

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“AVALIAÇÃO DA POLPA KRAFT DE
CELULOSE NA PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL DE GIRASSOL”**

ANDRÉ LUIZ SQUISSATO

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS
JUNHO DE 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“AVALIAÇÃO DA POLPA KRAFT DE
CELULOSE NA PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL DE GIRASSOL”**

ANDRÉ LUIZ SQUISSATO
(Dissertação de Mestrado)

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Área de concentração: Química

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS
JUNHO DE 2015

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

S774a Squissato, André Luiz, 1990-
2015 Avaliação da polpa kraft de celulose na purificação de biodiesel de
girassol / André Luiz Squissato. - 2015.
104 f. : il.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Girassol - Teses. 4.
Purificação - Teses. I. Abarza Muñoz, Rodrigo Alejandro. II.
Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54



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



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 218/PPQUI.

DATA: 19/06/2015

DISCENTE: André Luiz Squissato

MATRÍCULA: 11322QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação da polpa kraft de celulose na purificação de biodiesel de girassol.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

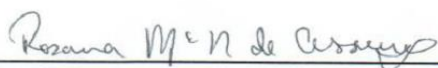
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

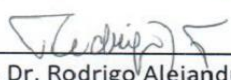
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de métodos analíticos para o monitoramento in situ da contaminação/degradação do biodiesel e suas misturas com óleo diesel em condições simuladas de armazenamento.

Às nove horas do dia dezenove de junho do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Marcelo Firmino de Oliveira, da Universidade De São Paulo, Rosana Maria Nascimento de Assunção, do Instituto de Química da UFU e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, 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 na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) 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 a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será manido.

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 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Dr. Marcelo Firmino de Oliveira
USP


Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU


Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

“A persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Spencer Chaplin)

Agradecimentos

Agradeço a Deus que sempre iluminou meu caminho proporcionando forças para que eu pudesse seguir em direção as melhores escolhas.

Agradeço a toda minha família independente do local onde reside. Meus pais, tios, avôs e avós, primos obrigado pelos conselhos, pela paciência, pelo carinho, pelas orações dedicadas.

Aos pilares da minha vida, meu pai Júlio, minha mãe Myria, meu irmão e melhor amigo Luiz Felipe, obrigado pelos ensinamentos, pelo carinho, pelo incentivo, pela paciência e por tudo que fizeram para que este trabalho fosse realizado.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz por todo o conhecimento adquirido, pela paciência e incentivo, pela confiança e pela amizade construída nestes anos trabalhando juntos.

Ao prof. Dr. Eduardo Mathias Richter também pelos conhecimentos e contribuições para o meu crescimento dentro e fora do laboratório.

Ao prof. Dr. Daniel Pasquini por todo o conhecimento, pela confiança depositada, pela paciência, por ceder o seu laboratório para realização de parte do projeto e pela amizade.

A todos os membros do Instituto de Química, professores e técnicos que de forma direta ou indireta cooperaram para o meu conhecimento e realização do trabalho.

A todos os membros e amigos do NUPE pelos momentos de descontração, pelos conselhos, pela ajuda nas discussões, pelas horas exaustivas de trabalho, porém divertidas, obrigado por tudo.

A todos os meus amigos de graduação em especial, Felipe (Bacon), Lourival (Careca), Guilherme (Macaco), Wélique, Lucianno, Paulo, Leonardo Freitas.

Aos meus amigos de infância, Vaine (Magrelo), Vitor (Nariz), Felipe (Robgol), Anderson (Bob), Marco Aurélio (Markim), Deivid (Bizão), Fernando (Ganso) e Osvaldo que sempre estiveram ao meu lado nos momentos tristes e felizes, obrigado pelos conselhos, pela paciência e pelos intermitentes momentos de descontração.

Às agências de fomento, FAPEMIG, CAPES e CNPq, pela bolsa de Mestrado, pelos auxílios financeiros nos projetos e nos congressos em que participei.

Resumo

Neste trabalho foi preparado o biodiesel metílico de girassol por transesterificação alcalina sendo sua purificação realizada através do uso de celulose de eucalipto e comparada com o processo utilizando água deionizada. A polpa Kraft de celulose foi caracterizada por infravermelho (FTIR), raio-x (DR-X), massa molecular viscosimétrica, teor de água, análise morfológica das fibras e teores de α -celulose e hemicelulose. Após as purificações as impurezas avaliadas foram glicerol, metanol, conteúdo de água e metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}). As fibras de celulose foram fracionadas em três tamanhos diferentes por peneiramento (tamanho dos poros de peneira de 500, 600 e 1,180 μm) e estudadas a fim de encontrar o melhor tamanho na retenção os contaminantes. A massa de celulose adicionada à coluna constituiu outro parâmetro importante no processo, neste caso variou-se em 0,2 g e 1,0 g. A pressão exercida sobre o sistema de purificação foi avaliado em dois casos, o primeiro sob pressão atmosférica e o segundo por uma bomba que gerou 1,22 atm de pressão na coluna contendo o biodiesel, além disso, o diâmetro da coluna foi variado entre 1,0 e 1,3 cm com o intuito de verificar se há alguma melhoria na purificação. A caracterização físico-química do biodiesel de todos os testes foram realizados de acordo com os as normas e limites estabelecidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis) para estabilidade oxidativa à 110 °C, viscosidade cinemática à 40 °C, densidade à 20 °C, teor de água, índice de acidez, glicerol livre e metanol residual. O sistema que apresentou a melhor eficiência na remoção das impurezas foi à constituída da celulose de 500 μm , com massa de 1,0 g deste material na coluna com 1,3 cm de diâmetro e sob pressão exercida pela bomba. Nesta condição, as quantidades de livre glicerol, água e metanol no biodiesel purificado foram $0,0081 \pm 0,0001$ $0,268 \pm 0,009\%$ w/w e 636 mg kg^{-1} , respectivamente. Os resultados indicam que este adsorvente celulósico é um material promissor para a purificação de biodiesel em vez de utilizar a água de lavagem, evitando a geração de grandes volumes de águas residuais.

Palavras chave: Celulose de eucalipto, biodiesel, girassol, purificação, adsorção.

Abstract

In this work was prepared methyl sunflower biodiesel by transesterification alkaline, the purification step was performed by use of eucalyptus pulp and compared with the process using deionized water. The Kraft pulp was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-rays (X-RD), viscosimetric molecular mass, water content, morphological analysis and levels of α -cellulose and hemicellulose. After purification were evaluated impurities free glycerol, methanol, water and alkali metal content alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}). The cellulose fibers were fractionated into three sizes different by sieving (sieve pore sizes of 500, 600 and 1,180 μm) and studied in order to find the best size retention of contaminants. The cellulose mass added to the column was another important process parameter, in this case, was varied in 0.2 g and 1.0 g. The pressure exerted on the purification system was evaluated in both cases, first under atmospheric pressure and the second by a pressure generating pump of 1.22 atm column containing biodiesel Furthermore, the column diameter was varied between 1.0 and 1.3 centimeters, to see if any improvement in purification. The physicochemical characterization of biodiesel all tests were performed in accordance with the rules and limits set by ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels) for oxidative stability to 110 °C kinematic viscosity at 40 °C, the density 20°C, water content, acid number, residual glycerol and free methanol. The system showed the best performance in the removal of impurities consisted of cellulose fibers 500 μm with a mass of 1.0 g of this material on a column 1.3 cm in diameter, and pressure exerted by the pump. In this condition, the amounts of free glycerol, methanol, and water in biodiesel purified were 0.0081 ± 0.0001 , $0.268 \pm 0.009\%$ w/w and 636 mg kg^{-1} , respectively. The results indicate that this cellulosic adsorbent is a promising material for biodiesel purification instead of using the wash water, preventing the generation of large volumes of wastewater.

Keywords: Eucalyptus pulp, biodiesel, sunflower, purification, adsorption.

Lista de figuras

Figura 1 – Oferta interna de energia.....	7
Figura 2 – Consumo final de energia por fonte.....	8
Figura 3 – Transesterificação de óleos e gorduras	13
Figura 4 – Mecanismo de formação do biodiesel por transesterificação alcalina.....	15
Figura 5 – Porcentagem das matérias primas que são utilizadas na produção de biodiesel.....	16
Figura 6 – Produção total de grãos por cultura	18
Figura 7 – Moléculas dos antioxidantes TBHQ e BHT	20
Figura 8 – Mecanismo de ação de antioxidantes.....	20
Figura 9 – Formação de sabão de ácidos graxos	25
Figura 10 – Estrutura da <i>D</i> -glucose.....	33
Figura 11 – Representação da macromolécula de celulose	33
Figura 12 – Diagrama de fases do polimorfismo da celulose	35
Figura 13 – Estrutura da uma fibra vegetal e sua organização.....	37
Figura 14 – Estrutura hierárquica da constituição de uma microfibrila	37
Figura 15 – Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose	38
Figura 16 – Precursores primários da lignina.....	39
Figura 17 – Esquema estrutural da lignina	40
Figura 18 – Sistema elaborado para a preparação do biodiesel metílico de girassol	47
Figura 19 – Decantação das fases glicerina (fase inferior) e mistura de ésteres (fase superior) após término da reação.....	48
Figura 20 – A – folha da celulose Kraft de eucalipto, B – fragmentos de diferentes tamanhos obtidos após a moagem e peneiramento.....	49
Figura 21 – Sistema elaborado para purificação do biodiesel com celulose.....	52
Figura 22 – Esquema elaborado para purificação do biodiesel sob pressão da bomba.	54

Figura 23 – Esquema da reação de derivatização com MSTFA para determinação simultânea de metanol e glicerol	60
Figura 24 – Cromatografia de camada delgada da reação de transesterificação metílica do óleo de girassol	62
Figura 25 – Espectro de Infravermelho da celulose em diferentes tamanhos	64
Figura 26 – Padrões DR-X obtidos da celulose.....	65
Figura 27 – Etapa de purificação do biodiesel com água deionizada.....	70
Figura 28 – Comparação entre amostras de biodiesel não purificado e purificado pela coluna de celulose.....	72
Figura 29 – Retenção de glicerol e metanol no biodiesel em relação ao tempo	74
Figura 30 – Retenção de água no biodiesel de girassol em relação ao tempo.....	75
Figura 31 – Comparação na coloração do biodiesel antes e após a purificação na coluna de celulose	76
Figura 32 – Cromatograma da curva de calibração para a maior concentração.....	89
Figura 33 – Cromatograma do biodiesel metílico de girassol purificado pelo experimento F	89
Figura 34 – Cromatograma comparativo entre a curva de calibração (acima) e o biodiesel purificado (abaixo).	90

Lista de tabelas

Tabela 1 – Especificações propostas pela ANP e métodos aplicados	5
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras.....	10
Tabela 3 – Conteúdo e rendimento de óleo para algumas matérias primas com potencial para a produção de biodiesel	11
Tabela 4 – Composição química do óleo de girassol	19
Tabela 5 – Composição de ácidos graxos do biodiesel metílico de girassol	63
Tabela 6 – Caracterização da polpa de celulose	66
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de girassol purificado com celulose de diferentes tamanhos e com água deionizada.....	68
Tabela 8 – Resultados das análises de glicerol, metanol e conteúdo de água do biodiesel metílico de girassol purificado com celulose	70
Tabela 9 – Tempo de filtração e vazão de biodiesel purificado para cada experimento realizado	73
Tabela 10 – Comparação entre as purificações com celulose e água deionizada na remoção de metais alcalinos do biodiesel.....	76

Lista de Siglas

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BEN - Boletim Energético Nacional

BHT - Butil-hidroxitolueno

BMG - Biodiesel Metílico de Girassol

BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel

BSTFA - N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CEN - European Committee for Standardization

CG-FID - Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama

CCD - Cromatografia de Canada Delgada

CE-C⁴D - Eletroforese Capilar com detecção condutométrica sem contato acoplado capacitivamente

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

EN - European Norm

ISO - International Organization for Standardization

MSTFA - N-metil-trimetilsililtrifluoroacetamida

m/m - Massa por massa

LD - Limite de Detecção

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel

ppm - Partes por milhão

rpm - Rotações por minuto

TBHQ - Tert-Butilhidroquinona

v/v - Volume por volume

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Biodiesel: Definição e Legislação	4
2.2. Vantagens e Desvantagens.....	6
2.3. O Biodiesel no Brasil	7
2.4. Óleos vegetais e gorduras	9
2.5. Óleos vegetais como combustíveis	11
2.6. A produção do biodiesel	13
2.7. Transesterificação alcalina.....	14
2.8. Matérias primas para a produção de biodiesel	15
2.9. Óleo de Girassol.....	17
2.10. Impurezas presentes no biodiesel	21
2.10.1. Glicerol livre	21
2.10.2. Metanol.....	22
2.10.3. Teor de água/umidade	22
2.10.4. Metais Alcalinos.....	22
2.10.5. Metais pesados	23
2.10.6. Mono-, di- e triglicerídeos.....	23
2.11. Purificação do Biodiesel	24
2.11.1. Métodos de purificação por via úmida.....	24
2.11.1.1. Purificação com água deionizada/destilada.....	25
2.11.1.2. Purificação com ácidos minerais.....	26
2.11.1.3. Purificação com solventes orgânicos	26
2.11.2. Métodos de purificação por via seca	27
2.11.2.1. Adsorção.....	27
2.11.2.2. Purificação com Magnesol e sílica gel	29

2.11.2.3. Purificação com resinas de troca iônica	30
2.11.2.4. Purificação com carvão ativado	31
2.11.2.5. Purificação com membranas	31
2.12. Celulose e suas propriedades	32
2.12.1. Celulose do tipo I	36
2.13. Estrutura das fibras vegetais	36
2.13.1. Hemiceluloses	38
2.13.2. Lignina	39
2.14. Extração da celulose	40
2.15. Celulose como material adsorvente	42
3. OBJETIVOS	46
3.1. Objetivo Geral.....	46
3.2. Objetivos Específicos	46
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
4.1. Reagentes	47
4.2. Síntese do biodiesel de girassol	47
4.3. Preparação da celulose.....	48
4.4. Caracterização da celulose.....	49
4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	49
4.4.2. Teor de umidade.....	50
4.4.3. Teor de α -celulose	50
4.4.4. Teor de Hemiceluloses	50
4.4.5. Massa molecular viscosimétrica.....	50
4.4.6. Difração de Raios-X (DR-X)	51
4.4.7. Análise Morfológica.....	51
4.5. Purificação do biodiesel.....	51
4.5.1. Purificação com água deionizada.....	51

4.5.2. Purificação com as fibras de celulose de diferentes tamanhos.....	52
4.5.3. Ensaio de purificação com a celulose	53
4.6. Caracterização do biodiesel	55
4.6.1. Índice de Acidez.....	55
4.6.2. Viscosidade Cinemática	55
4.6.3. Estabilidade Oxidativa	56
4.6.4. Densidade/Massa específica.....	56
4.6.5. Teor de água	57
4.6.6. Cromatografia de Camada Delgada	57
4.6.7. Análise por Cromatografia à Gás (teor de ésteres, glicerina livre e metanol)58	
4.6.8. Metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+})	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. Cromatografia de Camada Delgada da reação de transesterificação	61
5.2. Composição do biodiesel metílico de girassol.....	63
5.3. Caracterização da celulose.....	64
5.3.1. Espectro de infravermelho	64
5.3.2. Difração de Raios-x.....	65
5.3.3. Propriedades físicas e químicas da celulose.....	66
5.4. Purificação do biodiesel com as fibras celulósicas	67
6. CONCLUSÕES	77
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	78
8. REFERÊNCIAS	78
ANEXO	89

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por combustíveis fósseis em todos os setores, tais como, transporte, geração de energia e processos industriais, origina preocupações ambientais, sendo as emissões de carbono e compostos sulfurosos as de maiores dimensões. Nesse sentido, uma das alternativas encontradas é a utilização de um biocombustível derivado de fontes renováveis: o biodiesel. O fato de o biodiesel poder ser usado puro ou em mistura facilita sua introdução na frota atual de veículos automotivos, sem nenhuma modificação dos motores, além disso, tem influências significativas na redução de emissões, tais como, hidrocarbonetos não queimados redução de até 68%, material particulado em 40%, monóxido de carbono em 44%, óxidos de enxofre em 100%, e hidrocarbonetos aromáticos de 80 a 90% [TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013].

Biodiesel foi definido pela American Society for Testing e Materiais (ASTM) como alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de matérias-primas lipídicas, tais como óleos vegetais ou gorduras animais, para utilização em motores movidos a diesel, sendo uma fonte alternativa de energia em motores a diesel em sua forma pura ou como uma mistura (blendas) com o combustível diesel convencional [SALEH *et al.*, 2010].

Existem diversas matérias-primas que podem ser utilizadas na produção do biodiesel. Plantas oleaginosas como milho [DANTAS *et al.*, 2011], soja [RAHIMI *et al.*, 2014], pinhão-mansão [JAIN *et al.*, 2013], girassol [SILER-MARINKOVIC *et al.*, 1998], canola [LIN *et al.*, 2011], algodão [FERNANDES *et al.*, 2012], dentre outras podem ser citadas. Além disso, o biodiesel pode ser também produzido a partir de gorduras e óleos residuais utilizados em frituras que posteriormente seriam descartados no meio ambiente de maneira não adequada [TOMASEVIC *et al.*, 2003].

