografia eletrocinética micelar (MEKC), isotacoforese capilar (CITP), focalização isoelétrica capilar (CIEF), eletroforese capilar em gel (CGE) e eletrocromatografia capilar (CEC) (Teoria Geral sobre Eletroforese Capilar, 2013).

A eletroforese de zona em solução livre é a técnica mais utilizada e tem esta denominação devido ao fato de que o capilar e os reservatórios contendo os eletrodos são cheios com um tampão (denominado eletrólito carreador), o qual conduz a corrente elétrica e fornece a capacidade tamponante. A amostra, contendo uma mistura iônica, é introduzida no capilar como uma banda de pequena espessura. Sob a influência do campo elétrico, as espécies iônicas da amostra e do tampão migram para o eletrodo correspondente, isto é, cátions em direção ao catodo e ânions em direção ao anodo (Teoria Geral sobre Eletroforese Capilar, 2013).

Foram analisadas cinco amostras diferentes – biodiesel lavado com água, biodiesel purificado com amidos de batata (5%), de milho (10%), de mandioca (1%) e de arroz (1%) - pela metodologia CE proposto. Estas amostras foram escolhidas através dos melhores resultados obtidos nas análises de Índice de Acidez, Alcalinidade Combinada, Glicerina Livre e Turbidez.

Um equipamento de eletroforese capilar caseiro com detecção condutométrica sem contato foi utilizado para a análise, figura 11. Um microcomputador controla os parâmetros instrumentais e da aquisição de sinais. O detector foi colocado a 9 cm da extremidade do capilar. Um capilar de sílica fundida com 50 cm de comprimento foi utilizado para a análise. Para análise de ânions e cátions, o diâmetro interno do capilar foi de 75 µm. As voltagens aplicadas para as determinações de cátions foram +25 kV (RICHTER et al., 2005).

Figura 11 - Equipamento de Eletroforese Capilar.



Fonte: Autora.

A extração de cátions foi efetuada por pesagem de 880 mg de uma amostra num frasco (2 mL) e a adição de 200 mg de água deionizada. A extração foi realizada agitando o frasco dentro de um misturador de vórtice (Interprise) e depois centrifugando-o (MiniSpin Centrifuga Interprise) a 10.000 rpm durante 8 minutos. Após centrifugação, a fase aquosa foi removida e foi mantido durante a análise (NOGUEIRA; LAGO, 2011).

A norma brasileira (RANP 07/08), bem como outras normas (EN 14214, ASTM D 6751), estabeleceu as concentrações de Na e de K como sendo abaixo de 5 mg kg⁻¹, e Ca e Mg como sendo 5 mg kg⁻¹ (NOGUEIRA; LAGO, 2011; RESOLUÇÃO ANP n° 07).

4.4.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez (Ia) revela o estado de conservação do produto, e quando apresenta altos valores relaciona-se diretamente com o processo de hidrólise e oxidação (COSTA, 2010; LORA; VENTURINI, 2012). Para o biodiesel, valores elevados indicam insuficiência no processo de produção, afeta a estabilidade térmica e oxidativa,

e pode colaborar para corrosão do motor (GALLO, 2007; LORA; VENTURINI, 2012; SERQUEIRA, 2014).

O método empregado neste trabalho segue a norma EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador (ALBUQUERQUE, 2006; DANTAS, 2010; DIMICCOLLI, 2004; FACCINI, 2008; LÔBO et al., 2009; MANIQUE, 2011; REI, 2007; RESOLUÇÃO ANP n°14; SANTOS, 2008).

O processo resume-se na neutralização, por intermédio de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH, dos ácidos graxos livres existentes em uma amostra de 5 g de biodiesel dissolvida num solvente neutralizado constituído de uma solução de 10 mL de álcool etílico. A titulação é efetuada até o ponto de viragem da solução de fenolftaleína (3 gotas), ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente da amostra (REI, 2007). O Ia é determinado a partir da equação 2, e o resultado é expresso mg de KOH por gramas de amostra.

$$Ia = (V \times N \times Fc \times 56,11)/m \quad (2)$$

Onde: Ia = índice de acidez (mg de KOH/g); V = volume gasto na titulação com KOH 0,1 mol L⁻¹; N = normalidade da solução de KOH; Fc = fator de correção da solução de KOH; m = massa da amostra.

Os métodos adotados pela RANP 14/2012 são os mesmos indicados pelas normas americana e europeia, além do método de titulação potenciométrica ABNT NBR 14448. Todas as normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g (DANTAS, 2010; LÔBO et al., 2009; RESOLUÇÃO ANP n° 14; SERQUEIRA, 2014).

4.4.3 ALCALINIDADE COMBINADA

A contaminação com sódio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de NaOH. Já na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização (MANIQUE et al., 2012).

O procedimento utilizado foi baseado no método Cc 17-19 da AOCS com algumas modificações, onde se utiliza titulação com solução HCl 0,01N (FACCINI, 2008; REI, 2007).

Pesou-se dentro do erlenmeyer de 250 ml, na balança, aproximadamente 5g de amostra se a amostra for de biodiesel não lavado ou então 100g de amostra se a amostra for de biodiesel lavado (REI, 2007).

Adicionou-se 100 ml de acetona à amostra com o auxílio de uma proveta de 100 ml. Adicionou-se 2 ml de fenolftaleína (1% em álcool isopropílico) com o auxílio de uma pipeta de 2 ml. Titulou-se a amostra com a solução de HCl 0,01N até a coloração rósea desaparecer. Esta primeira etapa resultaria na determinação do catalisador. Como não havia quantidade suficiente deste em nenhuma das amostras, o procedimento foi seguido para a determinação de sabão, adicionando-se à mesma solução já preparada, 1 ml de azul de bromofenol (0,4% em água) com o auxílio de uma pipeta de 2 ml. Titulou-se a amostra com a solução de HCl 0,01N até a coloração azul virar para amarelo (FACCINI, 2008; REI, 2007). As análises foram realizadas em triplicata.

A determinação da alcalinidade combinada, que pode ser reportada por “ppm Na/g amostra”, é dado pela equação 3.

$$\text{ppm Na/g amostra} = (\text{VB} \times \text{Creal} \times 22,99 \times 1000)/\text{m} \quad (3)$$

Onde: Creal = concentração da solução de HCl, VB= volume de HCl gasto na titulação; m = massa da amostra de biodiesel.

Para este parâmetro estudado, não há valores máximos e/ou mínimos estipulados pelas normas.

4.4.4 GLICERINA LIVRE

O monitoramento do nível de glicerina livre e mono, di e triacilgliceróis indica a eficiência do progresso da reação química durante o processo de fabricação do biodiesel, ou seja, indicando se a reação de transesterificação foi completa ou não. Como esses contaminantes são ésteres de glicerol, a soma dos três é denominada de

glicerina ligada. Glicerina total é o somatório da glicerina livre e ligada (DIMICCOLI, 2004; GARCIA, 2006; MANIQUE et al., 2012).

Métodos analíticos não cromatográficos também foram propostos para análise de glicerina livre. Uma estratégia empregada é a oxidação da glicerina livre com ácido periódico, resultando em ácido fórmico e aldeído fórmico (GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; LÔBO et al., 2009).

A concentração de glicerina livre é calculada com base no resultado da titulação do ácido fórmico, obedecendo à estequiometria da reação de oxidação (GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; LÔBO et al., 2009).

O procedimento, pelo método iodométrico com ácido periódico, para determinar a glicerina livre consistiu em tomar-se uma amostra de 3 g de biodiesel, em um funil de separação de 250 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4, v/v), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL (ALBUQUERQUE, 2006).

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido (1%, m/v), continuou-se a titulação até a viragem, ou seja, quando a solução ficava incolor (ALBUQUERQUE, 2006). O teor de glicerina livre é obtido através da equação 4.

$$Gl = [(Vb - V_1) \times T \times 0,1]/m \quad (4)$$

Onde: Gl é a glicerina livre, V_b é o volume (mL) da solução de arsenito consumido na titulação do branco, V₁ é o volume (mL) da solução de arsenito consumido na titulação da amostra, T é o título da solução de arsenito de sódio e m é massa (g) da amostra do biodiesel.

A ANP estabelece que a quantidade máxima de glicerina livre no biodiesel B100 é de 0,02% em massa. Torna-se, então, de extrema importância à aplicação de um

processo de purificação eficiente do biodiesel para remoção de glicerina livre (ALBUQUERQUE, 2006; CAVALLARI, 2012; GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; LÔBO et al., 2009; RESOLUÇÃO ANP nº 14; SERQUEIRA, 2014).

4.4.5 TURBIDEZ

A turbidez é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de amostra, conferindo uma aparência turva à mesma. Essa medição é feita com o turbidímetro ou nefelômetro, que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra, com o de um feixe de igual intensidade, ao passar por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento, maior será a turbidez. (TURBIDEZ, 2013).

O turbidímetro de mesa pode medir a turbidez na escala de 0 – 1000 NTU's, na escala de 0,01 NTU na faixa mais baixa (TURBIDEZ, 2013). As variações na turbidez das alíquotas foram analisadas em um turbidímetro portátil, figura 12.

Figura 12 - Turbidímetro portátil, modelo 2100P, marca HACH



Fonte: Autora.

4.4.6 TEOR DE ÁGUA

A presença de água no meio da reação é um fator extremamente negativo durante todo o processo de produção de biodiesel, uma vez que provoca a hidrólise do éster, o qual pode causar a formação de intermediários indesejáveis geralmente diminuindo a velocidade e eficiência da reação global. Tudo isso, portanto, leva a uma diminuição na produção de biodiesel e torna mais difícil nas fases subsequentes do processo: o de purificação e de lavagem (BERGAMIN, 2013).

A determinação do teor de água para o biodiesel foi determinada de acordo com o método da ASTM D6304 (RESOLUÇÃO ANP n° 14; SERQUEIRA, 2014). As variações no teor de água das alíquotas foram analisadas em um equipamento Karl Fischer (figura 13).

Figura 13 - Karl Fischer, 831 KFCoulometer, Metrohm.



Fonte: Autora.

A RANP 14/2012 propõe valor máximo no teor de água, de 200 mg/kg, a partir do dia 01 de janeiro de 2014 (ATADASHI et al., 2010; CAVALLARI, 2012; RESOLUÇÃO ANP n° 14; SERQUEIRA, 2014).

4.5 Estudos da Variância

ANOVA são modelos estatísticos no qual a variância amostral é particionada em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço. Através desta partição, a ANOVA estuda a influência destes fatores na característica de interesse. (ANOVA, 2014)

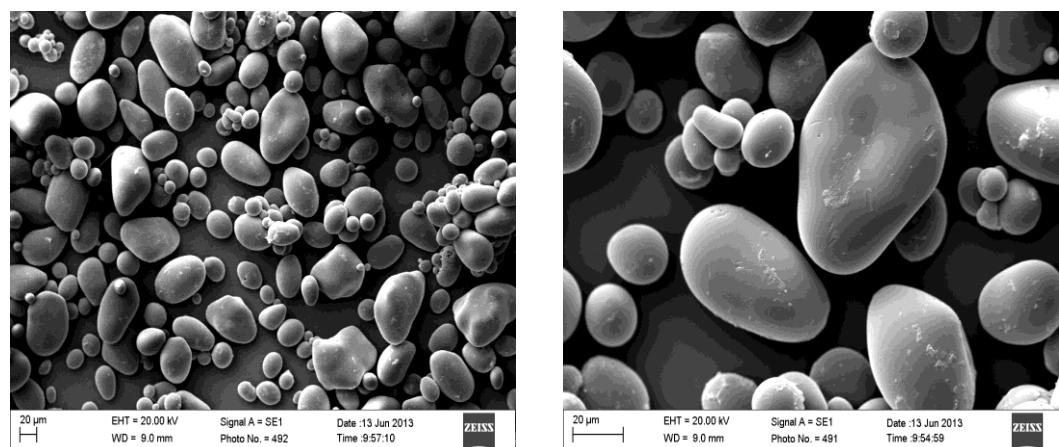
A eficiência na redução de contaminantes foi avaliada por análise de variância fator duplo sem repetição, sendo consideradas significantes aquelas com $p \leq 0,05$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

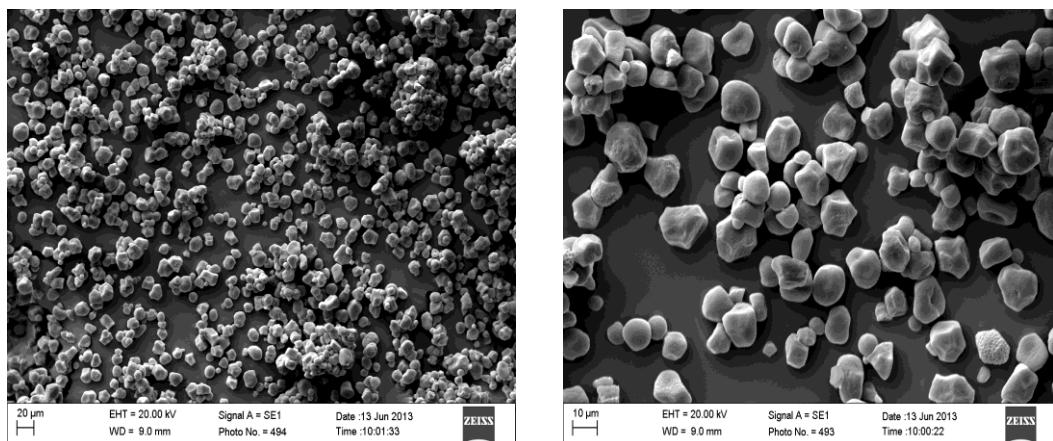
As imagens obtidas pelas análises de MEV estão apresentadas nas figuras 14 a 19, para os amidos das diferentes fontes (batata, milho, mandioca, arroz), para celulose e para Select 450®. Pelas imagens é possível observar que os materiais possuem formatos e tamanhos de partículas bem diferentes. Isto irá refletir principalmente nos tamanhos de áreas superficiais das partículas, e consequentemente exercerão papéis diferenciados nos processos de adsorção das impurezas do biodiesel.

Figura 14 – Imagens de MEV de Amido de Batata: ampliação de 500x e 1.500x.



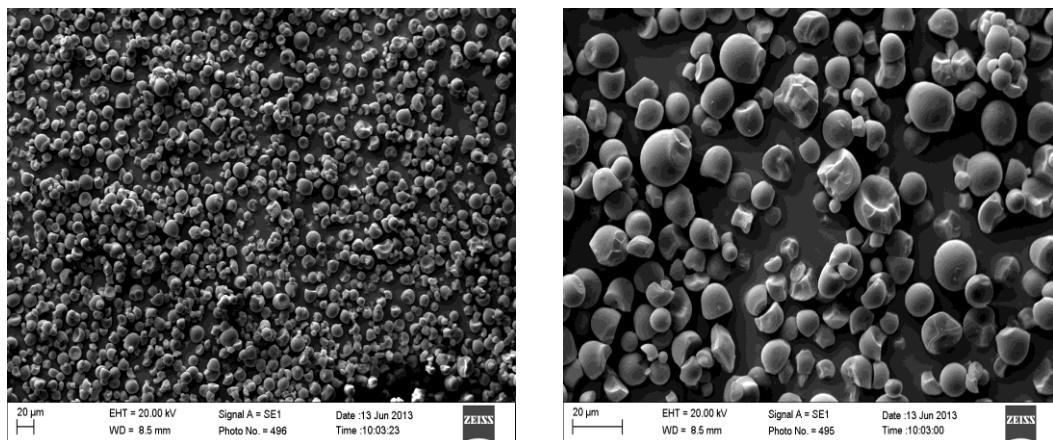
Fonte: Autora.

Figura 15 – Imagens de MEV de Amido de Milho: ampliação de 500 x e de 1.500x.



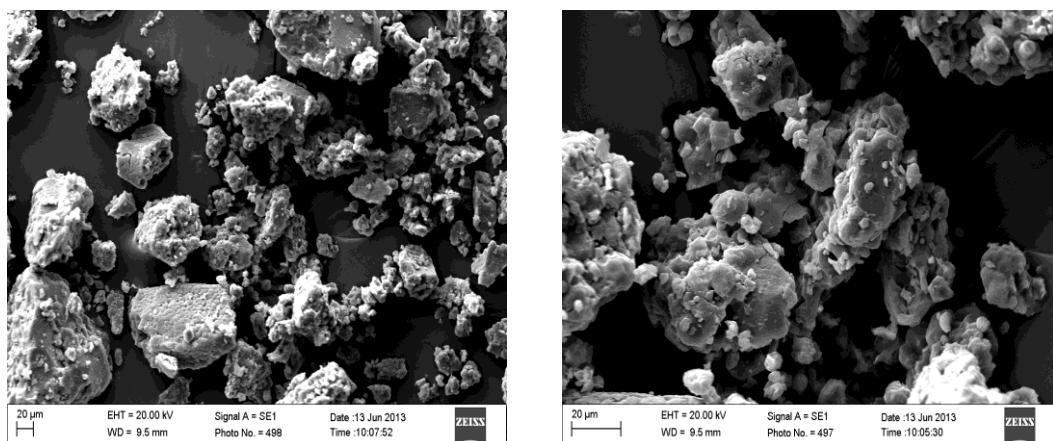
Fonte: Autora.

Figura 16 – Imagens de MEV de Amido de Mandioca: ampliação de 500 x e de 1.500x.



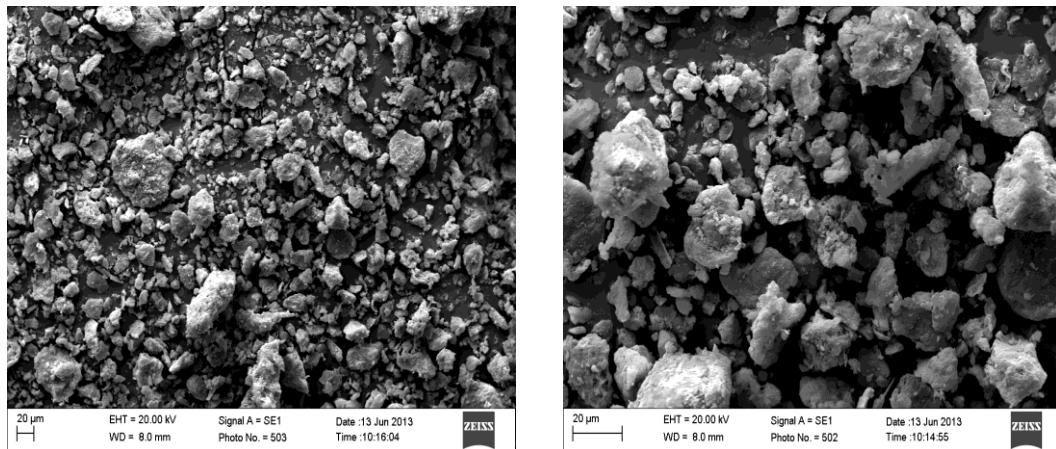
Fonte: Autora.

Figura 17 – Imagens de MEV de Amido de Arroz: ampliação de 500 x e de 1.500x.



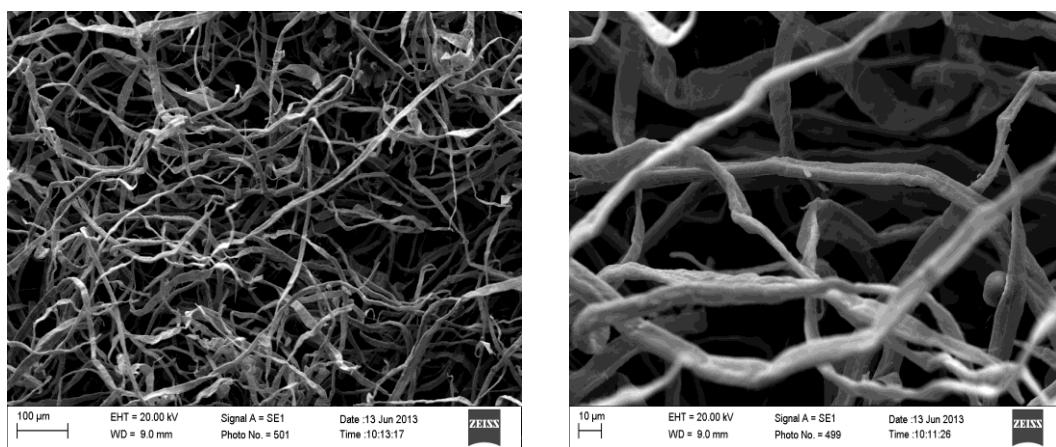
Fonte: Autora.

Figura 18 – Imagens de MEV de Select 450[®]: ampliação de 500 x e de 1.500x.



Fonte: Autora.

Figura 19 – Imagens de MEV de Celulose de Eucalipto: ampliação de 300 x e de 1.400x.



Fonte: Autora.

Em relação aos amidos, segundo Denardin e Silva, a superfície dos grânulos de amidos é plana e sem traços marcantes, exceto por algumas estrias e fissuras visíveis em alguns grânulos através de microscopia eletrônica de varredura - MEV.

Quanto à permeabilidade, a superfície do grânulo é relativamente impermeável a moléculas grandes, devido ao compacto empacotamento das cadeias de amilopectina. A permeabilidade dos grânulos de amido à água e a pequenas moléculas solúveis ocorre devido à expansão reversível das regiões amorfas, que são por onde estas moléculas penetram por todo o grânulo durante a hidratação, formando uma fase contínua de gel. No entanto, a entrada de enzimas hidrolizantes e outras moléculas grandes para o

interior dos grânulos é restrita e somente possível através de poros ou canais. Esses poros, na superfície de alguns grânulos, são orifícios ou canais que penetram em uma direção radial ao longo do grânulo. Estudos de MEV sugerem orifícios com diâmetros entre 0,1 e 0,3 μm , enquanto canais interiores teriam entre 0,07 e 0,1 μm . Além disso, as técnicas atualmente disponíveis para a visualização da superfície e do interior dos grânulos de menor diâmetro (como arroz) ainda precisam ser melhoradas (DENARDIN; SILVA, 2009).

A tabela 7 apresenta o tamanho e forma dos grânulos, encontrado na literatura e a tabela 8 apresenta os diâmetros médios das amostras estimados através das imagens do MEV.

Tabela 7- Tamanho e forma de alguns grânulos de amido.

Origem	Diâmetro (μm)	Forma
Milho	5 - 25	poliédrica
Mandioca	5 - 35	semi - esférico
Batata	15 - 100	elipsoidal
Arroz	5/3 - 8	poliédrica

Fonte: Belgacem; Gandini (2008).

Tabela 8 - Média dos Diâmetros das Amostras

Material	Intervalo Médio de Diâmetro (μm)
Amido de Batata	27,5– 59,5
Amido de Milho	8,4 – 21,8
Amido de Mandioca	9,6 – 24,3
Amido de Arroz	38,5 – 67,6
Celulose	3,7 – 13
Select 450[®]	28,8 – 40

Observa-se que os tamanhos dos amidos e as formas são condizentes com os dados da literatura.