Dentre as oleaginosas citadas, a semente de girassol possui características essenciais à produção de biodiesel. O girassol é uma planta que não exige muitos cuidados, é tolerante a variações climáticas por possuir baixa exigência hídrica e, além disso, de 48 a 52% de óleo podem ser extraídos da semente de girassol, que apresenta um elevado teor de ácidos graxos insaturados [SANTOS *et al.*, 2011].

A transesterificação é o método mais comum para a produção de biodiesel devido à sua facilidade de execução. Os triglicerídeos de gorduras e óleos são transesterificados utilizando álcoois de cadeia curta, tais como o metanol e etanol, na presença de catalisadores alcalinos como hidróxidos de sódio e potássio, etóxidos e

metóxidos, originando ao final da reação uma mistura de ésteres (biodiesel) e o glicerol como subproduto que é separado do produto por decantação [SALEH *et al.*, 2010].

Após o término da reação, duas fases se formam a mistura de ésteres na fase superior menos densa e o glicerol mais denso que permanece na fase inferior. O biodiesel é separado do glicerol em um decantador cujo processo de separação é lento. Entretanto, mesmo após a retirada do glicerol, existe a possibilidade de que uma quantidade de contaminantes permaneça solubilizada juntamente ao produto tais como álcool residual, mono-, di- e tri-glicerídeos que não reagiram e resquícios do catalisador utilizado, além da presença de água [ATADASHI *et al.*, 2011].

A presença destes contaminantes dificulta a comercialização do biodiesel já que o mesmo não atende as especificações exigidas pelas normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e European Standard (EN), e, além disso, provoca efeitos negativos nos motores a diesel.

O excesso de álcool presente no biodiesel provoca a deterioração de peças de borracha, abaixamento do ponto de fulgor que está relacionado a problemas no armazenamento e transporte, aumenta a solubilidade do glicerol no combustível, diminuição da viscosidade, corrosão das peças de alumínio e possui a capacidade de atrair umidade para o biodiesel. A presença de água provoca a redução do calor de combustão do combustível, corrosão das peças internas como as bombas injetoras, promove reações de hidrólise dos ésteres graxos e diminuição da estabilidade oxidativa, além do crescimento bacteriano causando degradação do biodiesel e entupimento de filtros. Os resquícios de catalisador como hidróxidos de sódio ou potássio podem provocar reações de neutralização com os ácidos graxos livres no biodiesel e formar sabões que causam emulsificação e danos nas bombas injetoras [ATADASHI *et al.*, 2011; BERRIOS *et al.*, 2008].

A purificação do biodiesel bruto é normalmente realizada através de duas técnicas; purificação molhada ou seca. A purificação seca utiliza substâncias como silicatos (Magnesol[®]) [FACCINI *et al.*, 2011], resinas de troca iônica (Amberlite[®], Purolite[®]) [KOUZU *et al.*, 2013], carvão ativado [FADHIL *et al.*, 2012], ou membranas [SALEH *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2012; GOMES *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2013]. Estes adsorventes possuem sítios que interagem fortemente com moléculas polares de metanol, etanol, glicerol e água mantendo-as retidas enquanto o biodiesel flui pelo sistema. A purificação molhada pode ser efetuada utilizando-se água deionizada aquecida [VAN GERPEN, 2005; GONZALO *et al.*, 2010], soluções ácidas como ácido

fosfórico ou sulfúrico [ÇAYLI *et al.*, 2008; KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996] ou por solventes orgânicos [KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996], onde as interações entre os contaminantes e os líquidos são responsáveis por purificar o biodiesel.

Convencionalmente a purificação utilizando-se água destilada ou deionizada quente é a técnica mais utilizada para remover as impurezas, tais como sais de catalisadores, glicerol e álcool residual do biodiesel. No entanto, o grande inconveniente do uso de água para purificar o biodiesel é aumento no custo de produção e a grande quantidade de águas residuais, sendo que para cada litro de biodiesel purificado, 10 L de água residual são produzidas [SALEH *et al.*, 2010].

A utilização de processos adsortivos é uma alternativa que tem gerado bons resultados na separação e purificação de biodiesel. Materiais como sílica gel, carvão ativado, resinas sulfonadas, além de produtos naturais como casca de arroz, possibilitam a remoção dos contaminantes sem que haja gastos excessivos com água e tratamento dos efluentes gerados, além da capacidade de regeneração dos materiais adsorventes para a reutilização no processo. [STOJKOVIĆ *et al.*, 2014; ATADASHI *et al.*, 2011].

Na busca por alternativas que, além de altamente eficientes, sejam biodegradáveis e que não causem interferência na qualidade do biodiesel, a aplicação de produtos naturais leva em conta dois fatores muito importantes: a quantidade em que o material se encontra na natureza deve ser considerável e, além disso, ser renovável. Diante deste fato a fibra de celulose possui potencial para ser utilizada na purificação de biodiesel, podendo substituir total ou parcialmente a água durante o processo de purificação do biodiesel.

A celulose está entre os polímeros mais abundantes derivados da biomassa na natureza e sua escala de produção chega a 10^{12} toneladas por ano. Além da sua utilização na forma nativa a celulose é precursora de vários produtos, como na fabricação de papel, revestimentos em geral, formulação de cosméticos entre outros [HEINZE *et al.*, 2006; KLEMM *et al.*, 2005]. Estudos também mostram que a fibra de celulose possui a propriedade de adsorver uma série de compostos orgânicos como pesticidas [WANG *et al.*, 2007] e corantes em águas residuais [CRINI, 2008; BOUSHER *et al.*, 2007].

Baseado nestas considerações, a tecnologia de purificação do biodiesel utilizando a celulose possui grande potencial no âmbito econômico por ser um material abundante, barato e ambientalmente favorável por minimizar o uso de água durante o processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel: Definição e Legislação

De acordo com a Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, biodiesel é um 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, contida no Regulamento Técnico ANP nº. 4/2012, que integra a referida resolução [ANP, 2015 A].

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). Esta mesma lei 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. A partir de 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis [ANP, 2015 B].

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambientais, econômicos e sociais e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o país. Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas, principalmente agricultores do semiárido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel [GARCEZ *et al.*, 2009].

Outro benefício para a sociedade, resultante da ampliação do uso do biodiesel, é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo.

De acordo com o regulamento técnico da Resolução Nº 4/2012 a determinação das características do biodiesel é realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "European Committee for Standardization" (CEN).

Tabela 1: Especificações propostas pela ANP e métodos aplicados [ANP, 2015 A].

Característica	Unidade	Límite	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido	-	-	-
Massa Específica a 20° C	Kg m ⁻³	850-900	7148/14065	1298/4052	3675/12185
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm ² s ⁻¹	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200	-	6304	12937
Contaminação Total, máx.	mg kg ⁻¹	24	-	-	12662/15995
Ponto de Fulgor, mín ⁽¹⁾	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Resíduo de Carbono, máx. ⁽²⁾	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas Sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre Total, máx.	mg kg ⁻¹	10	15867	5453	20846/20884
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15554/15555/15553 /15556	-	14108/14109/14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15553/15556	-	14538
Fósforo, máx.	mg kg ⁻¹	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx.	-	1	14539	130	2160
Número Cetano ⁽³⁾	-	Anotar	-	613/6890 ⁽⁴⁾	5165
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	°C	7	14747	6371	116
Índice de Acidez, máx.	mg KOHg ⁻¹	0,50	14448	664	14104 ⁽⁵⁾

Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	15341 ⁽⁵⁾ /15771	6584 ⁽⁵⁾	14106 ⁽⁵⁾ /14106 ⁽⁵⁾
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,05	15343	-	141109 ⁽⁵⁾
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111 ⁽⁵⁾
Estabilidade à Oxidação, 110° C, mín. ⁽⁶⁾	h	6	-	-	14112/15751 ⁽⁵⁾

Nota: ⁽¹⁾ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol; ⁽²⁾ O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra; ⁽³⁾ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados; ⁽⁴⁾ O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano; ⁽⁵⁾ Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica; ⁽⁶⁾ O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

2.2. Vantagens e Desvantagens

O biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de fontes renováveis (óleos vegetais) apresentando uma queima mais limpa perante o uso do diesel de petróleo. Além disso, este biocombustível possui outras vantagens essenciais para sua utilização tais como: é biodegradável; possui maior ponto de fulgor que o diesel, possibilitando maior confiabilidade no transporte, manuseio e armazenamento; alto número de cetano o que garante uma melhor qualidade no início da combustão; promove a geração de emprego e renda no campo evitando o êxodo rural; ausência de enxofre e compostos aromáticos reduzindo os efeitos dos gases estufa e de substâncias nocivas proveniente da combustão; agregação de valor econômico a resíduos e subprodutos da produção de biodiesel (utilização do glicerol) [BALAT *et al.*, 2010; NETO *et al.*, 2000]. Além disso, no Brasil o solo é favorável para o cultivo de diversas matérias-primas viáveis a produção do biodiesel.

Entretanto, o uso das matérias-primas para a produção de biodiesel é discutido por competirem com o setor alimentício no caso da utilização de óleos vegetais. Aliado a este empasse, outras desvantagens cabem serem ressaltadas tais como: a cristalização do biodiesel em temperaturas baixas; o elevado gasto energético 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 [BALAT *et al.*, 2010; NETO *et al.*, 2000]. Mesmo apresentando estes fatores negativos, a produção e uso do biodiesel são favoráveis frente ao uso dos combustíveis fósseis que são não renováveis, sendo necessário um estudo e planejamento a fim de minimizar tais desvantagens.

2.3. O Biodiesel no Brasil

Atualmente, o Brasil por ser um país de extenso e rico território, do ponto de vista ambiental, utiliza diversas fontes de energia, como derivados de petróleo, energia nuclear, gás natural, energia hidrelétrica e biomassa, sendo que, mais de 59,0% das fontes de energia utilizadas no país são fontes não-renováveis, e apenas 41,0% são renováveis como mostrado pela Figura 1 do Boletim Energético Nacional de 2014.

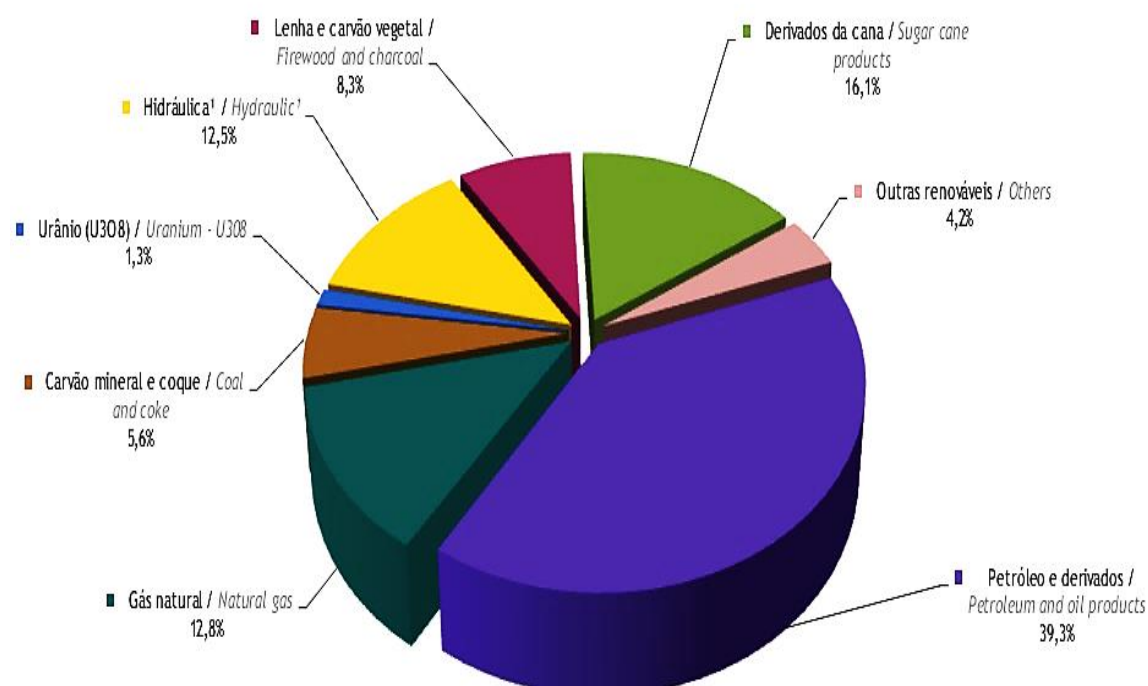
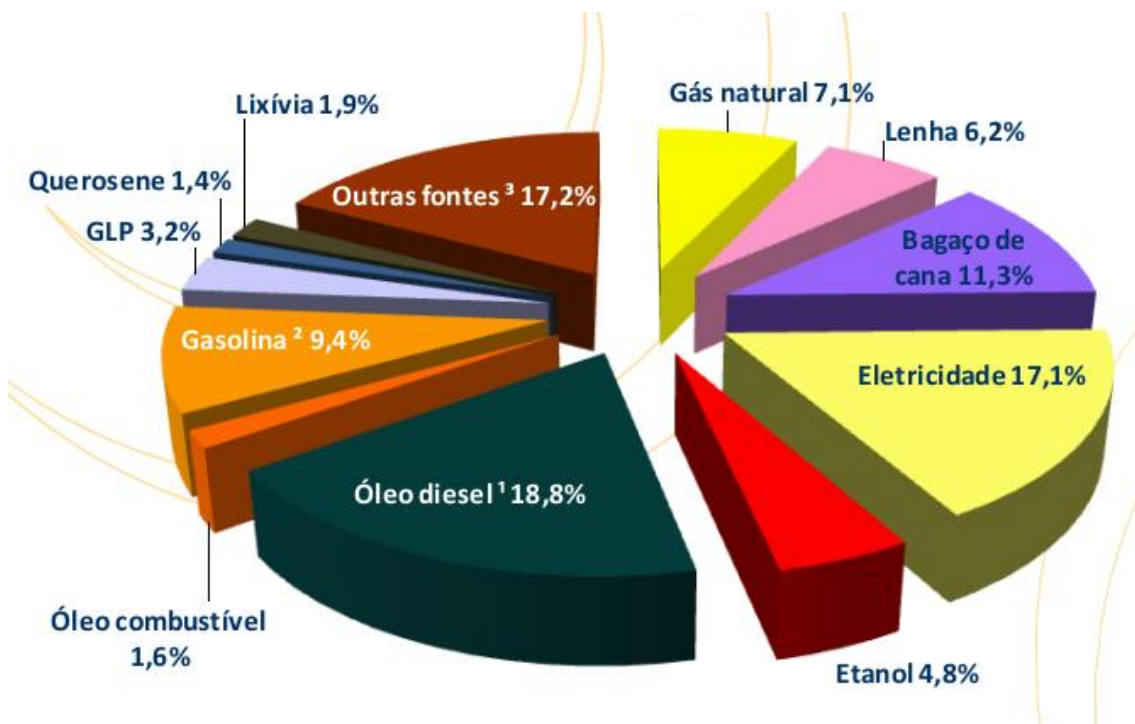


Figura 1: Oferta interna de energia [BEN, 2015 A].

Os combustíveis derivados de petróleo são os que mais contribuem na geração de energia em todo o país como pode ser observado na Figura 2 e, o mesmo ocorre na maioria dos países, o que torna a economia vinculada diretamente ao petróleo.



¹Inclui Biodiesel

² Inclui apenas a gasolina automotiva

³ Inclui gás de refinaria, coque de carvão mineral e carvão vegetal, dentre outros

Figura 2: Consumo final de energia por fonte [BEN, 2015 B].

Uma das razões do aumento da utilização do petróleo de 40 anos até atualmente é o crescente escoamento da produção pelas vias rodoviárias e consequente aumento da frota de veículos que utilizam o diesel como combustível [ANP, 2014 B].

De acordo com o Boletim Energético Nacional a utilização desse tipo de motor a diesel em ônibus, caminhões, tratores entre outros veículos de circulação intensa faz com que a matriz energética brasileira dependa cerca de 39,3% do petróleo e seus derivados e segundo o mercado de distribuição de combustíveis, a utilização de óleo diesel perfaz mais de 46,4% no Brasil em relação aos demais como a gasolina com 29,4% e o etanol de cana com 14,3% [BEN, 2015 B]

Como proposta de combustível renovável e alternativo, o biodiesel, produzido a partir de diferentes óleos vegetais, óleo residual de fritura e gordura animal, tem

recebido grande atenção no âmbito industrial e acadêmico. O biodiesel é um substituto promissor de combustíveis derivados de petróleo, devido às propriedades físico-químicas similares de ambos que, portanto, não exige modificações bruscas nos motores a diesel e infraestrutura de armazenamento [LÔBO *et al.*, 2009].

O Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível, em 1980. Após esta fase, o Governo Federal através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB organizou a cadeia produtiva, definiu linhas de financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório deste combustível. Este programa teve como objetivo garantir a produção economicamente viável de biodiesel, promover a inclusão social e o desenvolvimento regional a partir de políticas que englobam a diferenciação tributária baseada na região do plantio. Além disso, incentivou à agricultura familiar através do selo combustível social e o uso de uma especificação que não regulamenta a origem do combustível, permitindo que o biodiesel seja produzido a partir de qualquer oleaginosa utilizando processamentos diferenciados, obtendo uma maior flexibilidade na produção, abrangendo as diversas oleaginosas brasileiras e potencializando as culturas regionais [POUSA *et al.*, 2007; GARCEZ *et al.*, 2009].

Conforme relatório da ANP de março de 2015, no país existe 59 plantas produtoras de biodiesel autorizadas correspondendo a uma capacidade total de 21.506,51 m³/dia. Há ainda 1 nova planta de biodiesel autorizada para construção e 3 plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 1.025 m³/dia, que representa um acréscimo de 5% na capacidade atual. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros. Já em 2014 de acordo com o relatório, a produção anual ultrapassou os 3,2 milhões de litros [ANP, 2015 C].