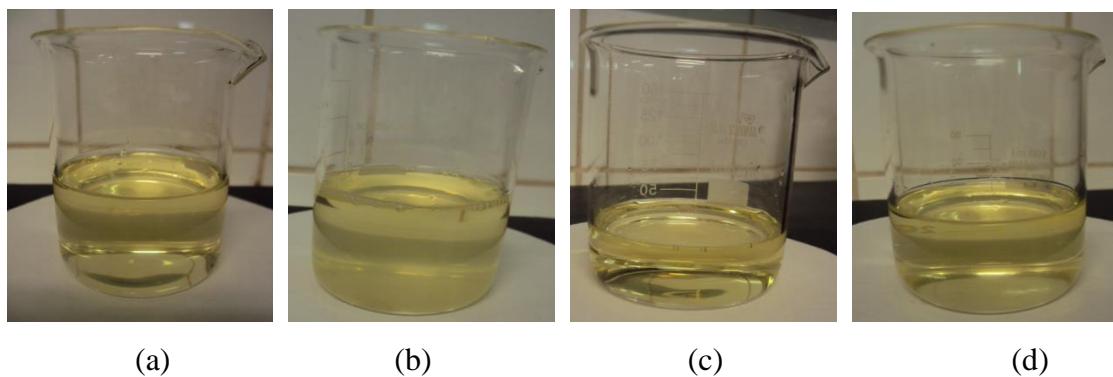
Select 450[®] possui estrutura não definida, já que se trata de um material industrial, onde a base é um silicato de alumínio e magnésio natural.

De acordo com Queiroz, a celulose do eucalipto é uma massa de fibras vegetais – como observamos no MEV obtido - de um milímetro de comprimento e cerca de 20 μm de largura (QUEIROZ; BARRICHELO, 2008).

5.2 Purificações do Biodiesel

Os biodieseis apresentaram aspectos translúcidos e límpidos como pode ser observado na figura 20, de forma ilustrativa, para algumas amostras.

Figura 20 – (a) Biodiesel sem Lavar; (b) Biodiesel lavado com água; (c) Biodiesel purificado com amido de batata - 5% (m/v); (d) Biodiesel purificado com amido de milho - 10% (m/v).



Fonte: Autora.

5.2.1 ELETROFORESE CAPILAR

A determinação de K, Na, Ca e Mg das amostras do biodiesel lavado com água, biodiesel purificado com amidos de batata (5%), de milho (10%), de mandioca (1%) e de arroz (1%) está representado na tabela 9.

Tabela 9 - Valores de cátions metálicos das amostras de Biodiesel.

	K⁺ (mg/kg)	Na⁺ (mg/kg)	Ca²⁺ (mg/kg)	Mg²⁺ (mg/kg)
W	0,185	0,411	0,241	nd
AB 5%	0,401	0,255	0,555	nd
AM 10%	0,606	0,660	1,57	nd
AK 1%	0,635	0,557	0,515	nd
AA 1%	7,371	5,37	0,503	nd
Limites ANP	5	5	5	5

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz.

As concentrações de K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ foram abaixo dos estabelecidos na RANP 07/08, ASTM D 6751 e EN 14214, exceto para amido de arroz nos casos de K⁺ e Na⁺, que excederam os valores de 5 mg/kg.

A partir desta quantidade, a porcentagem de adsorção manteve-se praticamente constante. Apesar da área superficial dos amidos, as quantidades adsorvidas não diferiram significativamente, possivelmente devido a natureza do adsorbato.

O fenômeno de adsorção ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais que constituem a biomassa e resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal. É um processo de separação relativamente simples, envolvendo o contato de uma fase fluida livre (líquida), com uma fase rígida permanente (adsorvente), granulada, que tem a propriedade de reter os metais contidos no fluido. Como o metal concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência da adsorção (FLECK et al., 2013).

5.3 Ensaios: Índice de Acidez, Alcalinidade Combinada, Glicerina Livre, Turbidez e Teor de Água.

Na primeira etapa, os biodieselos foram purificados com água e com diferentes massas de amidos, celulose e Select 450[®] no tempo fixo de agitação de 10 minutos.

Analizando todos os parâmetros, estipulou-se o valor fixo de 5% (m/v) e partiu-se para o estudo da segunda parte, onde variou-se o tempo de contato de adsorção.

5.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Primeira Etapa

O índice de acidez contabiliza a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel. É um fator importante a se determinar visto que ácidos graxos livres favorecem o processo de degradação do combustível e compromete a vida útil do motor causando corrosões, formação de depósitos e incrustações. A acidez não pode ser entendida como uma constante ou característica, pois ela se origina da hidrólise parcial dos triglicerídeos e assim se associa ao grau de degradação, qualidade e armazenamento da matéria-prima (MANIQUE et al., 2012; SERQUEIRA, 2014).

O monitoramento do índice de acidez no biodiesel durante a estocagem é extremamente importante, isto porque qualquer alteração dos valores neste período pode significar a presença de água por meio de hidrólise (DANTAS, 2010).

A tabela 10 apresenta os resultados experimentais do índice de acidez dos biodieselos antes e após as purificações, na primeira etapa.

Tabela 10 - Resultados experimentais do índice de acidez de Biodieseis antes e após as purificações estudadas - Primeira Etapa.

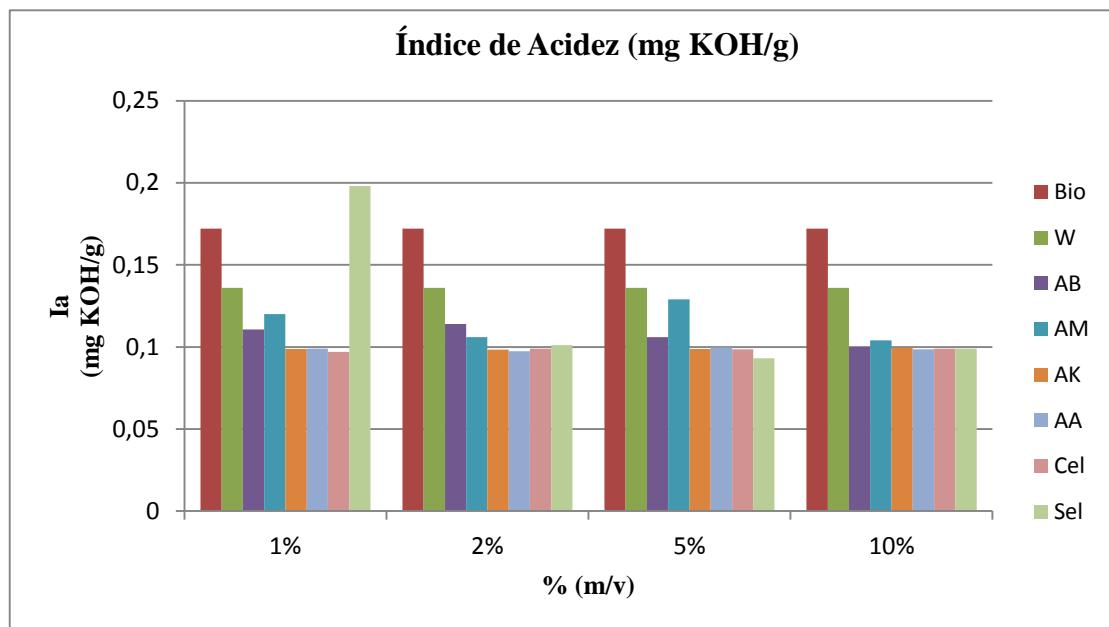
Amostra	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Amostra	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Bio	0,172 ± 0,027	Bio	0,172 ± 0,027
W	0,136 ± 0,024	W	0,136 ± 0,024
AB 1%	0,111 ± 0,003	AA 1%	0,100 ± 0,001
AB 2%	0,114 ± 0,001	AA 2%	0,097 ± 0,002
AB 5%	0,106 ± 0,004	AA 5%	0,100 ± 0,001
AB10%	0,100 ± 0,009	AA 10%	0,098 ± 0,002
AM 1%	0,120 ± 0,008	CEL 1%	0,097 ± 0,002
AM 2%	0,106 ± 0,008	CEL 2%	0,099 ± 0,001
AM 5%	0,129 ± 0,001	CEL 5%	0,099 ± 0,001
AM10%	0,104 ± 0,008	CEL 10%	0,099 ± 0,001
AK 1%	0,099 ± 0,001	SEL 1%	0,198 ± 0,001
AK 2%	0,098 ± 0,002	SEL 2%	0,101 ± 0,001
AK 5%	0,099 ± 0,001	SEL 5%	0,093 ± 0,005
AK10%	0,099 ± 0,001	SEL10%	0,099 ± 0,002
Padrão ANP	0,50 mg KOH/g	Padrão ANP	0,50 mg KOH/g

Fonte: Autora.

Onde: Bio =Biodiesel Puro sem processo de purificação; W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

O índice de acidez apresentou uma variação mínima, com bons resultados para todas as amostras, dentro das normas, abaixo de 0,50 mg KOH/g. Também é possível destacar que as purificações via seca obtiveram valores bem menores que aqueles obtidos por purificação via úmida empregando água – Figura 21.

Figura 21 - Gráfico do Índice de Acidez na primeira etapa (limite máximo: 0,50 mg KOH/g)



Fonte: Autora.

Segunda Etapa

A tabela 11 e a Figura 22 comprovam o desempenho dos adsorventes em relação ao índice de acidez, na segunda etapa. Podemos observar que houve uma diminuição em todos os casos, em relação ao biodiesel sem purificação e com o biodiesel lavado com água; e também, estes se apresentaram abaixo do máximo definidos pelas normas de qualidade. Os melhores resultados obtidos foram para o amido de batata e amido de milho, em quase todos os tempos de contato com o biodiesel. O índice de acidez do biodiesel lavado com água aumentou, em relação ao biodiesel não purificado, devido ao fato de ter realizado a lavagem ácida.

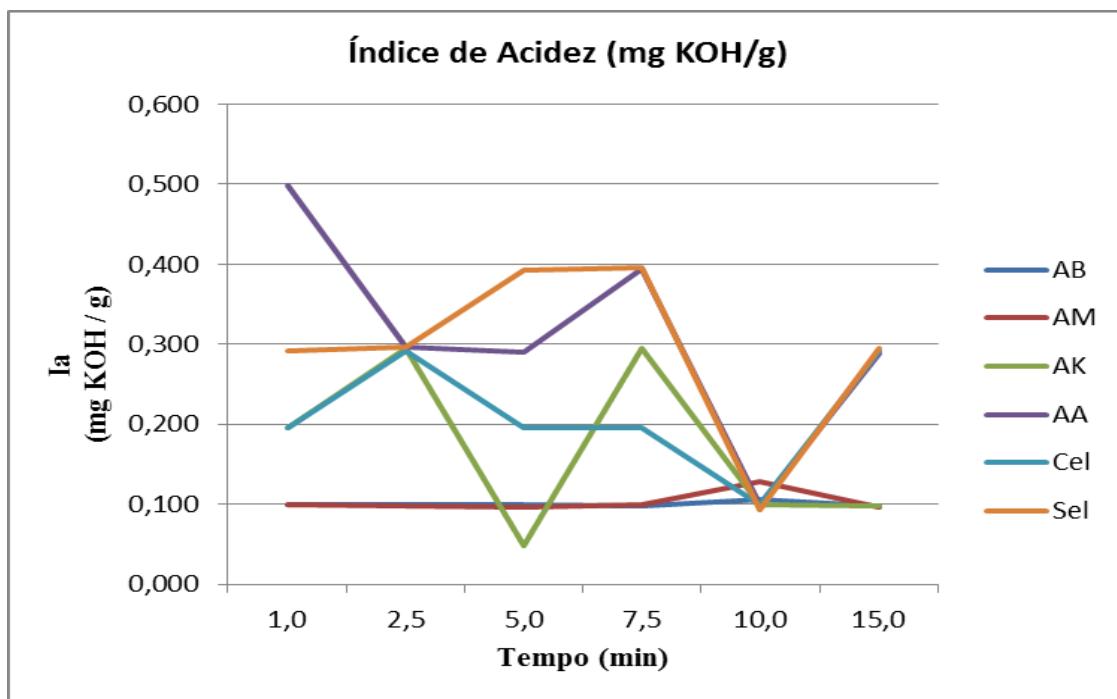
Tabela 11 - Resultados experimentais de índice de acidez do Biodiesel – Segunda Etapa.