2.4. Óleos vegetais e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água (hidrofóbica) e solúveis em solventes orgânicos tais como o éter de petróleo, clorofórmio e acetona [DE OLIVEIRA, 2012]. De um modo geral, os óleos

são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas ou pastosas na temperatura ambiente. A composição de óleos e gorduras é formada em sua maior parte por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol, sendo as propriedades físicas definidas de acordo com a estrutura e distribuição destes ácidos graxos. E em menor quantidade, óleos e gorduras possuem mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, corantes, vitaminas, fosfolipídeos, antioxidantes, esteróis e água [GIOIELLI, 1996].

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 26 átomos de carbono em sua cadeia molecular podendo ser saturadas ou insaturadas. Estas moléculas se diferem basicamente uma da outra pelo comprimento da cadeia carbônica, pelo número e posição das duplas ligações [GIOIELLI, 1996]. A Tabela 2 informa o nome e a quantidade de insaturações dos principais ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras.

Tabela 2: Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras [GIOIELLI, 1996].

Ácido Graxo	Nomenclatura (NC:DL)
Láurico	Dodecanóico (C12:0) ^s
Mirístico	Tetradecanóico (C14:0) ^s
Palmítico	Hexadecanóico (C16:0) ^s
Esteárico	Octadecanóico (C18:0) ^s
Oleico	Cis-9-octadecanóico (C18:1) ⁱ
Linoleico	Cis-9, cis-12-octadecanóico (C18:2) ⁱ
Linolênico	Cis-9, cis-12, cis-15-octadecanóico (C18:3) ⁱ
Araquídico	Eicosanóico (C20:0) ^s
Behênico	Docosanóico (C22:0) ^s
Erúcico	Cis-13-docosenóico (C22:1) ⁱ
Lignocérico	Tetracosanóico (C24:0) ⁱ

s – Ácido graxo Saturado; i – Ácido Graxo Insaturado.

NC:DL – NC = número de carbonos; DL = número de ligações duplas

O Brasil devido às boas condições de clima, solo e vasta extensão territorial possui uma grande diversidade de matérias primas potenciais para produção de

biodiesel, como a soja, o milho, a canola, o girassol, o amendoim, o algodão entre outras, sendo que um dos principais parâmetros considerados para a escolha da fonte oleaginosa como matéria prima é o teor de óleo que pode ser extraído da semente. A Tabela 3 mostra um comparativo entre fontes oleaginosas passíveis de produzir biodiesel.

Tabela 3: Conteúdo e rendimento de óleo para algumas matérias primas com potencial para a produção de biodiesel [KRAUSE, 2008].

Matéria prima	Conteúdo de óleo (%)	Rendimento (ton óleo/ ha)
Mamona	43-45	0,5-0,9
Algodão	15	0,1-0,2
Soja	38-48	0,2-0,4
Girassol	25-35	0,5-1,9
Colza/canola	40-48	0,5-0,9
Dendê	20	3,0-6,0
Amendoim	40-43	0,6-0,8
Coco	55-60	1,3-1,9
Babaçu	66	0,1-0,3

A extração de óleos vegetais das sementes é comumente realizada por prensa mecânica seguida por extração com solvente da torta residual. O hexano é o solvente mais utilizado por possuir algumas vantagens, como baixo ponto de ebulição o que contribui para uma menor degradação do óleo durante a extração, entretanto, apresenta algumas desvantagens como a toxicidade e o alto custo deste solvente. A extração permite a passagem de alguns constituintes (corantes, produtos de degradação, fosfolipídeos e ácidos graxos) para o óleo onde se faz necessária a purificação industrial do mesmo para viabilizar seu consumo na alimentação [RAMALHO *et al.*, 2013].

2.5. Óleos vegetais como combustíveis

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna iniciou-se com Rudolf Diesel, que utilizou como combustível óleo de amendoim, soja, palma entre outros. Publicações iniciais mostraram o desempenho satisfatório dos óleos vegetais em motores diesel. Entretanto, houve preocupações com relação aos custos mais elevados em comparação ao diesel de petróleo que impediria seu uso constante. Apesar de seu

bom desempenho nos motores, o maior inconveniente da utilização de óleos vegetais foi a elevada viscosidade causando uma queima menos eficiente e a formação de depósitos que entupiam os bicos injetores. Sendo o óleo diesel um combustível fóssil, fatores econômicos, ambientais e sociais incentivaram pesquisas para a descoberta de novas formas de se utilizar óleos vegetais como combustíveis, nestes mesmos motores, por se tratar de um combustível renovável, biodegradável e praticamente livre de enxofre [ISSARIYAKUL *et al.*, 2014; MEHER *et al.*, 2006].

Atualmente, os óleos vegetais podem ser utilizados de quatro formas diferentes como combustíveis: pirólise, diluição em diesel de petróleo, microemulsões e a transesterificação [ISSARIYAKUL *et al.*, 2014].

A pirólise ou craqueamento envolve a quebra de ligações químicas para formar moléculas menores com propriedades semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser usada diretamente em motores convencionais. A decomposição térmica dos triglicerídeos produz os compostos de diferentes classes, incluindo alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos [SRIVASTAVA *et al.*, 2000]. Esse processo em geral necessita de altas temperaturas (350 °C) e altas pressões na presença ou não de catalisadores, sendo necessário um maior controle desses parâmetros quando comparado, por exemplo, à transesterificação.

Na diluição em diesel de petróleo, os óleos vegetais podem ser adicionados junto ao combustível fóssil originando um Diesel alternativo. A elevada viscosidade do óleo é minimizada através da mistura, além de não necessitar de nenhuma reação química para produzir esse combustível alternativo. Entretanto, a proporção das misturas é um fator importante no que diz respeito à queima eficiente nos motores. Altas concentrações de óleo vegetal podem elevar consideravelmente a viscosidade do combustível causando problemas no motor reduzindo sua vida útil [FRANCO *et al.*, 2011].

A microemulsão consiste na formação de uma emulsão termodinamicamente estável de óleo vegetais com líquidos imiscíveis como metanol ou etanol visando a aplicação desta como combustível renovável. Muitas vezes chamados de combustíveis híbridos esse processo possui algumas peculiaridades que interferem na sua utilização em larga escala como, por exemplo, a acidez dos óleos vegetais, e a viscosidade do produto final, sendo ambas de fundamental importância para uma queima satisfatória [BALAT *et al.*, 2010].

Entre estas quatro técnicas a transesterificação é a mais utilizada para converter óleos vegetais em combustíveis. Neste processo, uma reação química promove

formação de um combustível (biodiesel) na sua maior parte de fonte renovável, biodegradável, que emite taxas menores de poluentes, livre de compostos sulfurosos, diferentemente do diesel de petróleo.

2.6. A produção do biodiesel

Vários processos de acordo com a literatura são responsáveis pela produção de biodiesel, tais como a esterificação, a transesterificação e o craqueamento, porém, o processo mais utilizado e com grande aplicabilidade industrial é a transesterificação [MENEGHETTI *et al.*, 2013].

Na reação de transesterificação o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia pequena (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, produzindo ao final do processo uma mistura de ésteres alquílicos e o glicerol como subproduto (Figura 3). O progresso global da reação é uma sequência de três reações reversíveis em que di- e monoglicerídeos são os intermediários de reação. A estequiometria da reação exige para cada mol de triglicerídeo seja adicionado três mols de álcool. No entanto, um excesso de álcool é adicionado a fim de forçar o equilíbrio na direção dos produtos, e melhorar a separação do glicerol do biodiesel [BERRIOS *et al.*, 2008].

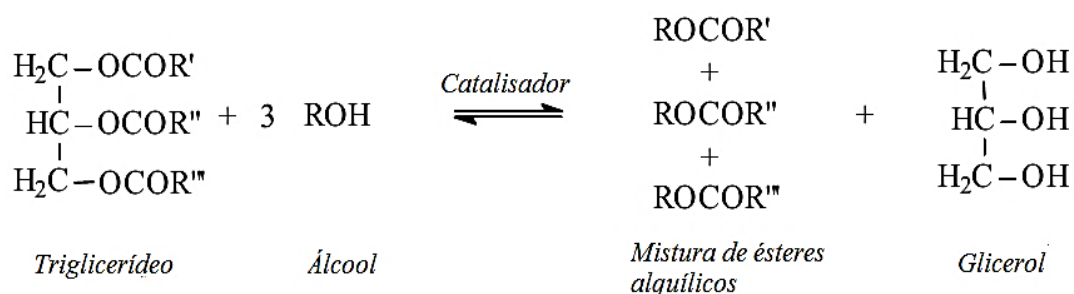


Figura 3: Transesterificação de óleos e gorduras [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

Os catalisadores empregados durante a reação podem ser de origem ácida como ácido sulfúrico, fosfórico ou clorídrico, de origem básica como hidróxidos ou metóxidos de sódio e potássio, catalisadores heterogêneos como ZnO, SrO, TiO₂, SiO₂/Al₂O₃ ou também de origem enzimática na qual são utilizadas lipases, ligases ou transferases. A maioria dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, os quais favoreceram melhores rendimentos e maior rapidez em relação aos catalisadores ácidos.

A transesterificação ácida é utilizada em casos em que a matéria prima possui grande quantidade de ácidos graxos livres e umidade, além disso, requer elevadas razões

molares de álcool para garantir rendimentos satisfatórios. Reações empregando lipases são capazes de catalisar com eficiência, entretanto, são mais caros que os catalisadores químicos inviabilizando sua utilização [BALAT *et al.*, 2010].

A catálise básica é o processo mais usual, devido a sua eficiência quanto ao rendimento (mais que 97%) e a rapidez durante a reação (10 minutos até 2 horas), além disso, pode ser realizado em temperatura ambiente, o que diminui o gasto energético. No entanto, apresenta desvantagens para separação da glicerina quando utilizado etanol, e a acidez da matéria prima que afeta diretamente o rendimento da reação, isto porque o catalisador alcalino é consumido pelas espécies ácidas presente no óleo vegetal ou animal produzindo agentes emulsificantes. Esses agentes agem como tensoativos e promovem a formação de sabões ocasionando perda de rendimento. [ISSARIYAKUL *et al.*, 2014].

O processo heterogêneo reduz as etapas de purificação não sendo necessária a utilização de água e conseqüentemente não promove a geração de efluentes aquosos, além disso, este tipo de reação possibilita a recuperação do catalisador para uso posterior. Em contrapartida é uma catálise mais lenta em relação à homogênea, são utilizadas temperaturas entre 60 e 150 °C para favorecer a reação o que aumenta os gastos energéticos para a produção. [ISSARIYAKUL *et al.*, 2014].

2.7. Transesterificação alcalina

A Figura 4 mostra o mecanismo envolvido na reação de produção do biodiesel por transesterificação alcalina. O primeiro passo (equação 1) é a formação do alcóóxido a partir da reação da base com o catalisador. O ataque nucleofílico do alcóóxido a carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (equação 2) a partir do qual são gerados o ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico (equação 3). Posteriormente o catalisador é desprotonado (equação 4) regenerando a espécie ativa e formando o diglicerídeo. Dessa forma a espécie ativa é capaz de reagir com outra molécula de álcool promovendo outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo originado da equação 1 até a formação do glicerol [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

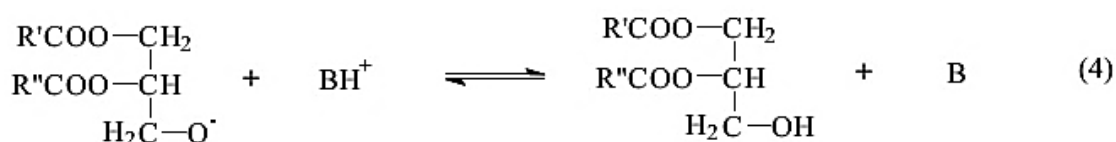
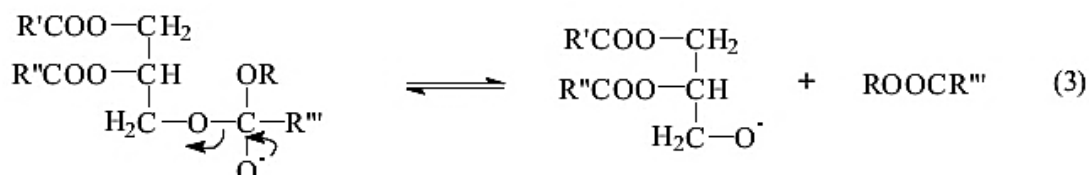
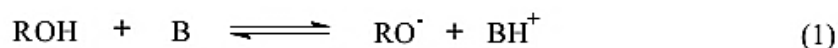


Figura 4: Mecanismo de formação do biodiesel por transesterificação alcalina [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

2.8. Matérias primas para a produção de biodiesel

É geralmente aceito que as matérias-primas usadas para a produção de biodiesel podem incluir qualquer óleo vegetal disponível (refinados, semirefinados, degomados, crus), e óleos residuais de fritura, inclusive gorduras naturais ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleos de peixes entre outros [FERNANDES, 2011].

Cerca de 95% do biodiesel em todo mundo têm sido produzido em sua maior parte por óleos vegetais refinados utilizados na alimentação humana como a soja, milho, girassol, dendê e canola [GUI *et al.*, 2008].

De acordo com a Figura 5, no Brasil a produção do biodiesel utiliza como principal fonte o óleo de soja com 75,57%, posteriormente se encontra a gordura bovina aproximadamente 20,39%, entretanto essa quantidade não poderá vir a substituir o óleo de soja na produção já que este material é utilizado em outros processos como na produção de sabão. Já o óleo de algodão participa da produção de biodiesel com cerca de 2,19%, sendo que esta matéria prima não pode ser consumida como alimento, pois seu óleo contém substâncias incompatíveis com o nosso organismo. As demais matérias

graxas e lipídicas que podem ser utilizadas na produção, perfaz cerca de 5%, entre elas se encontram as gorduras de porco e de frango além de óleos de frituras e outros óleos vegetais que não são utilizados em larga escala na alimentação como óleo de palma e canola. A partir destes dados pode-se perceber que a maior parte do biodiesel produzido utiliza a soja como matéria prima o que pode inviabilizar economicamente o processo se a demanda aumentar, uma vez que será necessária a ampliação da área de plantio e manejo, encarecendo o produto final. Diante deste fato, pesquisas e incentivos devem ser realizados para que novos materiais propícios à produção do biodiesel sejam inseridos nas plantas produtoras diminuindo a dependência com relação à soja.

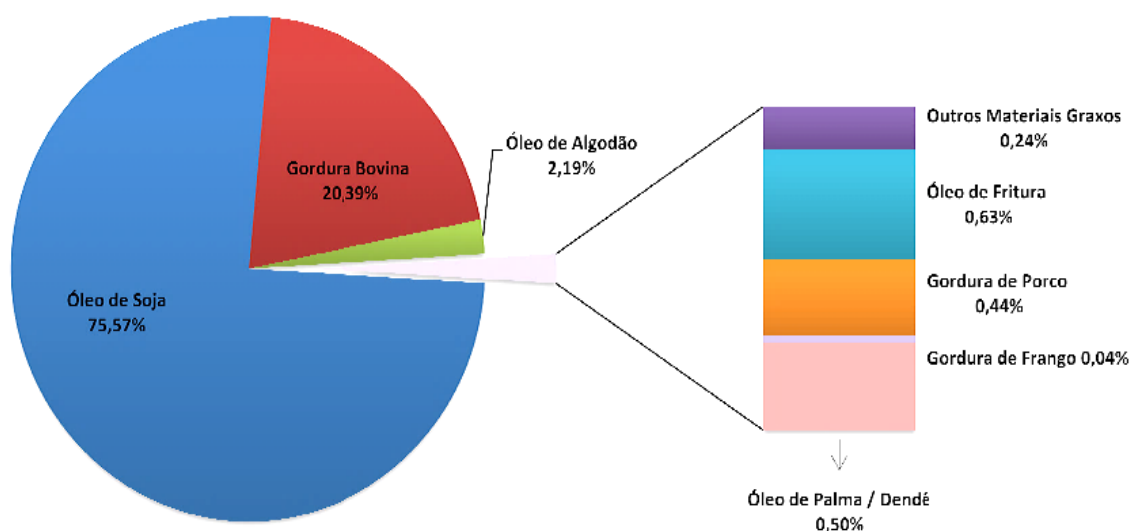


Figura 5: Porcentagem das matérias primas que são utilizadas na produção de biodiesel [ANP, 2015 C]

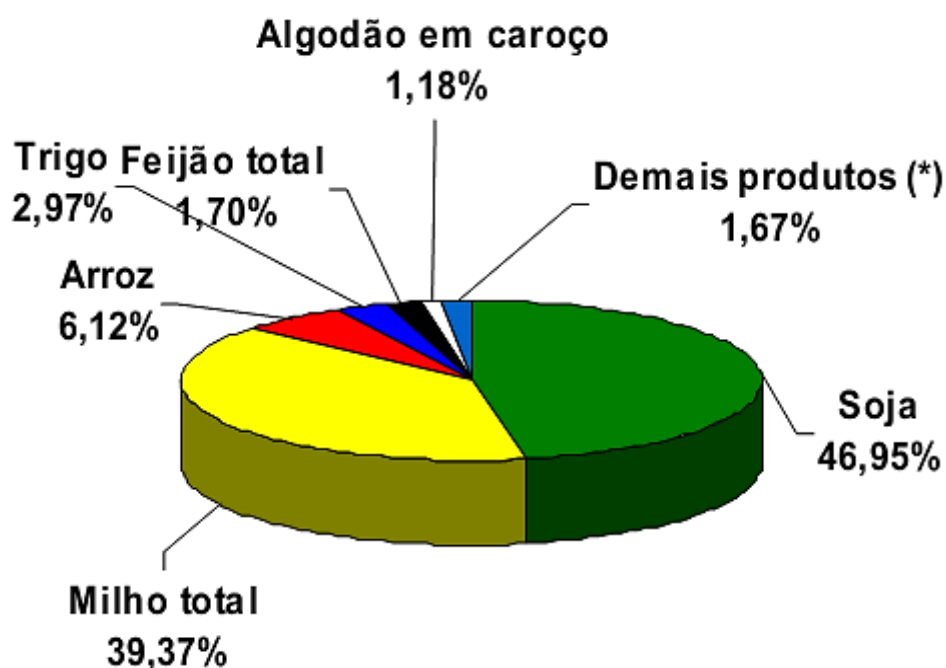
A escolha de óleos refinados está diretamente ligada à baixa acidez e umidade, além de outras propriedades importantes que visam a produção de um biodiesel com elevado rendimento e pureza. Durante a etapa de refino industrial são removidos dos óleos vegetais materiais indesejáveis como fosfolipídeos, ácidos graxos livres (não completamente), corantes como clorofila, traços de metais, vitaminas. Todas essas substâncias interferem no biodiesel principalmente devido ao consumo do catalisador em reações paralelas promovendo a perda de rendimento, além disso, os produtos gerados modificam as propriedades físico-químicas do biocombustível podendo não ser comercializado.

2.9. Óleo de Girassol

O óleo de girassol é um dos óleos vegetais mais populares e em alguns países é preferido em relação aos óleos de soja e de palma. O girassol (nome botânico: *Helianthus annuus*) é uma planta nativa das Américas, e foi domesticado muito antes da chegada dos exploradores europeus. Foi de uma importância substancial para o povo indígena, que usou a farinha para pão e o óleo para fins medicinais e a madeira temperos e utensílios. O cultivado girassol foi introduzido na Europa pelos espanhóis no século XIV, e logo se espalhou para a Rússia, onde recebeu grande aceitação [GUNSTONE, 2002].

O girassol tem boa adaptação ao clima e é tolerante à seca, mas deve ser cultivado em locais com disponibilidade de irrigação. Dotado de um sistema radicular que se aprofunda no solo, tem alta capacidade de absorção de água e nutrientes. Porém, a planta é sensível à compactação do solo e prefere terrenos melhorados. O grão pode ser utilizado para consumo animal, extração de óleo e obtenção de farinhas que servem como ingrediente para a produção de pães e outros alimentos. A plantação de girassol ainda pode servir de base para a produção de mel de abelhas e tem sua importância renovada pela crescente busca por fontes renováveis de energia. Isso porque seu óleo, além de ser saudável para a alimentação humana, com propriedades que reduzem os níveis de colesterol, também é matéria-prima para a fabricação de biodiesel [REVISTA GLOBO RURAL, 2015; de LIMA, 2013].

Embora o girassol esteja entre as principais oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo, sua produção atual, no Brasil é inferior a maior parte dos grãos produzidos dentro do território nacional conforme a Figura 6. A safra do período de 2013/2014 de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) alcançou 237,2 mil toneladas em uma área de 145,7 mil hectares. O Estado do Mato Grosso se destaca como o maior produtor brasileiro, respondendo por mais de 60% de toda a área de plantio e produção do País com 180,2 mil toneladas de grãos de girassol previstas para 2015. Em seguida, vem o Estado de Minas Gerais cuja previsão é de 16,4 mil toneladas e o terceiro Estado com maior estimativa de produtividade é Goiás com 6,1 mil toneladas de girassol.



*Demais produtos: Amendoim total, girassol, mamona, sorgo, aveia, canola, centeio e cevada.

Figura 6: Produção total de grãos por cultura [CONAB, 2015].

O óleo de girassol possui elevado teor ácidos graxos insaturados, sendo predominante a presença do ácido linoleico. A composição pode variar de espécie para espécie, mas da maioria das variedades comuns contêm ácido linoleico na faixa de 55-75%, ácido oleico entre 14-35% e ácido linolênico menor que 1%. A Tabela 4 mostra a composição média de ácidos graxos presentes no óleo de girassol.

Na literatura muitos trabalhos descrevem a produção de biodiesel de girassol. Porte e colaboradores [PORTE *et al.*, 2010] produziram o biodiesel metílico do óleo girassol bruto e refinado em larga escala (40-200 L/dia) para uso pessoal em suas máquinas. Os autores testaram o biodiesel produzido em microtratores geralmente utilizados no setor agrícola da região do Vale do Rio Pardo no Sul do Brasil. Os resultados mostraram que ambos os biodieseis produzidos atenderam as especificações contidas na norma da ANP tornando-os próprios para o consumo.

Tabela 4: Composição química do óleo de girassol [ANVISA, 1999].

Ácido graxo (NC:DL)	Nomenclatura	g/100g
C < 14	-	< 0,4
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	3,0 - 10,0
C 16:1	Palmitoléico	< 1,0
C 18:0	Estearico	1,0 - 10,0
C 18:1	Oléico	14,0 - 35,0
C 18:2	Linoléico	55,0 - 75,0
C 18:3	Linolênico	< 0,3
C 20:0	Araquídico	< 1,5
C 20:1	Eicosenóico	< 0,5
C 22:0	Behênico	< 1,0
C 22:1	Erúico	< 0,5
C 24:0	Lignocérico	< 0,5
C 24:1	Tetracosenóico	< 0,5

NC:DL – NC = número de carbonos; DL = número de ligações duplas

A produção de biodiesel utilizando-se óleo de girassol ainda é baixa se comparada ao óleo de soja ou algodão. De acordo com o relatório mensal da ANP, o óleo de girassol como matéria prima não apresenta quantidade suficiente para ser contabilizado na produção [ANP, 2015 C]. Um dos fatores que impedem o crescimento da produção de biodiesel de girassol é a sua baixa estabilidade oxidativa, que está diretamente ligada ao tempo de estocagem. O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). O biodiesel é sensível à luz, pois está sujeito à degradação por foto-oxidação. Este tipo de oxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados promovendo a quebra das cadeias dos ácidos graxos e consequentemente a perda de qualidade do produto final [RAMALHO *et al.*, 2006].

Entretanto, os tratamentos com inibidores de oxidação são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos

combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura. Antioxidantes como terc-butil-hidroquinona (TBHQ) ou butil-hidroxi-tolueno (BHT) são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação das cadeias carbônicas dos óleos ou do próprio biodiesel [RAMALHO *et al.*, 2006]. A estrutura fenólica destes compostos (Figura 7) permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres (Figura 8).

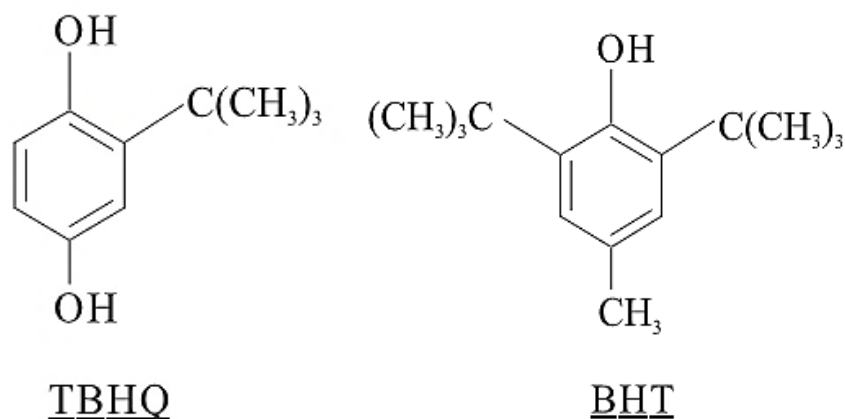
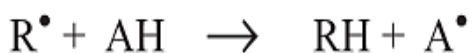
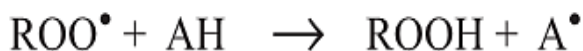


Figura 7: Moléculas dos antioxidantes TBHQ e BHT [RAMALHO *et al.*, 2006].



onde: ROO^{\bullet} e R^{\bullet} - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^{\bullet} - radical inerte

Figura 8: Mecanismo de ação de antioxidantes [RAMALHO *et al.*, 2006].

Fernandes [FERNANDES *et al.*, 2012] realizou um trabalho onde o óleo de algodão foi submetido a reação de transesterificação alcalina para a produção de biodiesel. Neste estudo o biodiesel de algodão foi submetido a análise de estabilidade à oxidação a fim de verificar se o biocombustível produzido atendia a norma especificada (EN 14112) para tal análise cujo valor mínimo é de 6 h. Os valores obtidos foram de 4,9 e 4,8 h para os biodieseis metílico e etílico respectivamente, portanto estando abaixo do limite estabelecido. Desta forma os autores adicionaram concentrações conhecidas do

antioxidante TBHQ no biodiesel e avaliaram o aumento da estabilidade oxidativa. Os resultados mostraram que 300 mg Kg⁻¹ de TBHQ foi o suficiente para que o valor da estabilidade aumentasse para 6,7 h, o que está acima do limite estabelecido. Dessa forma, a estabilidade do biodiesel de girassol também pode ser melhorada com a adição de antioxidantes, tornando-o viável para um tempo de estocagem maior, e consequentemente melhorar seu mercado consumidor.

2.10. Impurezas presentes no biodiesel

A fim de produzir um biodiesel de alta qualidade uma série de processos de purificação são necessários para que o produto atenda as especificações contidas na Tabela 1. Estes processos podem incluir: a sedimentação gravitacional, centrifugação, lavagem com água, adsorção e destilação. É necessário remover as impurezas da fase éster (apolar), pois afetam diretamente as propriedades do biodiesel produzido e consequentemente seu mercado, além de promover uma série de problemas nos motores que utilizam esse combustível.

Após a transesterificação o biodiesel é separado por decantação do glicerol que é o subproduto da reação, entretanto, este processo apenas remove a parte mais grosseira das impurezas, podendo ainda permanecer solubilizado junto ao biodiesel, gotículas de glicerol, metanol ou etanol, umidade, resquícios de catalisador e mono- di- e triglicerídeos não convertidos. Estes contaminantes remanescentes estão diretamente ligados à perda de qualidade do biodiesel e alterações nas peças e no funcionamento do motor.

2.10.1. Glicerol livre

Glicerol é o subproduto da reação transesterificação e um agente causador de instabilidade oxidativa. A presença de glicerol no biodiesel é resultado de uma separação inadequada após o término da reação, assim como uma purificação ineficiente. Concentrações deste subproduto acima do limite tendem a se depositar no fundo dos tanques de armazenamento. Por possuir afinidade pela água, a glicerol atrai umidade para o combustível favorecendo o crescimento microbiano e consequentemente a deterioração do biodiesel. Também é possível ocorrer reação de oxidação e degradação térmica do glicerol provocando a formação de dióis e ácidos que geram outros produtos causadores de instabilidade oxidativa no combustível. No motor o glicerol causa problemas de entupimentos dos bicos injetores, queima irregular e

emissão de poluentes nocivos (acroleína) ao meio ambiente [LÔBO *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2010; BANGA *et al.*, 2010].

2.10.2. Metanol

Álcool metílico é o álcool mais utilizado na reação de transesterificação por ser mais favorável ao ataque na cadeia carbônica do triglicerídeo. Geralmente é adicionado um excesso do álcool no meio reacional com intuito de alcançar melhores rendimentos, entretanto, após o término da reação metade deste reagente está solubilizado junto ao biodiesel e ao glicerol. A presença de metanol no combustível provoca alterações no ponto de fulgor e na viscosidade, além de causar problemas de corrosão nas peças de alumínio e zinco e deterioração em partes contendo borracha [LÔBO *et al.*, 2009; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014].

2.10.3. Teor de água/umidade

A água é a principal fonte de contaminação do biodiesel. Mesmo a matéria prima deste combustível sendo apolar, a umidade está presente nos óleos vegetais a partir dos seus frutos e sementes que absorvem água para seu crescimento. Os problemas com este contaminante começam desde a produção do biodiesel, onde a umidade é responsável por competir com o álcool na reação de transesterificação. Dessa forma, pode ocorrer a hidrólise dos triglicerídeos, levando à formação de ácidos graxos [STOJKOVIĆ *et al.*, 2014]. Outro grande problema associado à presença de umidade é que este contaminante contribui para o crescimento microbiano do biodiesel. Algumas espécies de bactérias e leveduras utilizam este combustível derivado de óleo vegetal juntamente com a umidade como fonte de alimento para promoverem seu crescimento. O produto gerado pela ação das bactérias pode corroer tanques de armazenamento do biodiesel, gerar crostas de material orgânico decomposto, alterar propriedades como estabilidade oxidativa, viscosidade e ponto de fulgor. Se utilizado como combustível, provocam o entupimento das bombas injetoras, corrosão das peças metálicas do motor e problemas na combustão [ATADASHI *et al.*; 2012].

2.10.4. Metais Alcalinos

Contaminantes inorgânicos estão presentes na cadeia produtiva do biodiesel oriundos principalmente dos catalisadores utilizados. A concentração destes elementos é altamente influenciada por uma série de fatores, que vão desde as características do

solo, do processo de extração e purificação da matéria-prima, do método de produção até as condições de armazenamento do biodiesel. Hidróxidos de sódio e potássio são os catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação por apresentarem menor custo e promoverem rendimentos satisfatórios [SCHUCHARDT *et al.*, 1998], entretanto, os metais alcalinos Na^+ e K^+ que permanecem no biodiesel após a purificação podem propiciar a formações de sabões, e conseqüentemente serem depositados nos filtros dos veículos [De JESUS *et al.*, 2008].

2.10.5. Metais pesados

Metais pesados como Co, Cu, Fe, Al, Mn, Ni, V, Cd e Pd estão presentes em óleos vegetais, principalmente pelo uso de fertilizantes e pesticidas que são adsorvidos pela planta durante seu crescimento. As concentrações são da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ [CHAVES *et al.*, 2008; DUGO *et al.*, 2004], mas a presença destes elementos mesmo em baixas concentrações pode exercer influência na estabilidade do biocombustível, e também no desempenho do motor.

Estudos realizados por Sarin [SARIN *et al.*; 2009] avaliando a influência de contaminantes metálicos sobre a estabilidade de oxidação do biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), indicou que a presença de metais tais como Fe, Ni, Mn, Co e Cu, frequentemente empregados em tanques para estocagem, resultou na aceleração do processo de oxidação do biodiesel. Os autores concluíram que os metais apresentam efeito catalítico sobre a oxidação do biodiesel, sendo ativos mesmo em baixas concentrações.

2.10.6. Mono-, di- e triglicerídeos

A presença de mono-, di- e triacilgliceróis como contaminantes do biodiesel, está relacionada com a reação de transesterificação incompleta do óleo ou gordura com o álcool. Dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocar o entupimento do filtro de combustível e formar de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores [BOWMAN *et al.*, 2006].

2.11. Purificação do Biodiesel

O produto final do processo de produção do biodiesel deve ser o mais puro possível, ou seja, atender as especificações descritas na Tabela 1 para todas as impurezas. Portanto, é necessário etapas de purificação que sejam eficientes, não gere grandes quantidades de efluentes e seja energeticamente favorável para que o preço final do biodiesel não aumente. A fim de atender às especificações prescritas, o biodiesel bruto é purificado por meio de dois métodos: a purificação úmida e a purificação seca. Até recentemente, a lavagem com água foi método mais comum de purificação, entretanto, o elevado volume de água gasto, e consequentemente o efluente aquoso gerado, impulsionou o desenvolvimento de outros métodos de purificação, tais como as tecnologias de separação por membrana e a utilização de líquidos de iônicos, para o refino do biodiesel.

2.11.1. Métodos de purificação por via úmida

A purificação por via úmida engloba principalmente a utilização de água deionizada ou destilada, ácidos minerais, ou por solventes orgânicos [STOJKOVIĆ *et al.*, 2014].

O processo de purificação de biodiesel teve início com a utilização de água, devido ao seu poder de solubilizar a glicerina, formada como subproduto e indesejada no biodiesel após a separação de fases, e o metanol residual que pode permanecer no biodiesel devido ao seu uso em excesso durante a reação de transesterificação. Além disso, este método reduz drasticamente os níveis de metais alcalinos provenientes dos catalisadores e sais formados pelos mesmos [CANAKCI *et al.*, 2001]. O principal motivo da utilização da água é a sua alta afinidade pelo glicerol livre, metanol ou etanol (todas substâncias polares) e a baixa afinidade pelo biodiesel. Entretanto, mono, di ou triglicerídeos não são removidos com eficiência do biodiesel pelo fato da água não apresentar uma boa afinidade por estas substâncias proporcionando uma má remoção destes contaminantes. Outro aspecto importante a ser considerado é a formação de sabões onde os sais de ácidos graxos livres na presença de água atuam como tensoativos (Figura 9) promovendo a formação de uma emulsão entre o biodiesel e a água. O resultado final é a perda de rendimento do produto pela má separação das fases aquosa e oleosa e a queda na qualidade do biodiesel para a comercialização [FACCINI, 2008].