Amostra	Tempo	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Amostra	Tempo	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Bio		0,147 ± 0,004	Bio		0,147 ± 0,004
W		0,348 ± 0,002	W		0,348 ± 0,002
AB	1 min	0,099 ± 0,001	AA	1 min	0,499 ± 0,001
	2,5 min	0,099 ± 0,001		2,5 min	0,297 ± 0,003
	5 min	0,099 ± 0,001		5 min	0,290 ± 0,003
	7,5 min	0,098 ± 0,002		7,5 min	0,394 ± 0,001
	10 min	0,106 ± 0,001		10 min	0,099 ± 0,011
	15 min	0,098 ± 0,002		15 min	0,289 ± 0,003
AM	1 min	0,099 ± 0,001	CEL	1 min	0,195 ± 0,004
	2,5 min	0,098 ± 0,002		2,5 min	0,292 ± 0,003
	5 min	0,097 ± 0,003		5 min	0,196 ± 0,004
	7,5 min	0,099 ± 0,001		7,5 min	0,196 ± 0,004
	10 min	0,129 ± 0,001		10 min	0,099 ± 0,001
	15 min	0,096 ± 0,003		15 min	0,291 ± 0,003
AK	1 min	0,196 ± 0,001	SEL	1 min	0,291 ± 0,003
	2,5 min	0,295 ± 0,001		2,5 min	0,296 ± 0,002
	5 min	0,049 ± 0,004		5 min	0,392 ± 0,001
	7,5 min	0,295 ± 0,001		7,5 min	0,395 ± 0,001
	10 min	0,099 ± 0,001		10 min	0,093 ± 0,015
	15 min	0,098 ± 0,002		15 min	0,295 ± 0,001
Limites ANP		0,5	Limites ANP		0,5

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Figura 22 - Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação ao índice de acidez na segunda etapa.



Fonte: Autora.

Padrão ANP: 0,50 mg KOH/g.

Pode-se observar que, com apenas 1 min de exposição, o AB e AM já alcançaram o menor índice de acidez.

5.3.2 ALCALINIDADE COMBINADA

Primeira Etapa

Depois que a reação de transesterificação se completa, o excesso de catalisador e os sabões tendem a se concentrar na fase da glicerina. Entretanto, algum sabão e uma pequena quantidade de catalisador podem permanecer na fase de biodiesel. Durante o decorrer do processo, pode ser útil conhecer a quantidade de sabão formado, onde está o catalisador e quão efetivo foi o processo de lavagem e remoção destes dois componentes (DIMICCOLLI, 2004; LÔBO et al., 2009).

Os efeitos negativos da formação excessiva de sabão incluem entre outros: consumo do catalisador, redução da eficácia do catalisador, dificuldade na separação da glicerina, e prevenção de purificação de biodiesel bruto. Em relação ao motor, causa problemas de corrosão, danifica injetores e entupimento de filtros (ATADASHI et al., 2010; CAVALLARI, 2012).

Nos ensaios de alcalinidade, obtiveram-se resultados aceitáveis, porém os melhores apresentados foram no uso de amido de batata (5% e 10%), amido de milho (10%) e amido de mandioca (1% e 2%). Porém houve valores aumentados em relação ao biodiesel puro e do biodiesel purificado com água, nos casos do amido de milho (1% e 2%) e da celulose (1% e 2%). A tabela 12 apresenta os resultados experimentais da alcalinidade combinada dos biodiesel antes e após as purificações, na primeira etapa.

Tabela 12 - Resultados experimentais da alcalinidade Combinada - Primeira etapa.

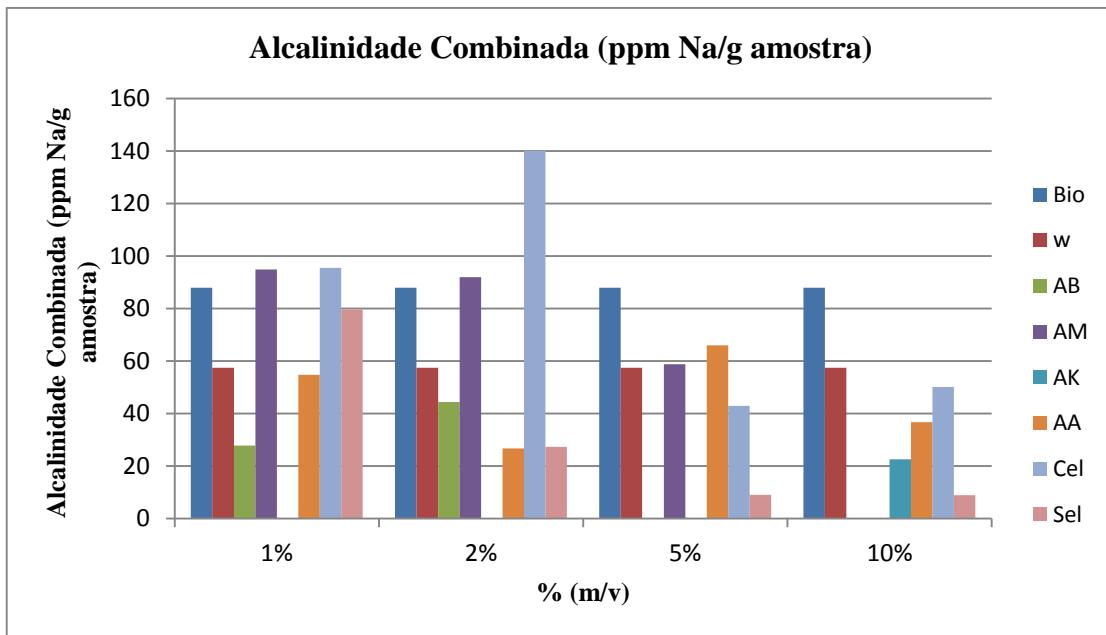
Amostra	Alcalinidade Combinada (ppm Na / g amostra)	Amostra	Alcalinidade Combinada (ppm Na / g amostra)
Bio	87,9 ± 8,0	Bio	87,9 ± 8,0
W	57,5 ± 7,0	W	57,5 ± 7,0
AB 1%	27,9 ± 3,0	AA 1%	54,7 ± 2,0
AB 2%	44,4 ± 1,0	AA 2%	26,7 ± 4,0
AB 5%	0,0 ± 0,5	AA 5%	65,9 ± 1,0
AB10%	0,0 ± 0,5	AA 10%	36,8 ± 5,0
AM 1%	94,8 ± 1,0	CEL 1%	95,5 ± 1,0
AM 2%	91,9 ± 1,0	CEL 2%	140,1 ± 1,0
AM 5%	58,8 ± 3,0	CEL 5%	42,9 ± 3,0
AM10%	0,0 ± 1,0	CEL 10%	50,1 ± 2,0
AK 1%	0,0 ± 0,5	SEL 1%	79,6 ± 1,0
AK 2%	0,0 ± 0,5	SEL 2%	27,3 ± 4,0
AK 5%	0,2 ± 0,3	SEL 5%	9,1 ± 3,0
AK10%	22,6 ± 3,0	SEL10%	8,9 ± 3,0
Padrão ANP	_____	Padrão ANP	_____

Fonte: Autora.

Onde: Bio =Biodiesel Puro sem processo de purificação; W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Se tratando do conteúdo de sabão, ainda que as normas não estabeleçam um valor limite, observa-se uma diminuição dos valores de alcalinidade, sendo mais eficiente o lavado por via seca do que por via úmida. O desempenho também pode ser conferido através da Figura 23.

Figura 23 - Gráfico da alcalinidade combinada na primeira etapa (ppm Na/g amostra).



Fonte: Autora.

Segunda Etapa

Comparando com os resultados da tabela 13 e observando o desempenho de adsorção na Figura 24, nota-se uma diminuição significativa para quase todos os adsorventes, destacando-se os amidos de batata e de milho e o Select 450®. Vale ressaltar que o Select 450® é um produto desenvolvido comercialmente para o caso de controle de sabões no processo, e por isso era esperado este bom desempenho apresentado.

Tabela 13 - Resultados experimentais de alcalinidade combinada – Segunda etapa

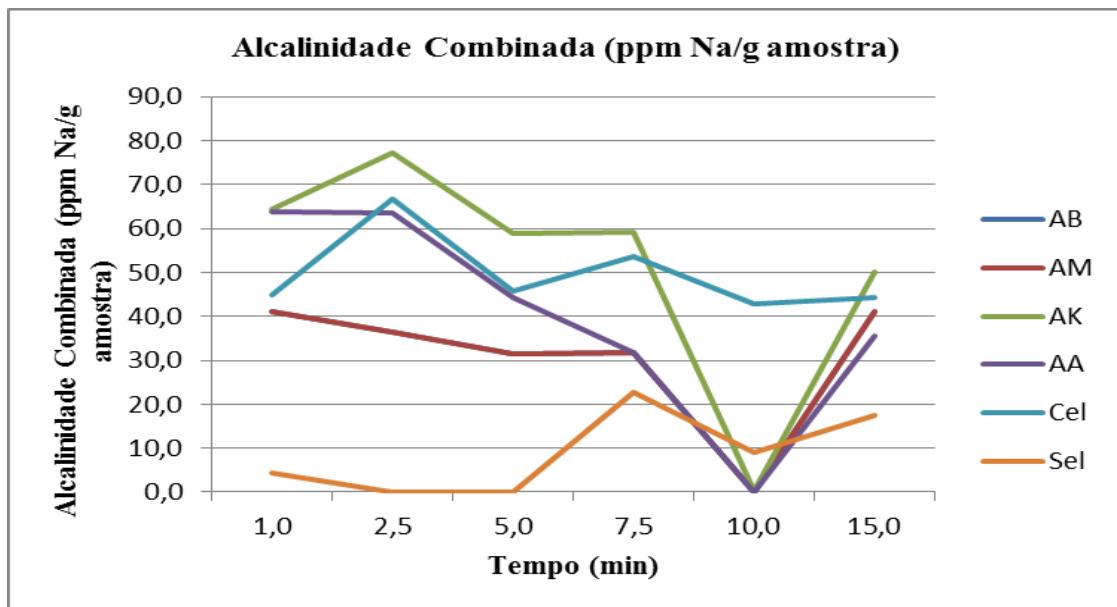
Amostra	Tempo	Alcalinidade Combinada (ppm Na/g amostra)	Amostra	Tempo	Alcalinidade Combinada (ppm Na/g amostra)
Bio		62,9 ± 5,0	Bio		62,9 ± 5,0
W		56,7 ± 3,0	W		56,7 ± 3,0
AB	1 min	41,2 ± 1,0	AA	1 min	63,9 ± 2,0
	2,5 min	36,5 ± 4,0		2,5 min	63,4 ± 2,0
	5 min	31,6 ± 4,0		5 min	44,4 ± 6,0
	7,5 min	31,9 ± 4,0		7,5 min	31,9 ± 7,0
	10 min	0,0 ± 0,5		10 min	65,9 ± 1,0
	15 min	41,2 ± 1,0		15 min	35,6 ± 5,0
AM	1 min	36,2 ± 4,0	CEL	1 min	44,9 ± 5,0
	2,5 min	31,7 ± 5,0		2,5 min	66,8 ± 1,0
	5 min	40,9 ± 4,0		5 min	45,8 ± 4,0
	7,5 min	45,3 ± 1,0		7,5 min	53,5 ± 1,0
	10 min	58,8 ± 1,0		10 min	42,9 ± 6,0
	15 min	41,1 ± 3,0		15 min	44,3 ± 4,0
AK	1 min	64,3 ± 1,0	SEL	1 min	4,5 ± 4,0
	2,5 min	77,2 ± 1,0		2,5 min	0,0 ± 0,5
	5 min	58,9 ± 2,0		5 min	0,0 ± 0,5
	7,5 min	59,3 ± 2,0		7,5 min	22,6 ± 1,0
	10 min	0,2 ± 0,5		10 min	9,1 ± 1,0
	15 min	50,1 ± 3,0		15 min	17,6 ± 1,0
Limites ANP		-----	Limites ANP		-----