Já a purificação com solventes não consegue remover com eficiência os contaminantes polares, em contrapartida, as impurezas de baixa polaridade são

removidas de forma satisfatória. Contudo, este tipo de procedimento se torna inviável pelo fato da toxicidade dos solventes e o elevado preço dos mesmos.

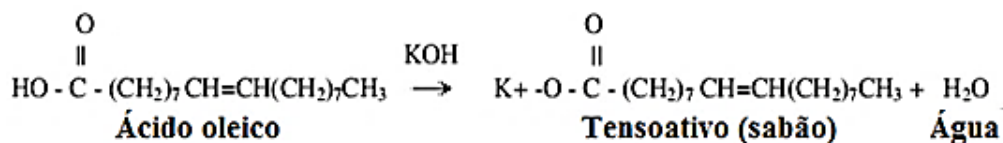


Figura 9: Formação de sabão de ácidos graxos [ATADASHI *et al.*, 2011].

2.11.1.1. Purificação com água deionizada/destilada

A lavagem com água deionizada é amplamente utilizada para purificar o biodiesel bruto após a separação da glicerina. [VAN GERPEN, 2005]. Este método utiliza-se água quente em temperaturas de até 85 °C e posteriormente o produto é destilado para a remoção do excesso de umidade o que melhora a qualidade do produto final.

Wang e colaboradores, [WANG *et al.*, 2007] realizaram purificação por via úmida no biodiesel de óleo de fritura, onde foi utilizado 10 % em massa de água quente a 80 °C para a remoção de impurezas. Logo após a retirada da água o biodiesel bruto foi destilado em um evaporador rotativo a vácuo durante uma hora. .

Kafuku e Mbarawa [KAFUKU *et al.*, 2010] realizaram a produção do biodiesel metílico de moringa (*Moringa oleífera*) por transesterificação alcalina utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador. Após o término da reação a fase glicérol foi decantada e removida e o biodiesel foi purificado com água deionizada a 50 °C até que o resíduo aquoso permanece-se claro. O excesso metanol e umidade foi removido por destilação do produto a 110 °C. As propriedades físico-químicas do biodiesel de Moringa mostraram que o produto atendeu os padrões internacionais de qualidade.

Thiruvengadaravi e co-autores [THIRUVENGADARAVI *et al.*, 2012] produziram biodiesel metílico do óleo de Karanja (*Pongamia pinnata*), por catálise dupla. A primeira consistiu na reação de esterificação ácida utilizando como catalisador o sulfato de zircônia para a redução da acidez livre do óleo. Na próxima etapa foi realizada a transesterificação com 1% de hidróxido de potássio a 60 °C e 200 rpm. Depois de 2 h de reação o glicérol foi separado e o biodiesel purificado com água destilada quente por três vezes. O produto final foi seco em um forno a 110 °C por 1 h

para a remoção de umidade. A caracterização desse biocombustível esteve de acordo com as especificações da ASTM D6751-09, podendo ser comercializado.

2.11.1.2. Purificação com ácidos minerais

Faccini e colaboradores [FACCINI *et al.*, 2011] produziram o biodiesel metílico do óleo de fritura por transesterificação alcalina com hidróxido de potássio durante 1 h. Em seu trabalho um dos tipos de purificações realizadas foi utilizando-se uma solução de ácido fosfórico 1% à 55 °C. Após a separação das fases, foi lavado duas vezes com água quente para a remoção do excesso de ácido. O produto purificado foi seco em banho-maria a 90 °C por 30 minutos para a remoção de umidade e posterior análise. Os resultados mostraram que a acidez livre, metanol, glicerol livre e total se enquadraram nos limites estabelecidos pelas normas.

He e coautores [HE *et al.*, 2006] sintetizaram o biodiesel metílico de soja por transesterificação alcalina com hidróxido de sódio. A purificação consistiu na adição de uma solução de HCl (pH=1), e em seguida, lavou-se o biodiesel duas vezes com água deionizada em uma razão de 1:1 em relação ao produto. O produto final foi seco com sulfato de sódio (10% em relação a massa de biodiesel) por 12 horas para a remoção de umidade. A densidade, a viscosidade cinemática e o teor de água apresentaram valores aceitáveis conforme os padrões das normas.

2.11.1.3. Purificação com solventes orgânicos

Soriano e colaboradores [SORIANO *et al.*, 2009] realizaram a transesterificação do óleo de canola utilizando-se ácidos de Lewis (AlCl_3 ou ZnCl_2) com metanol e tetrahidrofurano (THF) como co-solvente. Após o término da reação o excesso de metanol e THF foram removidos por destilação à vácuo seguido de uma extração com éter de petróleo e hexano e filtração para a remoção do catalizador. O produto final foi novamente destilado e analisado por RMN¹H para a determinação da taxa de conversão do óleo em ésteres metílicos, onde o valor obtido nas condições otimizadas foi de 98%.

Siler-Marinkovic e Tomasevic [SILER-MARINKOVIC *et al.*, 1998] produziram o biodiesel metílico do óleo de girassol por catálise ácida utilizando o ácido sulfúrico como catalisador. Logo após o término da reação, o glicerol foi removido por decantação e a mistura de ésteres foi lavada com éter de petróleo e em seguida com água. O solvente foi removido por destilação à vácuo e o biodiesel seco com sulfato de

sódio anidro. As análises deste biodiesel indicaram uma conversão máxima de 98,2 % após as otimizações.

2.11.2. Métodos de purificação por via seca

A purificação por via seca possui esta definição por não utilizar nenhum método envolvendo substâncias líquidas na remoção de impurezas. Esta técnica comumente emprega materiais sólidos como silicatos (Magnesol e sílica), resinas de troca iônica (Amberlite ou Purolite), carvão ativado, membranas, entre outras para purificação do biodiesel. Essa tecnologia consiste na passagem do biodiesel bruto na ausência da fase glicerol por um filtro constituído do material adsorvente onde são retidas as impurezas.

O princípio se baseia na adsorção dos componentes tais como glicerol, metanol, umidade, glicerídeos e metais nos sítios ativos básicos ou ácidos destes materiais sólidos.

Algumas vantagens são favoráveis à aplicação desta técnica, como a não utilização de água na lavagem e consequente produção de efluentes aquosos, fácil integração em instalações existentes, significativa queda no tempo de purificação, capacidade de regeneração dos materiais adsorventes e melhoria na qualidade do combustível [ATADASHI *et al.*, 2011].

2.11.2.1. Adsorção

O processo de adsorção teve seu início no século XVIII quando Scheele e Fontana observaram que algumas espécies de carvão retinham, em seus poros, grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na segunda guerra mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativo como adsorvente. Já as aplicações industriais da adsorção são relativamente recentes. Os primeiros processos industriais visavam à purificação de gás natural e água, através da remoção de H₂S e mercaptanas no primeiro caso e de componentes orgânicos no segundo caso. No entanto, a aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, é ainda mais recente, por volta de 1950, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos [RUTHVEN, 1984].

O princípio da adsorção é caracterizado por um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície

de uma fase sólida (adsorvente) [VASQUES, 2010]. Este fenômeno é proporcional à área de interface fluido-sólido, de modo que as quantidades adsorvidas são significativas quando o sólido apresenta uma elevada superfície específica. Isto ocorre com maior eficiência no caso de sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros bem desenvolvido [da LUZ, 2006].

A adsorção em fase líquida tem sido utilizada para a remoção de contaminantes, presentes em baixas concentrações, de correntes ou efluentes de vários processos. Em algumas operações, o objetivo é a remoção de componentes específicos. Em outros casos, os contaminantes não são bem definidos e o objetivo é a melhoria de algumas propriedades da corrente do processo tais como cor, paladar, odor e estabilidade de armazenamento, neste caso, pode-se citar o processamento industrial de óleos vegetais para o consumo alimentício, onde são utilizadas terras raras como adsorvente para tal finalidade [RAMALHO *et al.*, 2013].

Algumas das aplicações específicas incluem a desidratação de líquidos orgânicos, descoloração e remoção de peróxidos de óleos vegetais, de gorduras e óleos animais, além da descoloração de xaropes de açúcar, remoção de contaminantes sulfurosos, fenólicos e hidrocarbonetos de efluentes aquosos, purificação de várias soluções aquosas de ácidos, álcalis, glicóis, sais, gelatina, vinagre, sucos de fruta, pectinas, gliceróis e álcoois, remoção de rejeitos de proteínas, anilina, benzeno, fenol e cânfora da água, entre outros [RUTHVEN, 1984].

A adsorção pode ser de natureza química ou física. 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 quase sempre irreversível [VASQUES, 2010].

Já as forças envolvidas na adsorção física (fisissorção) incluem forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização e dipolo [VASQUES, 2010]. As interações de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as interações eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem estrutura iônica. Por este motivo, a adsorção física é um fenômeno reversível, de modo a tornar possível a recuperação do adsorvente e, conseqüentemente, liberando a substância adsorvida [VASQUES, 2010].

Dentre os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética, de acordo com Manique e Brandão [MANIQUE, 2011; BRANDÃO, 2006], pode-se citar a área superficial disponível para a adsorção, que é proporcional à quantidade

adsorvida, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível de contato para ocorrer à adsorção; outro fator é a velocidade de adsorção que é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão; além disso, fatores como temperatura e pressão interferem nos processos adsorptivos.

2.11.2.2. Purificação com Magnesol e sílica gel

A Sílica Gel é uma forma parcialmente desidratada silício polimérico sendo sua composição química expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Devido a certa polaridade da superfície conferida pela presença de grupos hidroxila, a sílica gel adsorve água, álcoois, fenóis, aminas e hidrocarbonetos insaturados. Embora a sílica seja utilizada em alguns processos para separação de aromáticos de parafinas e naftalenos, sua maior aplicação é como dessecante (remoção de água) [BRANDÃO, 2006]. O Magnesol[®] é um adsorvente sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro. A fórmula molecular é geralmente escrita como $\text{MgO} : \text{XSiO}_2$, onde X indica a razão molar média de SiO_2 para MgO , e o produto hidratado é escrito $\text{MgO} : \text{XSiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indicando a água de hidratação [KRYSZTAFKIEWICZ *et al.*, 2004]. A grande superfície ativa faz o silicato de magnésio sintético (Magnesol[®]) útil para uma ampla variedade de aplicações como a descoloração de óleo de fritura usado, na limpeza a seco de açúcares, na remoção de odores, pode ser também utilizado como catalisador de reações, [CIESIELCZYK *et al.*, 2007] e na purificação de biodiesel [KUCEK *et al.*, 2007].

Faccini, [FACCINI *et al.*, 2011] em seu estudo com diferentes adsorventes na purificação de biodiesel do óleo de fritura utilizou o Magnesol 1% e sílica 2% em massa. Embora os valores para o glicerol livre e umidade tenham excedido os valores estipulados pela norma os principais resultados encontrados para estes dois adsorventes foram valores abaixo de 0,17 mg KOH g⁻¹ de acidez, 1 mg kg⁻¹ de potássio, 61 ppm de sabão, 500 mg kg⁻¹ de água, 0,22% de metanol, 0,30% de glicerina livre e 0,03% de glicerina ligada.

Dmytryshyn e colaboradores [DMYTRYSHYN *et al.*, 2004] utilizaram sílica gel para purificar biodieseis obtidos por transesterificação alcalina de várias matérias primas oleosas utilizando metanol. Após a retirada do glicerol, o metanol foi removido por destilação à vácuo, em seguida o biodiesel foi agitado com sílica gel durante 20 minutos. Após o término da agitação a mistura de ésteres foi filtrada em uma coluna de sulfato de sódio para remover resquícios de umidade. A caracterização físico-química

do biodiesel mostrou que este biocombustível apresentou propriedades semelhantes ao diesel de petróleo.

Yori e coautores [YORI *et al.*, 2007] realizaram um estudo de adsorção do glicerol presente no biodiesel utilizando um leito fixo de sílica gel. Os autores observaram que o processo estudado reduziu o teor de glicerol presente no biodiesel até níveis inferiores ao limite especificado pela norma ASTM 6751, que permite uma quantidade máxima de 0,02% em massa de glicerol.

2.11.2.3. Purificação com resinas de troca iônica

A resina de troca iônica é uma matriz insolúvel fabricada a partir de polímeros orgânicos, onde são formados grânulos de 1-2 mm de diâmetro. Seu funcionamento se baseia na troca de íons entre a resina e o meio a qual se encontra, podendo ser catiônica, ou seja, que retém cátions, ou aniônica, que retém ânions. Possui diversas aplicações como o tratamento de água pesada em caldeiras, indústrias farmacêuticas, indústria alimentícia, agricultura metalúrgica, podendo também ser utilizadas na purificação do biodiesel [ATADASHI *et al.*, 2011].

Wall [WALL *et al.*, 2011] investigou a purificação de biodiesel por três tipos de resina de troca iônica; T45BD, T45BDMP (Thermax) e Amberlite® BD 10 Dry (Dow Chemical). Os sistemas elaborados para a remoção de impurezas consistiu de colunas de leito fixo onde se encontravam as resinas. O biodiesel impuro foi adicionado às colunas, filtrado e caracterizado de acordo com as especificações. Os resultados mostraram que as resinas de troca iônica reduziram o nível de sabão de 1200 ppm para valores inferiores a 50 ppm e o nível de glicerol de 0,08% para menos de 0,02% em massa.

As resinas de troca iônica Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 DRY também foram avaliadas no trabalho de purificação do biodiesel realizado por Faccini [FACCINI *et al.*, 2011]. Os experimentos foram realizados em batelada com 1 e 2% de adsorvente em relação a massa de biodiesel. Os resultados indicaram que o índice de acidez decresceu em relação ao biodiesel não purificado, além disso, o teor de sabão e potássio para ambas as resinas diminuíram significativamente, entretanto, as resinas não apresentaram efeito suficiente na remoção do metanol.

2.11.2.4. Purificação com carvão ativado

O carvão ativado é normalmente obtido por decomposição de material carbonáceo seguido por ativação com vapor d'água ou dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100 °C). Estruturalmente, o carvão ativado consiste de microcristais elementares de grafite, os quais estão aglomerados randomicamente, de modo que os espaços entre os cristais são os microporos. A superfície do carbono é essencialmente apolar, como resultado, o carvão ativado classifica-se entre os adsorventes hidrofóbicos e organofílicos sendo amplamente utilizado para a adsorção de compostos orgânicos em processos de descoloração de correntes, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes, sistemas de purificação de ar, [BRANDÃO, 2006], e remoção de impurezas no biodiesel [FADHIL *et al.*, 2012] .

Fadhil e colaboradores [FADHIL *et al.*, 2012] produziram biodiesel por transesterificação alcalina do óleo de fritura. Após a separação da glicerina a mistura de ésteres foi purificada utilizando-se carvão ativado produzido a partir de folhas de chá. Além disso, este método foi comparado com as tecnologias usualmente realizadas como a lavagem com água e a purificação com sílica gel. Os resultados mostraram que o rendimento da purificação com carvão ativado foi de 97% enquanto a purificação com água e sílica gel apresentam valores de 93% e 88%, respectivamente. Outro ponto importante foi a caracterização físico-química do biodiesel que apresentaram propriedades semelhantes entre todos os tipos de purificação e permaneceram entre os limites das normas.

2.11.2.5. Purificação com membranas

As membranas são barreiras semipermeáveis que permitem a passagem seletiva de uma ou mais espécies de uma fase retraindo os demais componentes que não são de interesse. Este fenômeno se dá através de interações de hidrogênio, eletrostáticas, ou de Van der Waals entre a membrana e os constituintes em que se deseja separar. As membranas podem ser formadas por materiais orgânicos como poliamidas, policarbonatos ou polissulfonas apresentando boa estabilidade química e resistência à degradação microbiana e também podem ser constituídas de materiais inorgânicos como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiC possuindo características superiores em relação as membranas orgânicas como uma boa resistência mecânica e química, alta estabilidade térmica e resistência a degradação. Atualmente as membranas têm sido utilizadas na purificação do biodiesel, devido à alta seletividade, a não utilização de água no processo, além

disso, as propriedades físico-químicas do biodiesel purificado com membranas atendem as especificações impostas pelas normas [ATADASHI *et al.*, 2011].

He e coautores [HE *et al.*, 2006] realizaram estudos experimentais de purificação do biodiesel metílico de soja em membranas de polissulfonas e poliacrilonitrilas em comparação com outros métodos convencionais de purificação como lavagem com água, lavagem ácida e extração com solvente. O biodiesel obtido a partir da purificação com a membrana de polissulfona apresentou uma pureza de 99%, além de propriedades tais como a viscosidade cinemática ($3,906 \text{ mm s}^{-2}$), densidade ($0,876 \text{ g cm}^{-1}$) e teor de água (0,042% em massa) que satisfizeram a especificação padrão ASTM D6751.

Saleh e colaboradores [SALEH *et al.*, 2011] produziram por transesterificação alcalina o biodiesel metílico de canola para realizar um estudo da remoção de glicerol em diferentes temperaturas (0, 5 e 25 °C) utilizando-se membranas cerâmicas de poros de 0,05 μm e 0,2 μm . Os resultados obtidos mostraram que a eficiência na remoção do glicerol foi maior quando o sistema estava em temperaturas mais elevadas (25°C), além disso, o tamanho de poro menor na filtração facilitou a remoção do glicerol em relação a membrana de poro maior.

Gomes e demais autores [GOMES *et al.*, 2010] investigaram a purificação do biodiesel etílico de soja por microfiltração com membranas cerâmicas constituídas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, com tamanho médio de poros de 0,2; 0,4 e 0,8 μm . O trabalho foi realizado com misturas preparadas de 80% de biodiesel, 10% de glicerol e 10% de etanol em uma temperatura de 60 °C e pressões sobre o sistema de 1,0; 2,0 e 3,0 bar. A eficiência da membrana foi calculada a partir da retenção máxima de glicerol. O melhor desempenho foi obtido pela membrana de 0,2 μm e pressão de 2,0 bar, onde a retenção do glicerol foi de 99,6% em massa.

2.12. Celulose e suas propriedades

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza, além de ser biodegradável e não-tóxico sendo produzido a uma taxa anual de mais de 50 bilhões de toneladas por ano [SILVA *et al.*, 2009].

Constituindo de 40 a 50% de quase todas as plantas, também está presente em bactérias e algas, mas em menores proporções. Pertencente a função química dos carboidratos, a celulose é um polissacarídeo formadas por unidades do monossacarídeo $\beta\text{-D}$ -glucose que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4. A designação *D* vem de dextrógiro (substância que tem a propriedade de desviar o plano de polarização da luz

para a direita) e refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C2, como mostrado na Figura 10.

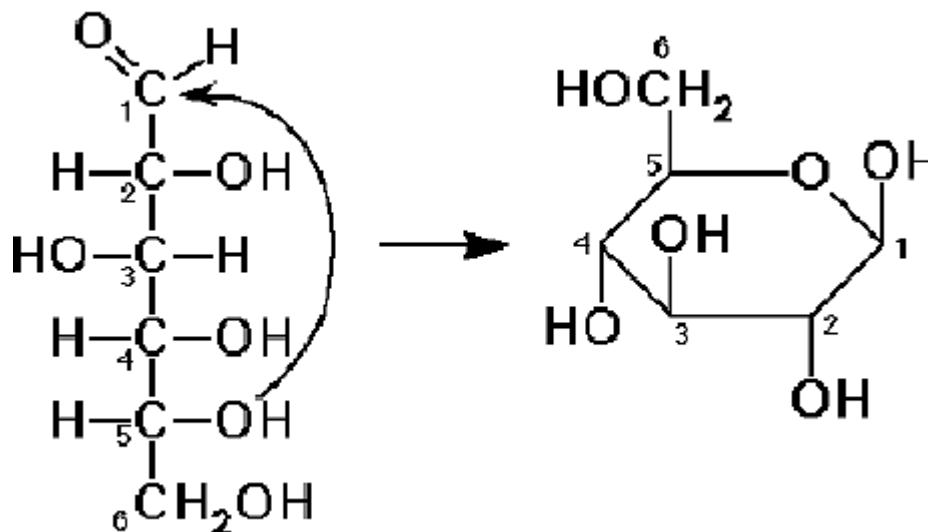


Figura 10: Estrutura da *D*-glucose [NETO, 2012]

A ligação 1-4 ocorre com a hidroxila na posição β (posição equatorial), proporcionando a formação de um polímero linear. Desta forma, a celulose é uma cadeia polimérica onde a unidade repetitiva é a celobiose como ilustrado na Figura 11 [PASQUINI, 2004].

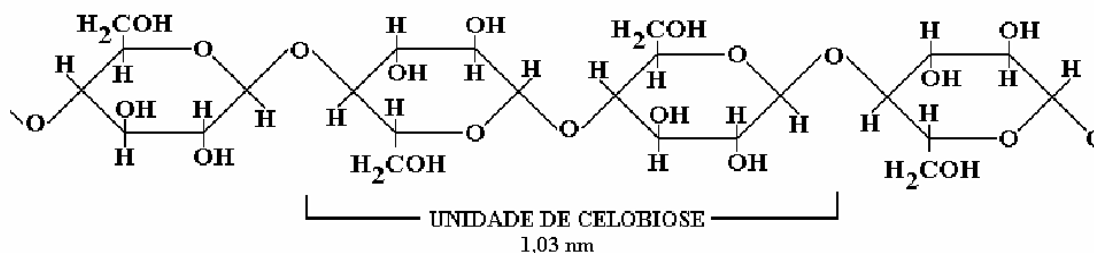


Figura 11: Representação da macromolécula de celulose [PASQUINI, 2004].

Como demonstrado na Figura 11, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade desses grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares as quais são extremamente importantes para suas características químicas e físicas. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e são estas

ligações que conferem rigidez à mesma. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Logo, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, sem, contudo ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina [NETO, 2012].

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH), ou seja, existe a possibilidade da formação de diversos compostos para diferentes finalidades, sendo uma delas, a melhoria da capacidade adsorviva da celulose. Além disso, são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos OH, que dão à celulose uma variedade de estruturas fibrosas parcialmente cristalinas e amorfas. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida em estrutura supramolecular e organização [KLEMM *et al.*, 2005].

Com relação à estrutura hierárquica a celulose é formada pelas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila tem sido motivo de intensa pesquisa por mais de 100 anos, marcadas com frequente controvérsia em cima dos resultados e uma oferta consistente de novas perspectivas. Diretamente desde o início, o progresso estava conectado à introdução e ao desenvolvimento contínuo de métodos de análise de estrutura, tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia RMN ^{13}C de alta resolução do estado sólido e análise por difração de nêutrons. Uma análise detalhada e a modelagem de vários níveis estruturais são essenciais para procedimentos de reações sintéticas, e para a formação controlada de estruturas e propriedades de produtos químicos baseados em celulose [KLEMM *et al.*, 2005].

A análise de raios-X mostrou que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Essas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos ou cristalitos [FENGEL e WEGENER, 1989].

A rede de ligações de hidrogênio e orientação molecular das fibras de celulose podem variar amplamente e dependem da fonte (origem da celulose), do método de extração e do tratamento. Seis polimorfos de celulose, I(celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I, e IV_{II} interconversíveis, como mostrado no diagrama do polimorfismo da celulose (Figura 12) foram identificados [GURGEL, 2007], entretanto, neste trabalho, será

discutida a utilização da celulose do tipo I ou celulose nativa. A razão entre regiões cristalinas e amorfas referente ao polimorfismo da celulose é de fundamental importância na adsorção de impurezas do biodiesel, isto se deve ao fato de que as moléculas de um determinado líquido, no caso o biodiesel, têm maior permeabilidade nas regiões amorfas do que nas cristalinas. Logo, a capacidade de retenção dos contaminantes está diretamente ligada a fração amorfa deste biopolímero [PASQUINI, 2004].

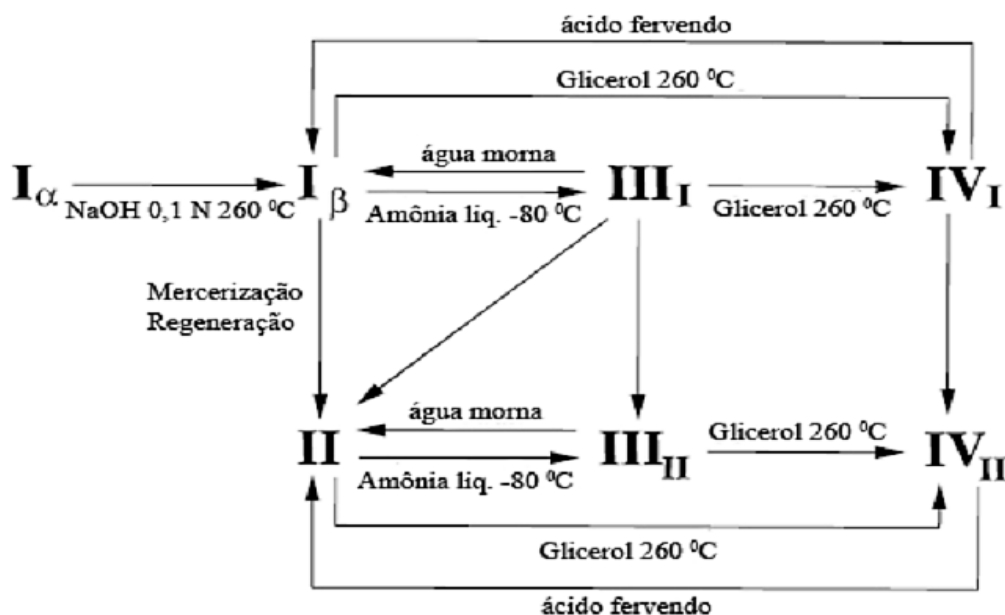


Figura 12: Diagrama de fases do polimorfismo da celulose [GURGEL, 2007].

O comprimento da cadeia de celulose é expresso em número de constituintes o grau de polimerização, (GP), e varia com a origem e tratamento da matéria-prima. Este parâmetro indica o número de unidades de β -D-glucose presente na molécula de celulose. A fibra deste biopolímero consiste em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala de grau de polimerização ou massa molecular para uma determinada amostra, refere-se a um valor médio que geralmente está compreendido na faixa de 1.000 a 15.000 e massa molecular de 162.000 a 243.000 [D'ALMEIDA, 1981].

No que diz respeito à escala produtiva da celulose no Brasil, nos dois primeiros meses de 2014, a produção de celulose cresceu 4,5%, na comparação com o mesmo período de 2013, onde foram produzidas 2,5 milhões de toneladas de celulose. Altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos

expressivos na produção de celulose na última década. O segmento praticamente dobrou o volume de celulose produzido nesse período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria. Em 2008, o setor teve uma grande conquista: alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose – atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China. O recorde foi obtido em um período adverso, durante a crise financeira internacional. A posição foi mantida em 2010, quando o setor produziu 14 milhões de toneladas de celulose. Em 2012, de acordo com Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) a produção brasileira de celulose chegou a 14 milhões de toneladas [BRACELPA, 2014].

2.12.1. Celulose do tipo I

Na década de 1980, estudos de ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido (CP/MAS RMN ^{13}C) mostrou que as celuloses nativas apresentam duas formas cristalinas distintas, I_α e I_β . O alomorfo I_α possui uma estrutura cristalina triclinica, sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I_β , possui estrutura cristalina monoclinica, com duas cadeias de celulose por célula unitária. Esta estrutura é dominante em plantas superiores. De fato as duas estruturas coexiste em proporções que variam com a fonte. Dependendo da fonte precursora, as celuloses nativas poderão apresentar diferentes graus de cristalinidade, tamanhos de cristalitos e proporções dos polimorfos I_α e I_β . [de MESQUITA, 2012].

2.13. Estrutura das fibras vegetais

As fibras vegetais que constituem a biomassa estão organizadas em camadas primária e secundária que são majoritariamente constituídas de hemicelulose, lignina e celulose. Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede primária fina inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas das fibras e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose (~90%) e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas. [SILVA *et al.*, 2009]. A organização mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 13.

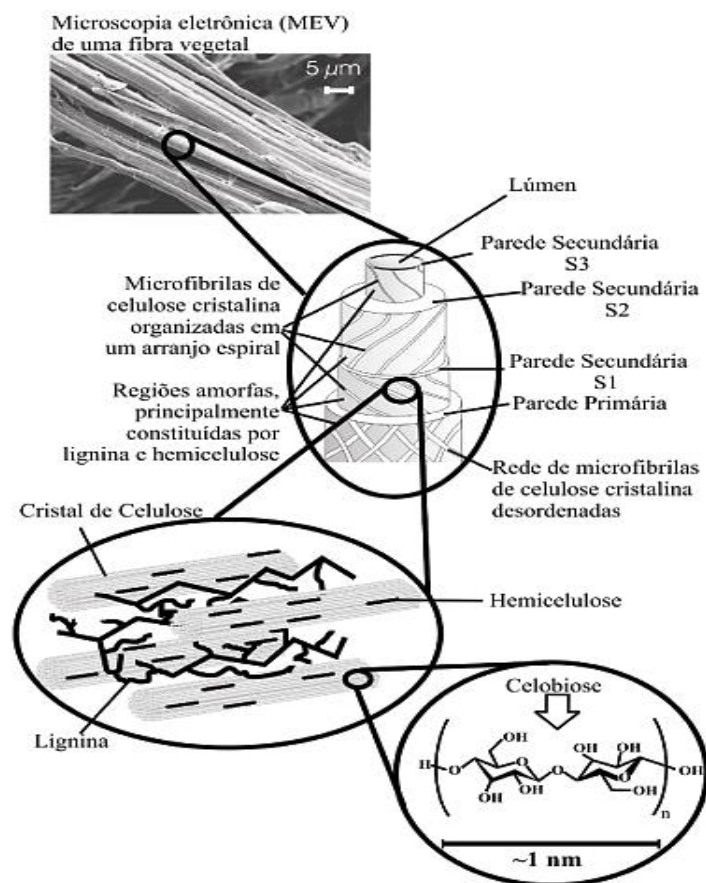


Figura13: Estrutura da uma fibra vegetal e sua organização [SILVA *et al.*, 2009].

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas tanto por forças de van der Waals quanto por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, o que possibilita a formação das macrofibrilas (estruturas maiores formadas por microfibrilas), como mostrado na Figura 14.

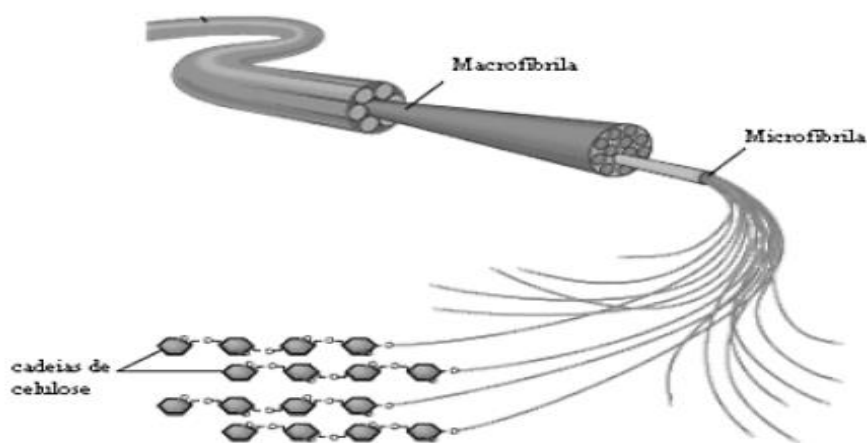


Figura 14: Estrutura hierárquica da constituição de uma microfibrila [de MESQUITA, 2012].

2.13.1. Hemiceluloses

O termo hemiceluloses se refere a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém como unidade fundamental exclusivamente a β -D-glucose, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição pode aparecer diversas unidades de açúcares (Figura 15) condensadas em proporções variadas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas [NETO, 2012; SILVA *et al.*, 2009]. As moléculas que compõem as hemiceluloses podem ser observadas na Figura 15.

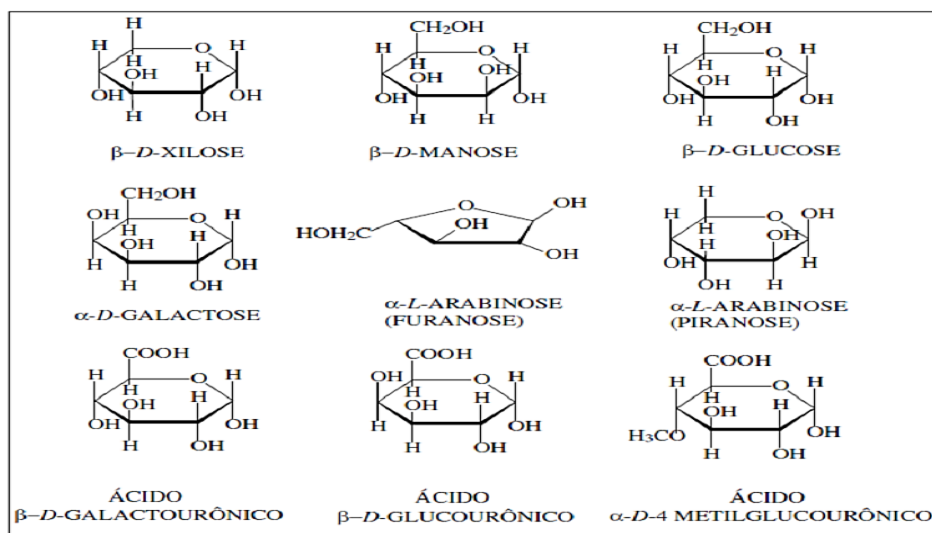


Figura 15: Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados na hemicelulose [NETO, 2012].

As hemiceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas tem pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa, as hemiceluloses adsorvem facilmente água e são mais facilmente hidrolisáveis em relação à celulose, desta forma, a grande importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol [NETO, 2012].

2.13.2. Lignina

A lignina é um produto polimérico natural de alta massa molecular formada a partir da polimerização desidrogenativa (iniciada por enzimas) de unidades fenilpropânicas derivadas de três álcoois: cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III), apresentados na Figura 16.

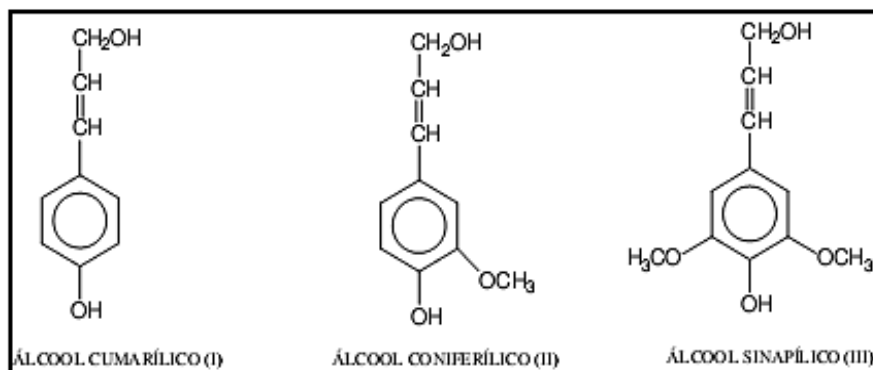


Figura 16: Precursores primários da lignina [PASQUINI, 2004].