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Com o decorrer do tempo de contato do adsorvente com o biodiesel, houve diminuição e/ou permaneceu constante, a partir do tempo de 1 min no caso de AB, AA e Sel. Acima de 7,5 min todas as amostras permaneceram praticamente constantes ou houve decréscimo nos valores, exceto nos tempos de 10 minutos.

Figura 24 - Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação à alcalinidade combinada na segunda etapa.



Fonte: Autora.

5.3.3 GLICERINA LIVRE

Primeira Etapa

A concentração de glicerina é um importante parâmetro de qualidade do biodiesel. Ainda, a presença de tri-, di- e monoacilgliceróis, que junto com a glicerina livre forma a glicerina total, formam depósitos de carbono no motor devido a sua combustão incompleta. Além disso, de acordo com a temperatura e com o tempo de estocagem, os glicerídeos presentes no biodiesel tendem a precipitar (MANIQUE et al., 2012; VASQUES, 2010).

A glicerina é um co-produto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. A presença de glicerol em sua mistura promove a corrosão do motor, formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor, problemas de sedimentação e da durabilidade do motor; além de liberar gases poluentes (emissão mais elevada de aldeídos e acroleína – tóxicos), em sua combustão (CAVALLARI, 2012; COSTA, 2010; GOMES et al., 2010; LÔBO et al., 2009; MANIQUE et al., 2012; MERCER;

HALAWEISH, 2011; PAULA et al., 2011; REI, 2007; SERQUEIRA, 2014; VASQUES, 2010).

As purificações apresentaram o mesmo efeito na remoção da glicerina livre, removendo praticamente toda a concentração de glicerina, como nos casos do uso do amido de batata (5%), amido de mandioca (1% e 2%), amido de arroz (1% e 5%) e celulose (10%) – tabela 14. Em contrapartida, houve valores que ultrapassaram o exigido por lei - de 0,02% - no biodiesel purificado com água, amido de milho (1% e 5%), celulose (1% e 5%) e Select 450® (5%). De forma similar ao observado para o parâmetro índice de acidez, foi possível observar – Figura 25 - que as purificações via seca foram mais eficientes em remover glicerina livre do que a purificação via úmida.

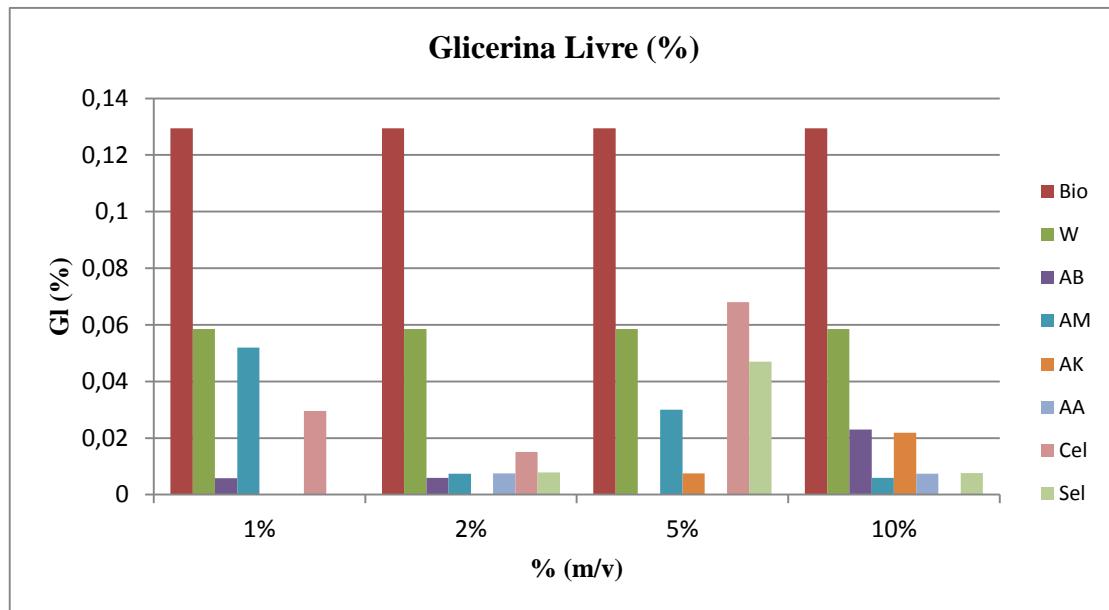
Tabela 14 - Resultados experimentais da Glicerina livre de Biodieselis – Primeira etapa.

Amostra	Glicerina Livre (%)	Amostra	Glicerina Livre (%)
Bio	$0,129 \pm 0,001$	Bio	$0,129 \pm 0,001$
W	$0,058 \pm 0,002$	W	$0,058 \pm 0,002$
AB 1%	$0,006 \pm 0,003$	AA 1%	$0,000 \pm 0,001$
AB 2%	$0,006 \pm 0,003$	AA 2%	$0,007 \pm 0,002$
AB 5%	$0,000 \pm 0,001$	AA 5%	$0,000 \pm 0,001$
AB10%	$0,023 \pm 0,001$	AA 10%	$0,007 \pm 0,002$
AM 1%	$0,052 \pm 0,001$	CEL 1%	$0,029 \pm 0,001$
AM 2%	$0,007 \pm 0,002$	CEL 2%	$0,015 \pm 0,001$
AM 5%	$0,030 \pm 0,001$	CEL 5%	$0,068 \pm 0,001$
AM10%	$0,006 \pm 0,003$	CEL 10%	$0,000 \pm 0,001$
AK 1%	$0,000 \pm 0,001$	SEL 1%	_____
AK 2%	$0,000 \pm 0,001$	SEL 2%	$0,008 \pm 0,002$
AK 5%	$0,007 \pm 0,002$	SEL 5%	$0,047 \pm 0,001$
AK10%	$0,022 \pm 0,001$	SEL10%	$0,008 \pm 0,002$
Padrão ANP	0,02%	Padrão ANP	0,02%

Fonte: Autora.

Onde: Bio =Biodiesel Puro sem processo de purificação; W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Figura 25 – Gráfico da glicerina Livre na primeira etapa (limite máximo 0,02 %)



Fonte: Autora.

Segunda Etapa

Os valores de glicerina livre do biodiesel antes e após os processos de purificação, na segunda etapa, estão representados na tabela 15.

As análises, nos biodiesel estudados neste trabalho apresentam diminuição da glicerina livre em relação ao biodiesel não purificado e lavado com água, onde os resultados foram satisfatórios dentro do especificado na RANP. Os melhores resultados obtidos foram purificação com o Select 450® em todos os tempos (exceto para o tempo de 10 min), amido de mandioca (exceto para o tempo de 5 min) e Celulose (exceto para os tempos de 1 e 10 min). Porém houve resultados abaixo das normas para os amidos de arroz (tempos de 5, 10 e 15 min), de batata (tempos de 10 e 15 min) e de milho (tempos de 1 e 2,5 min).

Tabela 15 - Resultados experimentais de glicerina livre de Biodieseis – Segunda etapa.

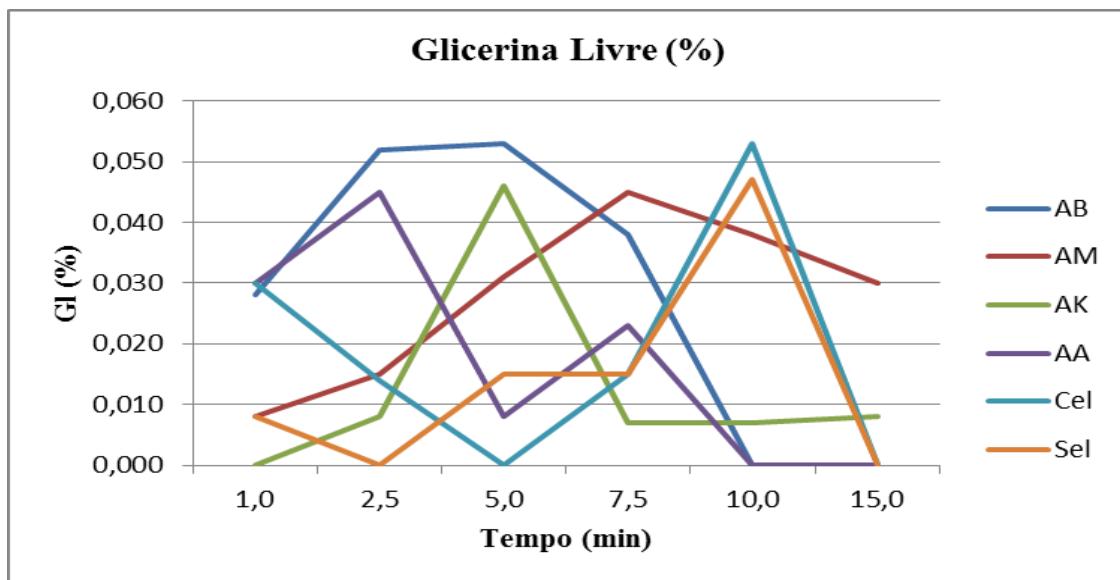
Amostra	Tempo	Glicerina Livre (% m/m)	Amostra	Tempo	Glicerina Livre (% m/m)
Bio		0,135 ± 0,001	Bio		0,135 ± 0,001
W		0,041 ± 0,002	W		0,041 ± 0,002
AB	1 min	0,028 ± 0,001	AA	1 min	0,030 ± 0,001
	2,5 min	0,052 ± 0,001		2,5 min	0,045 ± 0,001
	5 min	0,053 ± 0,001		5 min	0,008 ± 0,003
	7,5 min	0,038 ± 0,001		7,5 min	0,023 ± 0,001
	10 min	0,000 ± 0,001		10 min	0,000 ± 0,001
	15 min	0,000 ± 0,001		15 min	0,000 ± 0,001
AM	1 min	0,008 ± 0,003	CEL	1 min	0,030 ± 0,001
	2,5 min	0,015 ± 0,002		2,5 min	0,014 ± 0,001
	5 min	0,031 ± 0,001		5 min	0,000 ± 0,001
	7,5 min	0,045 ± 0,001		7,5 min	0,015 ± 0,002
	10 min	0,038 ± 0,001		10 min	0,053 ± 0,001
	15 min	0,030 ± 0,001		15 min	0,000 ± 0,001
AK	1 min	0,000 ± 0,001	SEL	1 min	0,008 ± 0,003
	2,5 min	0,008 ± 0,003		2,5 min	0,000 ± 0,001
	5 min	0,046 ± 0,001		5 min	0,015 ± 0,002
	7,5 min	0,007 ± 0,003		7,5 min	0,015 ± 0,002
	10 min	0,007 ± 0,003		10 min	0,047 ± 0,001
	15 min	0,008 ± 0,003		15 min	0,000 ± 0,001
Limites ANP		0,02	Limites ANP		0,02

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Durante a etapa de purificação via seca, os teores de glicerina livre no biodiesel bruto são reduzidos a níveis razoáveis, como pode-se notar na figura 26. Além disso, o processo tem a vantagem de não usar água, apresentar tempo de purificação significativamente menor que a lavagem com água, não gerar efluentes (CAVALLARI, 2012) e não haver a necessidade da etapa de secagem.