O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos atuam, juntamente, como um complexo policromóforico que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras às fibras vegetais [NETO, 2012; FENGEL e WEGENER, 1989; PASQUINI, 2004].

A lignina (Figura 17) é uma substância química que confere rigidez à parede da célula e nas partes da madeira, atua como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, e causam um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais (material hidrofóbico). Além disso, estão sempre associadas às hemiceluloses, não só por interação física como também por ligações covalentes [MOREIRA, 2010].

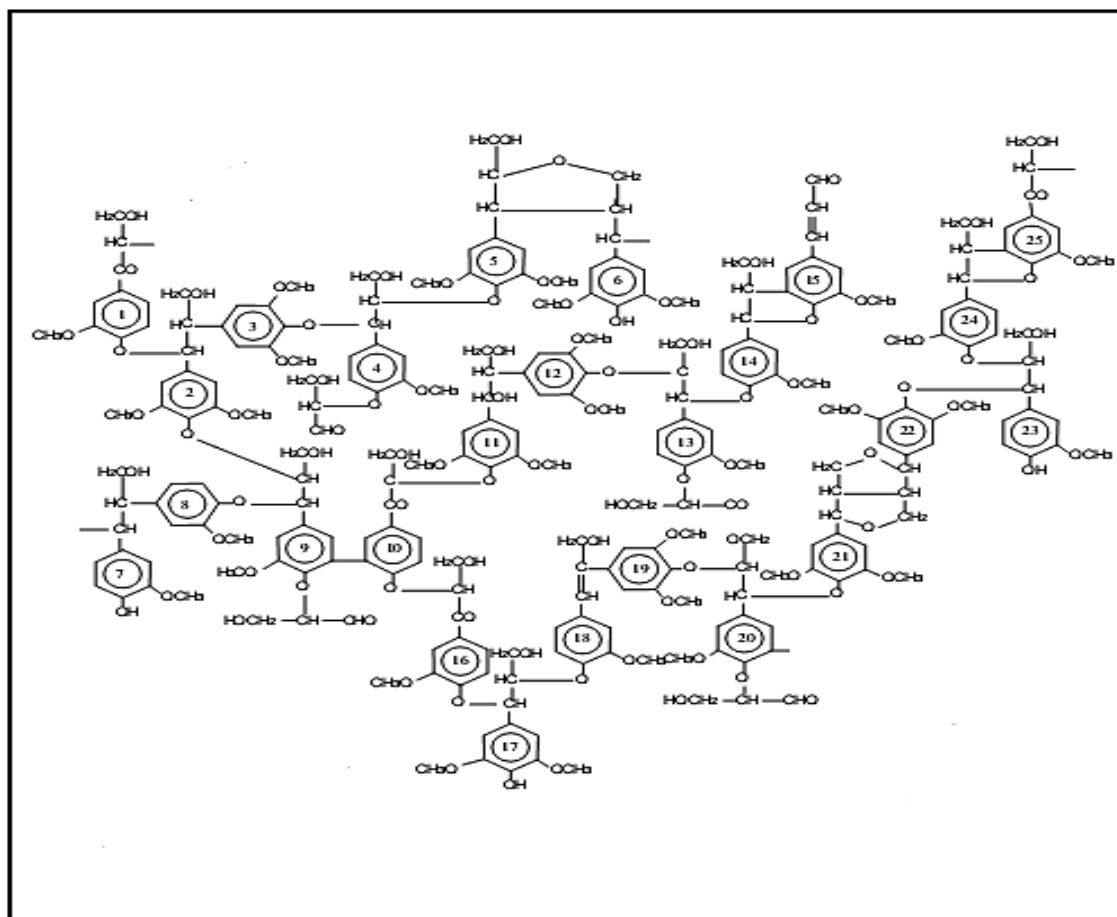


Figura 17: Esquema estrutural da lignina [PASQUINI, 2004].

2.14. Extração da celulose

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo [SILVA *et al.*, 2009; BRASILEIRO *et al.*, 2001].

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico Kraft, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160 °C. Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter

feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino [SILVA *et al.*, 2009; D'ALMEIDA, 1981].

O desenvolvimento do processo Kraft ocorreu em 1879, sendo creditado ao químico alemão Dahl, onde em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na₂CO₃) no ciclo de recuperação, introduziu o sulfato de sódio (Na₂SO₄). Esse foi reduzido a sulfeto de sódio (Na₂S) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e então introduzido no sistema de polpação. Posteriormente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerava de forma significativa as reações de deslignificação e produzia uma polpa mais resistente, isso porque, os íons sulfeto aumentavam a concentração de hidroxilas, responsáveis pela deslignificação das fibras, durante o processo de polpação. A reação abaixo mostra como os íons sulfeto cooperavam com uma melhora significativa no processo [COSTA, 2012].



Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica. Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose [SILVA *et al.*, 2009].

Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada. O grande volume de água utilizado nos processos de branqueamento e o descarte dessas águas residuárias contendo organoclorados constituem um dos mais sérios problemas ambientais do setor de celulose e papel [BRASILEIRO *et al.*, 2001].

Entretanto, processos com perácidos, especialmente o ácido peracético e o ácido permonossulfúrico são atualmente considerados ótimos substitutos para os reagentes clorados, por serem espécies altamente oxidantes e por apresentarem vantagens sobre outros reagentes não clorados, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio. Estes reagentes permitem a produção de polpas de celulose de maior resistência e maiores

índices de deslignificação, promovendo assim menores reversões de alvura após o branqueamento e diminuindo a degradação da celulose. Além disso, perácidos têm sido empregados com sucesso em sequências de deslignificação-branqueamento de alto rendimento junto a tratamento alcalino, especialmente com NaOH, KOH ou NH₄OH [SILVA *et al.*, 2009]

Após a etapa de branqueamento a polpa Karft de celulose está pronta para ser matéria prima de diversos produtos na indústria de papel e celulose, com papéis sanitários, papéis de escritórios e para escrever, papéis para embalagens, guardanapos, jornais, entre outros [BRACELPA, 2015].

2.15. Celulose como material adsorvente

A adsorção tem se destacado como um processo de separação principalmente por ser um processo com alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, característica muito importante nos dias atuais [RUTHVEN, 1984]. Por isso a pesquisa de novos materiais, que possam ser utilizados como adsorventes, desperta grande interesse, principalmente com o advento da bioadsorção.

A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que contaminantes são removidos das soluções aquosas, através da adsorção com biomassas. Dentre as biomassas que podem ser empregadas como bioadsorventes encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem de madeira, o bagaço de cana, o sabugo de milho, o coco babaçu e o coco da praia, bagaço da cana-de-açúcar, casca de banana, casca de semente de moringa, casca de pinhão, casca de amendoim, casca de arroz entre outros. Estes materiais, tanto podem ser utilizados como suporte para novos adsorventes ou serem utilizados “in natura” como tal, representando assim uma grande redução de custos [SILVA *et al.*, 2013]. Estes bioadsorventes de origem vegetal são constituídos basicamente de macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsortivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas, e hidroxilas, apresentam elevada área superficial e grandes poros, na qual adsorvem contaminantes orgânicos por mecanismos físico-químicos de uma maneira semelhante ao material mais utilizado no processo de purificação; o carvão ativado [TARLEY *et al.*, 2003; RUBIO *et al.*, 2003].

Entre os constituintes citados da biomassa, a celulose tem sido alvo de pesquisas tecnológicas particularmente em áreas de bioseparação por afinidade. No final dos 80 a

utilização da celulose como agente purificante, cresceu concomitantemente devido a sua utilização na purificação de fármacos e proteínas, no processamento de proteínas plasmáticas, na preparação de enzimas para diversos tipos de diagnósticos, entre outros usos. De forma geral a celulose apresenta algumas características que favorecem seu uso como agente purificador tais como: elevada área superficial e de sítios hidrofílicos, boa estabilidade química e mecânica além do baixo custo [GEMEINER *et al.*, 1998].

O processo de adsorção utilizando celulose e seus derivados reacionais como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Muitos trabalhos na literatura mostram como este constituinte da madeira é eficiente na remoção metais alcalinos, metais pesados, corantes orgânicos e outras substâncias presentes em meios aquosos, sendo detalhados a seguir.

Duong e colaboradores [DUONG *et al.*, 2005] realizaram um trabalho sobre a adsorção de sódio e cálcio em polpa de celulose kraft não branqueada proveniente de uma espécie de pinheiro (*Pinus radiata*). Os autores avaliaram a influência do pH no processo, a concentração inicial dos metais, o tempo máximo de saturação dos metais nas fibras, a temperatura do meio e a cinética de adsorção envolvida. Os resultados após as otimizações mostraram que a adsorção dos metais está diferentemente ligada ao pH do meio, onde os valores máximos de retenção foram obtidos em pH próximo a 11, temperatura de 25 °C, concentração inicial da solução de 15 ppm, seguindo um modelo cinético de pseudo segunda ordem. Para o sódio a retenção máxima foi de aproximadamente 190 mmol g⁻¹ de celulose e 110 mmol g⁻¹ de celulose para o cálcio.

Em outro trabalho, DUONG e colaboradores [DEUNG *et al.*, 2006] avaliaram a capacidade de adsorção de Cd²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ pelas fibras kraft extraídas do pinheiro (*Pinus radiata*), variando-se o pH do meio a concentração inicial dos metais em solução e a temperatura. De acordo com os autores os melhores resultados foram obtidos em pHs entre 6 e 7 cuja concentração inicial das espécies em solução era de 50 ppm e a termodinâmica do processo foi favorável em temperaturas compreendidas entre 10 e 35 °C. Além disso, foi observado que a capacidade de adsorção dos metais está diretamente ligada ao raio de hidratação dos cátions. Desta forma, o Ni²⁺ por apresentar o menor raio, possui a melhor afinidade pelas fibras de celulose, seguido pelo Cd²⁺ e por ultimo o Co²⁺.

REZIC [REZIC, 2013] avaliou fibras de celulose de três matérias primas diferentes, algodão, linho e cânhamo, na retenção de metais de uma solução aquosa

contendo Al^{+3} , As^{+3} , Be^{+2} , Bi^{+3} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , K^{+} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+6} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Se^{+2} , Si^{+3} , Sn^{+2} , Sm^{3+} , Ti^{+3} e Zn^{+2} sendo determinados por ICP-OES. O autor concluiu que a maioria dos metais foram satisfatoriamente adsorvidos e as fibras de linho apresentaram a maior concentração de metais, enquanto cânhamo e algodão obtiveram resultados inferiores. Diante dos resultados as fibras de celulose destes materiais são potencialmente indicadas como bioadsorventes de metais pesados em sistemas ambientais contaminados.

McKAY e colaboradores [McKAY *et al.*, 1999] estudaram a ação de cinco materiais adsorventes, incluindo fibras de algodão, na remoção de dois corantes básicos, a safranina e o azul de metileno. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção da safranina foi de 838 mg do corante por grama de fibra de algodão e para o azul de metileno, o valor obtido foi de 312 mg g^{-1} .

BOUZAIDA e RAMMAH [BOUZAIDA *et al.*, 2002] estudaram a adsorção em fibras de algodão não branqueadas dos corantes têxteis “acid blue 25”, “acid yellow 99” e “reactive yellow 23” em sistema operado em fluxo. Os autores obtiveram os valores de 589, 448 e 302 mg de corante por grama da fibra de algodão, mostrando que este bioadsorvente pode ser utilizado na descontaminação de efluentes das indústrias têxteis.

SILVA e colaboradores [SILVA *et al.*, 2013] modificaram a superfície de uma celulose comercial com amintoetanotiol a fim de verificar a sua capacidade de adsorção do corante “reactive red RB” em diferentes pHs. Os autores constataram que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 100 minutos no pH 2 e 160 minutos para o pH 9 onde a concentração retida do corante foi de 78 mg g^{-1} e 26 mg g^{-1} , respectivamente para cada uma das condições estudadas.

Estudos realizados por DERNOVAYA e ELTEKOV, [DERNOVAYA *et al.*, 1988] mostraram a capacidade de interação de solventes como metanol, etanol, propanol, tolueno, benzeno, hexano, octano, nonano e decano na superfície microesférica de uma celulose comercial, sendo analisados por cromatografia. De acordo com os autores a retenção destas moléculas depende de suas estruturas eletrônicas e moleculares. Para os hidrocarbonetos a tendência em ficarem retidas na celulose aumenta de acordo com o aumento do volume molar e polarizabilidade destas moléculas. Já para os álcoois a força de interação com a celulose é determinada principalmente pela energia liberada nas ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do adsorvente e do adsorbato.

URRUZOLA [URRUZOLA, 2012] avaliou o desempenho da polpa branqueada de eucalipto na adsorção de tolueno em meio aquoso. Os testes foram feitos adicionando o solvente em uma concentração próxima da sua solubilidade em água e a detecção realizada por UV-vis. Neste trabalho os autores realizaram os experimentos utilizando um equipamento ultrassônico contendo a celulose na solução em comparação com um sistema parado. A capacidade máxima de adsorção sem o auxílio do equipamento ultrassônico foi de $36 \mu\text{mol L}^{-1}$, entretanto, quando a solução foi sonicada em 30 W e 20 horas a retenção aumentou em 47%, e em 50 W e 20 horas, este valor foi para 67% de melhoria da eficiência.

Diante destas considerações, percebe-se a variedade de espécies químicas orgânicas e inorgânicas que podem ser adsorvidas pelas fibras de celulose independente da sua procedência. Assim, as impurezas contidas no biodiesel tanto de caráter polar (glicerol, metanol e água) ou apolar (mono-, di, ou triglicerídeos) além dos metais são susceptíveis a serem retidos pela celulose viabilizando o seu uso como agente purificador deste combustível. Parâmetros como, tamanho das fibras e diferentes massas para a purificação podem ser estudadas a fim de verificar a influência de tais condições sobre a retenção dos contaminantes. Além disso, a não utilização de água durante este processo colabora para uma diminuição dos impactos gerados pelos efluentes residuais.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar o estudo da adsorção de glicerol, metanol, água e metais presentes no biodiesel após sua produção utilizando-se polpa branqueada de eucalipto em substituição ao método de purificação úmida na qual se utiliza grandes volumes de água.

3.2. Objetivos Específicos

Para realizar este trabalho algumas metas foram estipuladas:

- Caracterização das fibras de celulose de eucalipto
- Classificação e caracterização granulométrica das fibras de celulose
- Produção de biodiesel metílico de girassol por transesterificação alcalina
- Avaliação preliminar da purificação do biodiesel em sistema de fluxo por GC-FID
- Avaliar a granulometria e a massa de celulose assim como o diâmetro da coluna e a influência da pressão sob a purificação do biodiesel
- Quantificação de contaminantes após a purificação: glicerol livre, metanol, água e sais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+})
- Caracterização do biodiesel purificado de acordo com a norma exigida pelo órgão regulador ANP

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Para a transesterificação foi utilizado óleo refinado de girassol (Liza, Brasil), hidróxido de potássio 90 % e metanol 99,8% (ambos Vetec). Para a cromatografia a gás foi utilizado piridina (99,0%, Sigma-Aldrich); N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (grau de síntese, Sigma-Aldrich), metanol (99,8%, Sigma-Aldrich), etanol a 99,5% (99,5%, Sigma-Aldrich); 1,2,4-butanotriol (1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em piridina, padrão analítico, Supelco) e glicerol (500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em piridina, padrão analítico, Supelco).

4.2. Síntese do biodiesel de girassol

O biodiesel metílico do óleo de girassol refinado (Liza) foi preparado por transesterificação alcalina a 25 °C na qual possibilitou a formação dos ésteres metílicos. Cerca de 1,0 g de hidróxido de potássio foi solubilizada completamente em 25,0 g de álcool metílico com auxílio de um banho ultrassônico. Esta solução foi adicionada vagarosamente dentro de um erlenmeyer contendo 100,0 g do óleo refinado de girassol. Os reagentes permaneceram sob agitação magnética durante 1 h em temperatura ambiente como mostrado na Figura 18.

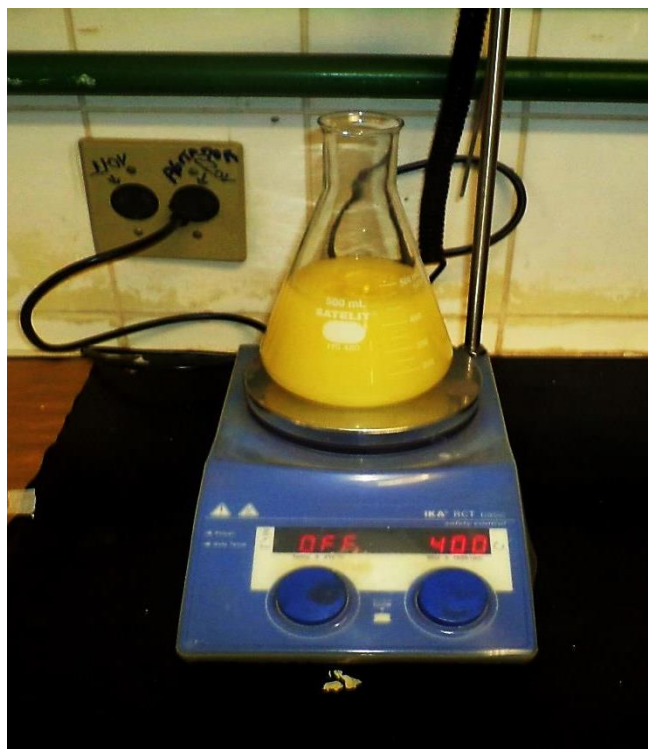


Figura 18: Sistema elaborado para a preparação do biodiesel metílico de girassol.