Figura 26 – Gráfico desempenho dos adsorventes em relação à glicerina livre na segunda etapa.



Fonte: Autora.

Padrão ANP: 0,02 %.

Ao analisarmos em relação ao tempo, de forma geral, podemos observar que os melhores desempenhos foram depois dos 5 min.

5.3.4 TURBIDEZ

Primeira Etapa

Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas, o que dá uma aparência opaca ao produto (CÉSARE et al., 2010; FACCINI et al., 2011; VASQUES, 2010). Além disso, a presença de água e de sedimentos, também provocam turbidez às amostras, onde são altamente prejudiciais ao biodiesel, pois aceleram sua deterioração e a saturação dos filtros, prejudicam sua combustão e provocam danos ao sistema de combustível (GARCIA, 2006).

A tabela 16 apresenta os valores experimentais da turbidez na primeira etapa.

Tabela 16 - Resultados experimentais da turbidez de Biodieseis- Primeira etapa.

Amostra	Turbidez (NTU)	Amostra	Turbidez (NTU)
Bio	$52,8 \pm 8,0$	Bio	$52,8 \pm 8,0$
W	$341,5 \pm 5,0$	W	$341,5 \pm 5,0$
AB 1%	$17,5 \pm 1,0$	AA 1%	$14,7 \pm 1,0$
AB 2%	$3,1 \pm 1,0$	AA 2%	$12,1 \pm 1,0$
AB 5%	$0,9 \pm 1,0$	AA 5%	$8,8 \pm 3,0$
AB10%	$0,8 \pm 1,0$	AA 10%	$2,3 \pm 3,0$
AM 1%	$29,8 \pm 1,0$	CEL 1%	$5,2 \pm 1,0$
AM 2%	$7,0 \pm 1,0$	CEL 2%	$5,8 \pm 1,0$
AM 5%	$3,3 \pm 1,0$	CEL 5%	$4,9 \pm 2,0$
AM10%	$1,6 \pm 2,0$	CEL 10%	$2,8 \pm 3,0$
AK 1%	$0,6 \pm 2,0$	SEL 1%	$0,4 \pm 2,0$
AK 2%	$0,6 \pm 2,0$	SEL 2%	$1,5 \pm 1,0$
AK 5%	$1,1 \pm 1,0$	SEL 5%	$0,4 \pm 2,0$
AK10%	$1,4 \pm 1,0$	SEL10%	$0,5 \pm 2,0$
Padrão ANP	_____	Padrão ANP	_____

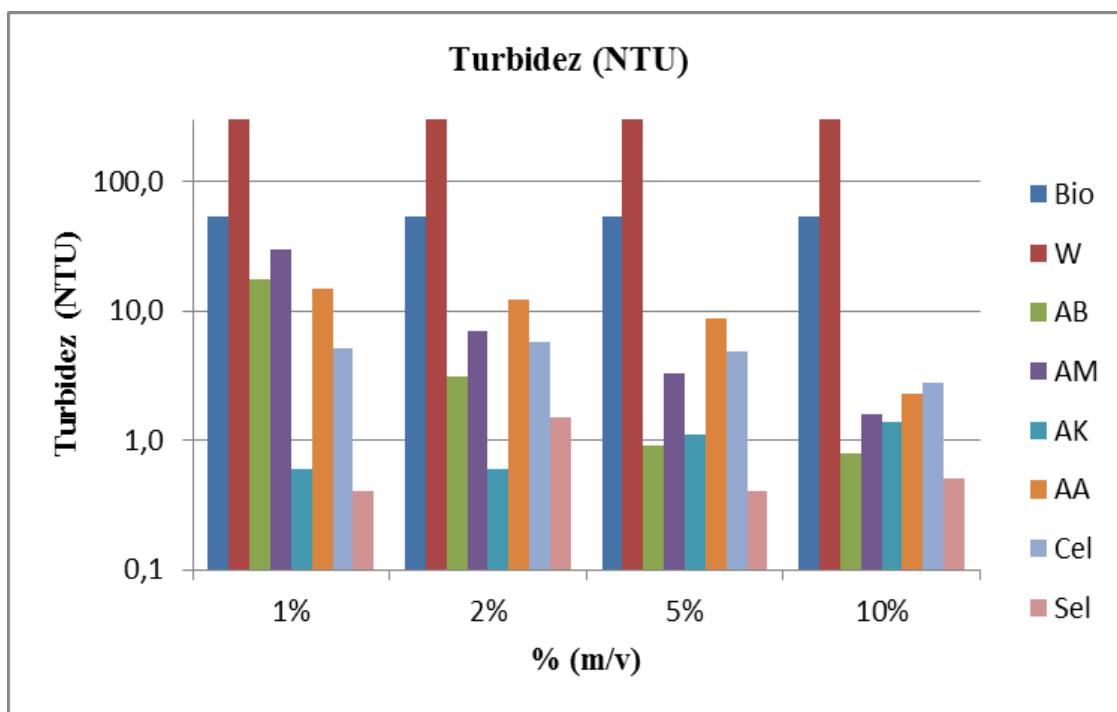
Fonte: Autora.

Onde: Bio =Biodiesel Puro sem processo de purificação; W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Pode-se observar que, no teste de turbidez, existe uma redução considerável em relação ao biodiesel não purificado e o biodiesel purificado com água, onde os melhores resultados foram para os amidos de batata (5% e 10%) e de mandioca (1% e 2%), e Select 450® (1%, 5% e 10%). O processo de purificação via úmida apresentou – na figura 27 - um grande aumento de turbidez, enquanto que os processos de purificação via seca foram altamente eficientes na remoção de turbidez.

O aspecto do biodiesel é um parâmetro considerado apenas na RANP 07/08. Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas (LÔBO et al., 2009).

Figura 27 - Gráfico de turbidez (NTU) na primeira etapa.



Fonte: Autora.

Segunda Etapa

A tabela 17 exibe os resultados das medidas de turbidez do biodiesel antes e após os diferentes processos de purificação, na segunda etapa.

A turbidez foi satisfatória (figura 28), onde a aplicação dos amidos de batata (10 e 15 min), de mandioca (15 min), de arroz (2,5 min) e Select 450[®] (todos os tempos), mostraram-se mais eficientes. Adicionalmente, o processo via seca mostrou-se muito eficiente na remoção de turbidez em comparação à purificação via úmida, independente do adsorvente utilizado.

Tabela 17 - Resultados experimentais de turbidez de Biodieseis – Segunda etapa.

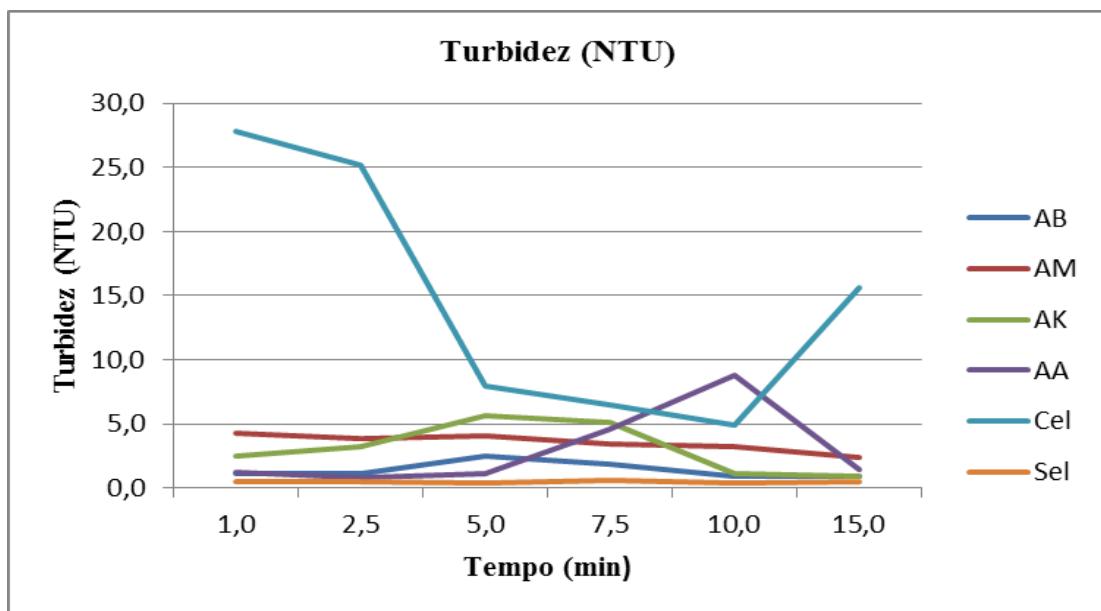
Amostra	Tempo	Turbidez (NTU)	Amostra	Tempo	Turbidez (NTU)
Bio		141,8 ± 5,0	Bio		141,83 ± 5,0
W		40,4 ± 5,0	W		40,4 ± 5,0
AB	1 min	1,1 ± 1,0	AA	1 min	1,2 ± 1,0
	2,5 min	1,1 ± 1,0		2,5 min	0,8 ± 2,0
	5 min	2,5 ± 1,0		5 min	1,1 ± 1,0
	7,5 min	1,9 ± 1,0		7,5 min	4,6 ± 1,0
	10 min	0,9 ± 1,0		10 min	8,8 ± 1,0
	15 min	0,9 ± 1,0		15 min	1,4 ± 1,0
AM	1 min	4,3 ± 1,0	CEL	1 min	27,8 ± 1,0
	2,5 min	3,8 ± 2,0		2,5 min	25,2 ± 1,0
	5 min	4,1 ± 1,0		5 min	7,9 ± 2,0
	7,5 min	3,4 ± 2,0		7,5 min	6,5 ± 2,0
	10 min	3,2 ± 2,0		10 min	4,93 ± 3,0
	15 min	2,4 ± 2,0		15 min	15,6 ± 1,0
AK	1 min	2,5 ± 3,0	SEL	1 min	0,5 ± 1,0
	2,5 min	3,2 ± 2,0		2,5 min	0,5 ± 1,0
	5 min	5,6 ± 1,0		5 min	0,4 ± 1,0
	7,5 min	5,1 ± 1,0		7,5 min	0,61 ± 1,0
	10 min	1,1 ± 4,0		10 min	0,34 ± 1,0
	15 min	0,9 ± 1,0		15 min	0,5 ± 1,0
Limites ANP		-----	Limites ANP		-----

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Como já descrito anteriormente, é necessário que o adsorvente utilizado tenha alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção das impurezas, para que o processo de purificação seja eficiente. Analisando os valores obtidos no teste de turbidez e aspecto, podemos constatar que os absorventes eliminaram as impurezas, tornando as amostras de biodieseis límpidos, translúcidos e sem turbidez.

Figura 28 – Gráfico de desempenho dos adsorventes em relação à turbidez na segunda etapa.



Fonte: Autora.

5.3.5 TEOR DE ÁGUA

Segunda Etapa

De acordo com estudos, a secagem do biodiesel muitas vezes não é o suficiente para garantir que o produto seja entregue ao consumidor final com baixo teor de água. A afinidade do biodiesel pela água torna o produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar e/ou a ineficiência do processo de secagem após a reação de transesterificação pode elevar consideravelmente o seu teor de água (DANTAS, 2010).

A água é responsável por promover a hidrólise do biodiesel. Esta reação favorece a formação de ácidos graxos livres (que irão aumentar a acidez do biodiesel), corrosão, deposição de sedimentos em tanques de armazenamento e motores de veículos, acelera a deterioração do biodiesel, a saturação dos filtros, reduz o calor de combustão, formação de cristais de gelo e passividade a micro-organismos (ATADASHI et al., 2010; CAVALLARI, 2012; DANTAS, 2010; GARCIA, 2006; KNOTHE, 2006; KNOTHE et al., 2006; LÔBO et al., 2209; MANIQUE, 2011; MARQUES et al., 2008; PAULA et al., 2011; REI, 2007).

O amido é insolúvel em água fria, porém pode absorver determinada quantidade de água reversivelmente a partir da região amorfa (SANTOS, 2009). De

forma semelhante, a celulose é higroscópica e também possui capacidade de absorver água. Isto pode explicar a remoção de água pelo uso destes adsorventes naturais.

A tabela 18 exibe os resultados experimentais do teor de água do Biodiesel antes e após as purificações estudadas. Não foi feito o teor de água no tempo de 10 minutos.

Tabela 18 - Resultados experimentais de teor de água do Biodiesel na segunda etapa.

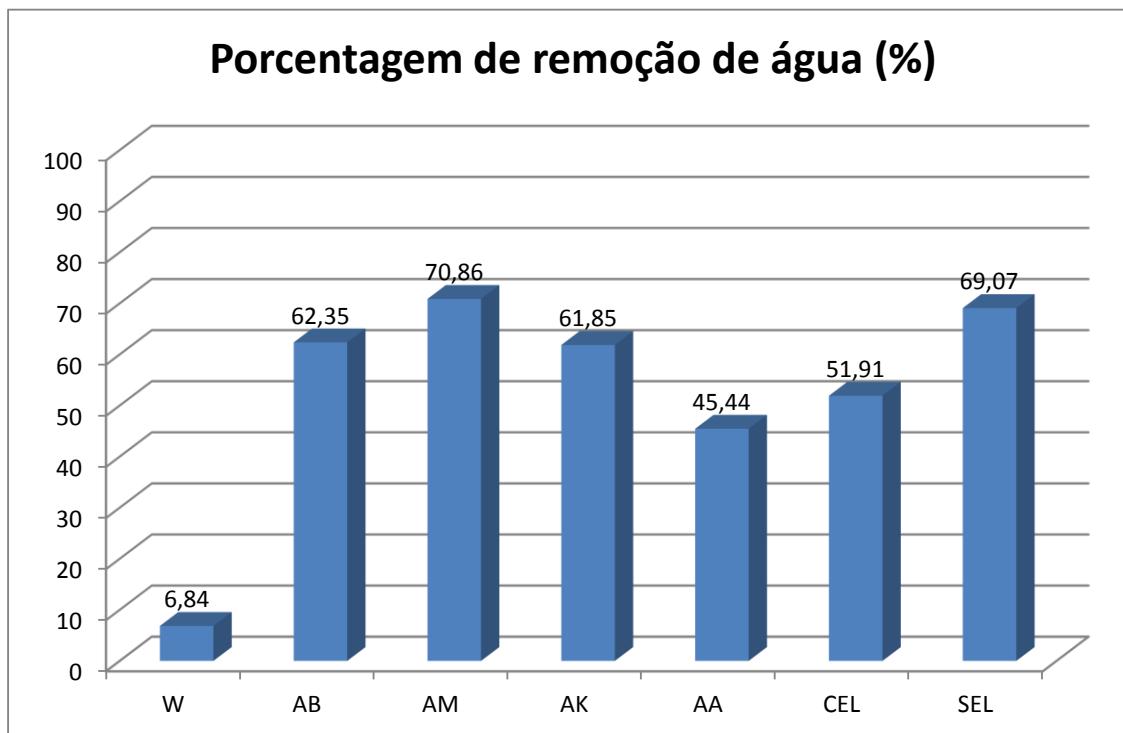
Amostra	Tempo	Teor de Água (mg/kg)	Amostra	Tempo	Teor de Água (mg/kg)
Bio		2094,0 ± 5,0	Bio		2094,0 ± 5,0
W		1950,8 ± 5,0	W		1950,8 ± 5,0
AB	1 min	636,0 ± 5,0	AA	1 min	1035,8 ± 2,0
	2,5 min	500,0 ± 9,0		2,5 min	1234,8 ± 1,0
	5 min	974,4 ± 3,0		5 min	898,5 ± 10,0
	7,5 min	734,4 ± 4,0		7,5 min	1303,2 ± 1,0
	15 min	1097,3 ± 2,0		15 min	1240,4 ± 1,0
AM	1 min	529,8 ± 5,0	CEL	1 min	836,2 ± 5,0
	2,5 min	466,3 ± 6,0		2,5 min	744,3 ± 6,0
	5 min	464,5 ± 6,0		5 min	1369,2 ± 1,0
	7,5 min	1120,5 ± 3,0		7,5 min	1289,3 ± 1,0
	15 min	469,8 ± 6,0		15 min	795,8 ± 6,0
AK	1 min	800,6 ± 5,0	SEL	1 min	634,0 ± 5,0
	2,5 min	559,7 ± 9,0		2,5 min	556,5 ± 10,0
	5 min	550,1 ± 10,0		5 min	222,5 ± 12,0
	7,5 min	686,1 ± 6,0		7,5 min	804,5 ± 5,0
	15 min	1398,1 ± 1,0		15 min	1021,4 ± 1,0
Limites ANP		200	Limites ANP		200

Fonte: Autora.

Onde: W = Biodiesel lavado com água e seco; AB = Biodiesel purificado com amido de batata; AM = Biodiesel purificado com amido de milho; AK = Biodiesel purificado com amido de mandioca; AA = Biodiesel purificado com amido de arroz; CEL = Biodiesel purificado com celulose de eucalipto; SEL = Biodiesel purificado com Select 450®.

Os valores médios de remoção de água após os processos de adsorção são representados na figura 29.

Figura 29 – Gráfico de porcentagens de remoção de água média para os adsorventes estudados.



Fonte: Autora.

Podemos verificar que o amido de milho (AM) foi o adsorvente mais efetivo na remoção de água, seguido pelos adsorventes SEL, AB, AK, CEL e AA.

5.4 Estudos da Variância

Primeira Etapa

No estudo das influências entre o tipo de material e as variações de massa, podemos destacar os seguintes dados – tabela 19 e concluímos que:

- O Cel apresentou o pior desempenho e o AK o melhor para a propriedade alcalinidade, os demais materiais possuem comportamento semelhante (*p*-valor 0,1484).
- A concentração influencia somente na propriedade turbidez; Se retiramos a concentração de 10 % m/v do conjunto de dados para a propriedade turbidez o *p*-valor será 0,0999, portanto a concentração de 10 % m/v apresenta comportamento distinto dos demais tempos, sendo mais eficiente na redução da turbidez.

Tabela 19 - Teste de anova com duplo fator sem repetição para concentração e tipo de material (AB, AM, AK, AA, Cel e Sel.) com $F_{tabelado} = 3,2874$ para concentração, $F_{tabelado} = 2,9013$ para tipo de material, ambos com 95% de confiança.

Parâmetro	Tipo de Material		Concentração	
	$F_{cal.}$	<i>p</i> -valor	$F_{cal.}$	<i>p</i> -valor
Índice de Acidez	0,9451	0,4806	1,2106	0,3399
Alcalinidade	4,2024	0,0138 [#]	2,8773	0,0709
Glicerina Livre	1,2398	0,3392	1,1817	0,3499
Turbidez	2,1604	0,1138	3,5127	0,0415 [#]

Fonte: Autora.

≠ Estatisticamente diferentes

Segunda Etapa

Em relação aos materiais e o tempo de contato destes com o Biodiesel, o teste estatístico está resumido na tabela 20.

Tabela 20 - Teste de anova com duplo fator sem repetição para os materiais AB, AM, AK, AA, Cel e Sel. com $F_{tabelado} = 2,6030$ com 95% de confiança.

Parâmetro	Tipo de Material		Tempo	
	$F_{cal.}$	<i>p</i> -valor	$F_{cal.}$	<i>p</i> -valor
Índice de Acidez	8,1748	0,0001 [#]	2,6102	0,0495 [#]
Alcalinidade	6,6702	0,0005 [#]	0,7511	0,5931
Glicerina Livre	0,7398	0,6009	0,7222	0,6130
Turbidez	7,7777	0,0002 [#]	0,4847	0,7844

Fonte: Autora.

≠ Estatisticamente diferentes

Contudo, podemos concluir que:

- O tempo não é um fator limitante para as propriedades estudadas, exceto para o índice de acidez; Se retiramos o tempo de 10 minutos do conjunto de dados e aplicarmos o método de anova com duplo fator para a propriedade índice de acidez o *p*-valor será 0,5200, portanto o tempo de 10 minutos apresenta comportamento distinto dos demais tempos, sendo mais eficiente na redução da acidez.
- Os materiais AB, AM e AK são mais eficientes para a redução da acidez e tendo um *p*-valor de 0,1323, portanto são homogêneos. Os AA, Cel e Sel possuem atividade

semelhante estatisticamente, porém não apresenta eficiência para a redução do índice de acidez, *p-valor* de 0,1038.

- Para a propriedade alcalinidade o Sel apresenta maior eficiência na remoção deste contaminante que os demais materiais. O *p-valor* dos demais materiais foi de 0,1768 confirmando a semelhança estatisticamente na redução da alcalinidade.
- O Cel possui o pior desempenho para a redução de turbidez. Enquanto o Sel é o melhor. Os materiais AB, AM, AK, AA possuem o mesmo comportamento frente a essa propriedade (*p-valor* 0,2860).

6 CONCLUSÕES

As análises dos resultados mostram que os adsorventes naturais, principalmente amido de batata e o Select 450[®], apresentaram maiores conformidades quando confrontados com os parâmetros da Resolução ANP n° 45 de 2014.

Sabendo-se que as técnicas de purificação a seco podem ser mais bem desenvolvidas, isto gera boas perspectivas para essas tecnologias quanto à qualidade do combustível obtido e a aplicabilidade em escala industrial.

Tomando por base as informações descritas no presente trabalho, as seguintes conclusões e recomendações podem ser feitas:

- Tecnologias de purificação por via úmida atendem às normas nacionais, mas o processo está associado ao elevado consumo de energia e água e descarga considerável de efluentes, que levam à poluição ambiental, assim, aumentando as preocupações ambientais.

- Os adsorventes obtiveram resultados de conformidade qualitativa no requisito alcalinidade e índice de acidez, tanto na primeira etapa quanto na segunda.

- A eficiência na remoção de glicerina residual apresenta como uma vantagem quando comparada a alguns processos de lavagem úmida.

- O amido de milho (AM) foi o adsorvente mais efetivo na remoção de água, seguido pelos adsorventes SEL, AB, AK, CEL e AA.

- A variação da massa / volume influencia somente na propriedade turbidez. Contudo, demonstrou uma redução significativa dos valores de turbidez em relação ao biodiesel não purificado com o biodiesel purificado via úmida.

- O tempo não é um fator limitante para as propriedades estudadas, exceto para o índice de acidez.

- A purificação de biodiesel com adsorvente provou consumir menos energia gerando um valor quase nulo de efluentes. Essas vantagens fazem com que este método seja mais viável ambientalmente quando comparada com a tecnologia de lavagem por via úmida.

REFERENCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n° 7, de 19 de março de 2008.** Disponível em:

<http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_7_comercializacao_biodiesel.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Resolução ANP n° 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml> Acesso em: 11 dez. 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Resolução ANP n° 42, de 24 de novembro de 2004. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/novembro/ranp%2042%20-%202004.xml>. Acesso em: 4 abr. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Resolução ANP n° 45, de 25.08.2014. Disponível em:

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0)> Acesso em: 15 out. 2014.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*).** 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para a produção de biodiesel.** 2010. 62 f. Trabalho (Graduação) - Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2010.

AMIDOS: FONTES, ESTRUTURAS E PROPRIEDADES FUNCIONAIS. **Aditivos & Ingredientes.** 2013. Disponível em:

<http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf> Acesso em: 03 abr. 2013.

ANOVA. **Portal Action.** 2014. Disponível em:

<<http://www.portalaction.com.br/content/anova>>. Acesso em: 29 Out. 2014.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A. Biodiesel separation and purification: a review. **Renewable Energy**, v.36, p.437–443, 2010.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M.N. Membrane biodiesel production and refining technology: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 5051–5062, 2011a.

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

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade.** 2011. 181 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Polymers and composites from renewable resources.** Amsterdam: Elsevier, 2008.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology.** 3rd. ed. [S.l.]: Food Science and Technology, 2009.

BERGAMIN, F. **Ottimizzazione della produzione di biodiesel di seconda generazione a partire da olio di jatropha.** 2013. 77 f. Tesi (Laurea Magistrale) - Università degli Studi di Padova, Padova, 2013.

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

BOLETIM MENSAL BIODIESEL. [S.l.]: ANP, jan. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=70331&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1397584829831>>. Acesso em: 7 fev. 2014.

BRACMORT, K.; SCHNEPF, R.; STUBBS, M.; YACOBUCCI, B.D. Cellulosic biofuels: analysis of policy issues for congress. In: **Congressional Research Service**, 2011.

BUSCEMA, S. **LCA comparativa di differenti processi di sintesi intesi del biodiesel.** 2009. 103 f. Tesi (Láurea) - Università di Bologna, Bologna, 2009.

CAMÚS, J. M. G.; LABORDA, J. A. G. **Biocarburantes Líquidos: Biodiesel y Bioetanol.** Vt4. Madrid: Informe de Vigilancia Tecnológica, 2006.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca.** 2012. 46 f. Trabalho (Graduação) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

CÉSARE, M. F. C.; CASTILLO, L.; BETETA, V. A.; CALLE, J. L. M.; LÉON, J. J. C. Evaluación de la purificación de biodiésel en la etapa final de producción. **Rev Soc Quím Perú**, v.76, n.1, 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (BRASIL). **Girassol.** Conjuntura Mensal / Outubro de 2012. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_11_14_13_43_39_girassolo_utubro2012.pdf>. Acesso em: 28 set. 2013.

COOKE, B. S.; ABRAMS,C. ; BERTRAM,B. **Purificación de biodiesel con materiales adsorbentes.** ES 2337692. 2 dec. 2009, 28 abr. 2010. Disponível em: <<http://patentados.com/patente/purificacion-de-biodiesel-con-materiales-adsorbentes/>>. Acesso em: 3 jun. de 2014.

CORREIA, I. M. S. **Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) visando a produção de biocombustíveis**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

COSTA, A. E. **Purificação de biodiesel com o uso de adsorventes alternativos**. 2010. 163 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

COSTA NETO, P. R. **Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja**. 2002. 133 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

DANTAS, M. B. **Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. 2010. 118 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel Engines**. London: Springer, 2008.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

DIMICCOLI, M. **Nuovi catalizzatori per la produzione di biodiesel**. 2004. 103 f. Tesi (Laurea) - Università degli Studi di Napoli Federico II, Facoltà di Scienze MM. FF.NN., Napoli, 2004.

EMPRESA de PESQUISA ENERGÉTICA. **Contexto Mundial e Preço do Petróleo: Uma Visão de Longo Prazo**. NT-EPE-DPG-SPT-001/2008-r0 – 10 dez. 2008.

Disponível em:

<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos_29/Contexto%20Mundial%20e%20Pre%C3%A7o%20do%20Petr%C3%B3leo%20Uma%20Vis%C3%A3o%20de%20Longo%20Prazo.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2014.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTIA, E.V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011.

FARIAS, R. F. **Introdução aos Biocombusíveis**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2010.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **Revista EIXO**, v. 2, n. 1, p. 39-52, 2013.

GALLO, G. **Biodisel**. Progetto: Ambiente, Chimica e Sviluppo Sostenibile. I.T. I.S. Giulio Natta, Padova, 2007. Disponível:
<<http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

GARCIA, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIRASSOL. In: **Portal São Francisco**. [2010?]. Disponível em:
<<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/girassol/girassol.php>>. Acesso em: 8 ago.2013.

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 271–276, 2010.

GONÇALVES FILHO, L. C.; MICKE, G. A. Development and validation of a fast method for determination of free glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A.**, v.1154, p.477-480, 2007.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starch: a Review. **Carbohydrate Polymers**, n.45, p. 253 – 267, 2001.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.83, n. 10, p.823–833, 2006.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo:Edgard Blucher, 2006.

LEERUANG, U.; PENGPRECHA, S. **Purification of biodiesel by adsorption with Activated low silica bentonite**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL PROCESSES AND ENVIRONMENTAL ISSUES, 2012, Singapore. Disponível em: <<http://psrcentre.org/images/extraimages/712043.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2014.

BRASIL. **Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 04 jun. 2013.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. vol. 1, vol. 2. Rio de Janeiro: Interciênciac, 2012.

MANDARINO, J. M. G. Características Bioquímicas e Nutricionais do Óleo e do Farelo de Girassol. Londrina: EMBRAPA-CNPSO, 1992.

MANIQUE, M. C. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, p. 56–61, 2012.

MANUALE, L.; GRECO, E.; TORRES, G.; YORI, J.C. Refino de biodiesel mediante el uso de materiales adsorbentes. In: CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA, 29, 2012. Disponível em: <<http://aqa.org.ar/pdf99/cd/Qca.%20Industrial/71.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

MARQUES, M.V; SILVA, C.F.G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p.72-85, 2008.

MERCER, E. J.; HALAWEISH, F. Determination of free glycerol in biodiesel via solid-phase extraction and spectrophotometric analysis. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 88, p. 655–659, 2011.

MORAES, D.C. Síntese de Biodiesel Etilico de Girassol Utilizando Transesterificação Alcalina Seguido da Adição on pot de H₂SO₄. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais (processamento e análises).** Florianópolis: Editora da UFSC, 1986.

MOTA, R. M.; ALMEIDA, C. G. R.; AMAZONAS, C. S. A.; RAMOS, A. L. D. Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de Biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 5; CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 8, 2012. Salvador. Disponível em: <<https://www.sigaa.ufs.br/sigaa/verProducao?idProducao=52493&key=68bb7e4ecb4a20b9759bbc9208c25982>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

MOUSDAL, D. M. Biofuels: biotechnology, chemistry, and sustainable development. Boca Raton: CRC Press, c2008.

NARDO, F. Dai semi oleosi il combustibile verde: biodiesel – studio di caratterizzazione del ciclo di vita del bio-diesel. 2006. Disponível em: <http://www.crpap.it/media/documents/crpap-www/Progetti/Seq-Cure/Documentazione/oli_vegetali.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2014.

NOGUEIRA, T.; LAGO, C.L. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 267-272, 2011.

OLIVEIRA, P. T. J. **Produção de biodiesel por via catalítica e indução de micro-ondas**. 2008. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Bragança, 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.6B, p.1313-1330, 2005.

QUEIROZ, L. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. **A celulose de eucalipto – uma oportunidade brasileira**. Vinhedo: Avis Brasilis Editora. 2008.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Zhejiang Univ Sci A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

REI, P. A .G. V. **Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do biodiesel**. 2007. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

RICHTER, E. M.; JESUS, D. P.; MUÑOZ, R. A. A.; LAGO, C. L.; ANGNES, L. Determination of anions, cations, and sugars in coconut water by capillary electrophoresis. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, p. 1134-1139, 2005.

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

SALES, A. **Production of biodiesel from sunflower oil and ethanol by base catalyzed transesterification**. 2011. Dissertation (Master) - Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2011.

SAMPER, M. B. **Biocombustibles: mito o realidad**. 2007. Practicum - Universidad Miguel Hernández de Elche, España, 2007.

SANTOS, A. P. **Extração e caracterização do amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hil) e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

SANTOS, F. A. **Biocombustíveis: prós e contras**. 2007. Disponível em:
<<http://www.fsantos.utad.pt/pub-fas/Biocombustiveis.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2014.

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SELECT-SILICATO. **Aboissa Óleos Vegetais**. 2011. Disponível em:
<<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/471/select-silicato-.html>> Acesso em: 15 abr. 2011.

SERQUEIRA, D.S. **Avaliação da estabilidade oxidativa de misturas binárias de biodiesel metílicos obtidos a partir de óleos de soja, algodão, canola, girassol, milho e residual**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SEBRAE. **Manual do Biodiesel**. 2006. Disponível em:
<[http://www.storck.com.br/site_biodiesel/Figuras%20para%20site/Cartilha_SEBRAE,\[2008?\]%20biodiesel.pdf](http://www.storck.com.br/site_biodiesel/Figuras%20para%20site/Cartilha_SEBRAE,[2008?]%20biodiesel.pdf)>. Acesso em: 12 jun.2014.

SILVA, G. M.; QUADRI, M. B.; COSTA, A. E.; DIAS, R. **Avaliação da remoção do glicerol livre do biodiesel por adsorção**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009. Uberlândia. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/85421241.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2013.

SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. Uso de Agua em la Purificación de Biodiesel: Optimización Mediante el Control de Propiedades Eléctricas de Efluentes. **AUGMDOMUS**, v. 4, p. 159-168, 20012.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; BARCARO, P. Biodiesel de óleo de girassol e etanol. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 1, p. 1-5, 2005.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TEORIA GERAL SOBRE ELETROFORESE CAPILAR. Capítulo 2. **PUC-Rio** - Certificação Digital Nº 0212144/CA. 2013. Disponível em:
<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10019/10019_3.PDF>. Acesso em: 05 dez.2013.

TURBIDEZ. **Limnologia**. 2013. Disponível em:
<<http://www.ufrn.br/institutos/it/de/acidentes/turb.htm>>. Acesso em: 05 dez. 2013.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono-e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VAZ, S. J. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011.

ZANICHELLI, D. **Processi di biorefining per l'estrazione di secondary chemical building blocks da sottoprotti dell'agro-industria**. 2008. Tesi (Dottorato) - Università di Bologna, Bologna, 2008.