Ao final do tempo de reação a mistura foi transferida para um funil de decantação para a separação do glicerol que é o subproduto (fase inferior) e a mistura de ésteres denominada de biodiesel (fase superior). Após meia hora aproximadamente é possível observar as fases distintas (Figura 19), entretanto, somente 3 horas depois a fase contendo a glicerina foi retirada, isto para garantir um biodiesel com maior qualidade e um menor conteúdo glicerol solubilizado no biodiesel.

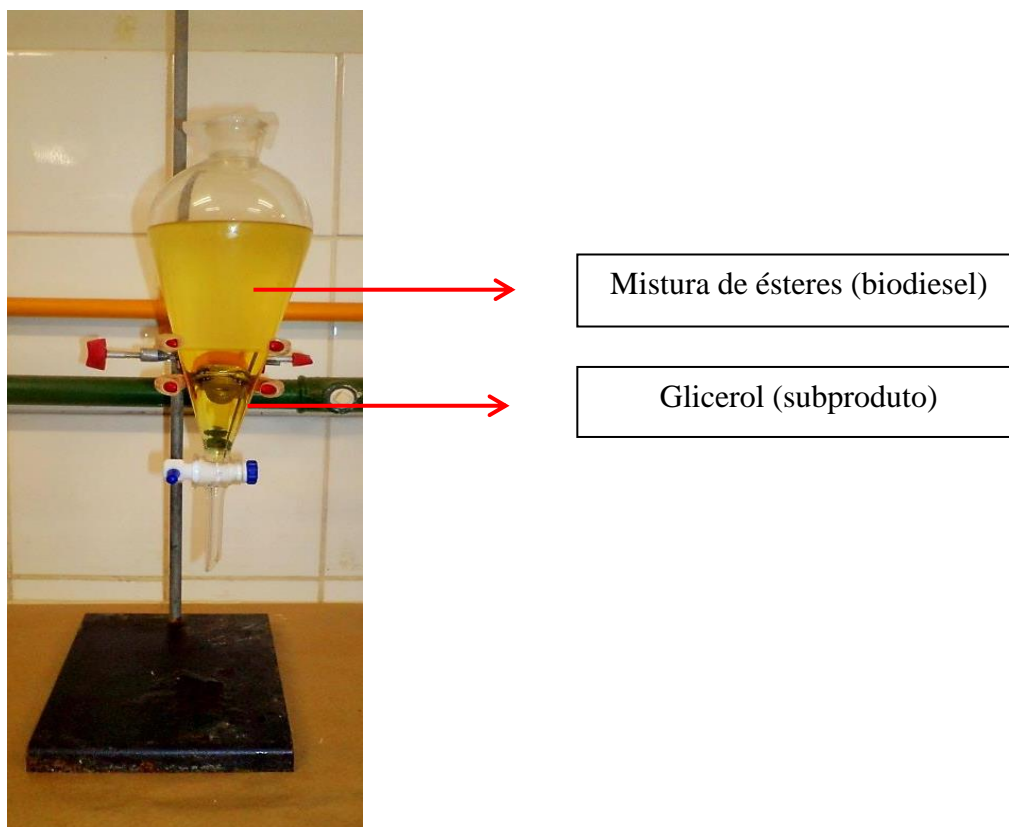


Figura 19: Decantação das fases glicerina (fase inferior) e mistura de ésteres (fase superior) após término da reação.

Terminado o período de 3 horas, a glicerina foi retirada do funil e o biodiesel armazenado em frascos âmbar para posteriores etapas de purificação.

4.3. Preparação da celulose

A celulose branqueada de eucalipto obtida pelo processo Kraft na indústria Suzano (Salvador, Brasil) foi adquirida em folhas de 40 cm x 30 cm x 0,2 cm e triturada em um moinho. Após este processo os fragmentos de celulose foram separados e classificados em uma peneira vibratória Produtest Mod T. da Granuteste em três

tamanhos diferentes, uma malha de 1180 μm (1,190 mm, ASTM 16), uma de 600 μm (0,595 mm, ASTM 30) e outra de 500 μm (0,500 mm, ASTM 35), de acordo com a norma ASTM E-11. Cabe ressaltar que o peneiramento permite a passagem de fibras contendo tamanhos de até 500, 600 ou 1180 μm , excluindo fibras com dimensões acima do estipulado por cada peneira. Desta forma fibras separadas na peneira de 500 μm também possui fibras de menores tamanhos, da mesma forma para 600 e 1180 μm que contém fibras abaixo do estipulado, porém excluindo tamanhos acima destes valores.

O equipamento foi ligado e os fragmentos permaneceram em separação por 20 minutos (Figura 20).

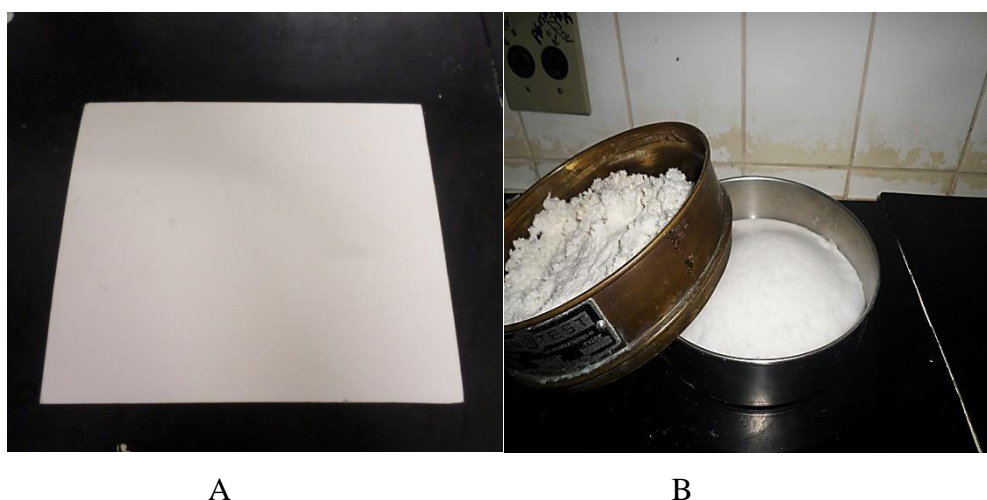


Figura 20: A – folha da celulose Kraft de eucalipto, B – fragmentos de diferentes tamanhos obtidos após a moagem e peneiramento.

Posteriormente, os três tamanhos de fibra celulósica foram mantidos em placas de vidro em uma estufa a 105 °C durante 24 horas para a retirada de umidade do material.

4.4. Caracterização da celulose

4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho da celulose foram obtidos utilizando o método do disco de KBr e um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. As amostras foram maceradas e misturadas com KBr em uma proporção mássica de 1:100 para preparar as pastilhas. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}

4.4.2. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado em balança OHAUS modelo MB200. Cerca de 5,0 g de celulose foram colocados na balança que foi aquecida a 105 °C por cerca de 180 minutos. A balança mediu a porcentagem de perda de massa que foi relativa ao teor de umidade do material.

4.4.3. Teor de α -celulose

Para o teor de α -celulose transferiu-se 3,0 g da celulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 ± 3 °C por 6 horas, e pesado. O conteúdo de α -celulose foi determinado como a porcentagem da massa do resíduo sólido restante em relação à massa inicial de amostra seca, denominada de holocelulose.

4.4.4. Teor de Hemiceluloses

O teor de hemicelulose foi determinado como a porcentagem da diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose em relação à massa inicial de amostra seca, ou seja, a massa solubilizada nas reações com hidróxido de potássio.

4.4.5. Massa molecular viscosimétrica

A determinação da massa molecular viscosimétrica média para os três tamanhos de fibras de celulose foi realizada através da medida da viscosidade intrínseca das mesmas quando dissolvidas em etilenodiamina cúprica. O procedimento adotado foi o descrito na norma C26 – 1996 da ABTCP (IPT)

4.4.6. Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das fibras de celulose foram obtidos à temperatura ambiente com intervalo de 2θ de 5 a 40° e uma velocidade de varrimento de 2° min^{-1} . O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD-6000 LabX, operando a uma potência de 40 kV com uma corrente de 30 mA e radiação Cu $K\alpha$ (1,5406 Å). Antes de realizar o DRX, todas as amostras foram secas a 50°C durante 12 h numa estufa de circulação de ar. O cálculo do índice de cristalinidade foi realizado através do método de Segal [SEGAL *et al.*, 1959] de acordo com a equação 5:

$$ICR = \left(\frac{I_{22,4^\circ} - I_{18,8^\circ}}{I_{22,4^\circ}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

Onde ICR: Índice de Cristalinidade

4.4.7. Análise Morfológica

As análises morfológicas das fibras celulósicas foram realizadas em um equipamento MORFI LABO modelo LB-01 (Techpap, Inc.) na École Française de Papeteriebet des Industries Graphiques do Institut National Polytechnique de Grenoble, na cidade de Grenoble na França. Este sistema permite fazer com precisão medidas das características morfológicas das fibras, resíduos de cavacos e elementos finos, a partir da análise de imagens da suspensão destes materiais em solução aquosa. As suspensões foram preparadas separadamente com 0,2 g de cada amostra de fibras de celulose em 800 mL de água. As características morfológicas obtidas foram comprimento de fibra, largura de fibra, massa linear e teor de elementos finos.

4.5. Purificação do biodiesel

4.5.1. Purificação com água deionizada

Uma amostra de 20,0 g de biodiesel impuro foi transferida para um funil de decantação e lavado 5 vezes com porções de 10 mL de água deionizada a 80°C . Após a separação da fase oleosa (superior) e aquosa (inferior), o biodiesel foi transferido para um balão de fundo redondo onde foi destilado em evaporador rotativo a 80°C por 1 h para a remoção do excesso de água. Após a secagem a amostra foi armazenada para posterior análise físico-química.

4.5.2. Purificação com as fibras de celulose de diferentes tamanhos

Inicialmente o sistema elaborado para a purificação consistiu em três colunas de vidro (bureta) de mesma altura e diâmetro (48 x 1 cm) atuando como suporte do material adsorvente. Cada uma das colunas foi preenchida com 1,0 g das fibras de celulose de determinado tamanho (500 μm , 600 μm e 1180 μm), previamente secas e compactadas da mesma forma para que não houvesse diferenças na eluição como ilustrado na Figura 21.

Alíquotas de 20,0 g de biodiesel impuro, ou seja, logo após a retirada da glicerina, foram adicionadas nas três colunas. Ao final do processo os biodieseis purificados foram armazenados em frascos âmbar para posterior análise físico-química e por GC-FID, a fim de avaliar qual o tamanho de fibra foi o mais eficiente na retenção de contaminantes.



Figura 21: Sistema elaborado para purificação do biodiesel com celulose.

4.5.3. Ensaios de purificação com a celulose

Após a escolha do tamanho da fibra mais eficiente na remoção de impurezas através das análises de cada biodiesel, esta foi utilizada para prosseguir com os experimentos a fim de avaliar o efeito de outras três variáveis: o diâmetro da coluna, a quantidade de massa de celulose, e aplicação de pressão sobre a coluna.

O primeiro teste avaliou o diâmetro da coluna e a massa de celulose na purificação do biodiesel. Foram utilizadas duas colunas diferentes, uma com 1,0 cm e outra com 1,3 cm de diâmetro interno. Em cada coluna foi adicionado e compactado 1,0g de fibras de celulose do tamanho determinado pelo experimento anterior. Cerca 20,0 g do biodiesel impuro foi colocado em cada coluna e após a purificação as alíquotas de cada experimento armazenadas para posterior análise.

Terminado o primeiro teste as colunas foram limpas e secas para a sequência do trabalho. Da mesma forma, 0,2 g da celulose foram adicionados e compactados em cada uma das colunas de diferentes diâmetros. Novamente 20,0 g do biodiesel impuro foi adicionado em cada coluna e purificado. As alíquotas de cada experimento foram armazenadas e realizadas as análises. Os experimentos ficaram separados da seguinte forma: A - 0,2 g e 1,0 cm; B - 0,2 g e 1,3 cm; D - 1,0 g e 1,0 cm e E - 1,0 g e 1,3 cm. Após a determinação dos contaminantes em cada alíquota foi feita a escolha de apenas dois experimentos que apresentaram a melhor eficiência no que diz respeito à retenção de glicerol, metanol e água para execução do segundo teste.

Para o segundo teste foi elaborado um sistema (Figura 22) com o objetivo de avaliar a influência da pressão na purificação do biodiesel. Uma bomba (Barnant CO 400-1902) gerou uma pressão de 18 psi (1,22 atm) nas colunas com valores de diâmetro e massa de celulose, otimizados e escolhidos a partir do primeiro teste. Estes experimentos (C e F) foram comparados com os realizados anteriormente sob ação da gravidade (14,69 psi ou 1 atm), sendo ambos biodieseis analisados posteriormente.



Figura 22: Esquema elaborado para purificação do biodiesel sob pressão da bomba.

O tempo de filtração e o fluxo de saída foram calculados com o auxílio de um cronômetro e uma proveta graduada. O biodiesel foi adicionado à coluna e o cronômetro foi acionado quando a primeira gota do filtrado caiu na proveta. Quando todo o biodiesel foi filtrado, o tempo foi parado e anotado. O valor obtido é relacionado ao tempo de filtração do biodiesel na coluna. O fluxo foi calculado para o volume de 10mL de filtrado, dividido pelo tempo gasto na filtração em minutos para cada experimento realizado de acordo com a Equação 6.

$$F = \frac{10 \text{ ml}}{T_g(\text{min}) \times A} \quad \text{Equação 6}$$

Onde F : Fluxo de saída

T_g : Tempo gasto na filtração em minutos

A : Área respectiva de cada bureta = πr^2 (para $r = 1,0 \text{ cm}$ e $1,3 \text{ cm}$)

Para todos os testes inclusive para o cálculo do tempo de filtração e fluxo de saída, a massa de biodiesel impuro utilizada foi de 20,0 g.

4.6. Caracterização do biodiesel

As amostras purificadas com a celulose e com a água deionizada, foram analisados de acordo com as recomendações propostas pela Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014, estabelecendo especificações a serem cumpridas para o uso e comercialização do biodiesel. Algumas das características propostas pela RANP 45/2014 foram realizadas neste trabalho, e estão resumidas a seguir com os limites aceitáveis em sua especificação.

4.6.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é uma medida da massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. Pode ser um indicador do estado de conservação do biodiesel, óleos e gorduras, isto devido à rancidez oxidativa que estes compostos sofrem quase sempre acompanhadas pela formação de ácidos graxos [ALBUQUERQUE, 2006]. Estes ácidos graxos também podem estar presentes no biodiesel em concentrações acima do limite estipulado pela norma, proveniente de reações de transesterificação incompleta, ou reações de hidrólise dos ésteres com a umidade do meio. Dentre os problemas causados pela acidez elevada do biodiesel, pode-se destacar a corrosão de peças metálicas e aceleração dos processos de degradação do combustível [BANGA *et al.*, 2010]. Na análise de acidez pesou-se 3,0 g da amostra e adicionou-se 40,00 ml de uma solução (1:1 v/v) tolueno-etanol para a diluição, e titulado com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol/L. O ponto final é detectado com o auxílio do software do titulador automático Titrino Plus 848 Metrohm. A resolução estipula um limite de 0,50 mg KOH/g de biodiesel para esta análise [ANP, 2015 A].

4.6.2. Viscosidade Cinemática

A viscosidade pode ser definida como a resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento (escoamento). É uma propriedade de extrema importância no que diz respeito à fluidez do combustível pelas bombas injetoras até a câmara de combustão. Um biodiesel com elevada viscosidade provoca um aumento da força realizada pelas bombas e consequentemente desgaste da peça de forma inadequada, além de promover uma queima incompleta e liberação de gases nocivos. Por outro lado, se o biodiesel apresenta uma baixa viscosidade, um volume maior de combustível é injetado no motor causando consumo excessivo [TESFA *et al.*, 2010].

Esta análise foi realizada em um viscosímetro automático tipo Houillon, onde a amostra é injetada percorrendo pela parte de dentro do tubo. Durante a descida, a amostra atinge a temperatura do banho viscosimétrico, composto de uma cuba de vidro com aproximadamente 5,0 litros de óleo de silicone. Quando a amostra passa pelo primeiro detector, a marcação do tempo é iniciada. Quando passa pelo segundo detector, o tempo é parado. O tempo entre essas duas marcações permite ao programa computacional calcular a viscosidade usando uma constante determinada de tubo, diferenciando para o tipo de amostra analisada. Segundo a resolução da ANP, o limite para este parâmetro é de 3,0-6,0 mm² s⁻¹ [ANP, 2015 A].

4.6.3. Estabilidade Oxidativa

Um dos principais critérios da qualidade do biodiesel é sua estabilidade oxidativa durante o armazenamento. Este parâmetro está diretamente ligado à insaturação das cadeias carbônicas, ou seja, as reações de oxidação se iniciam em carbonos saturados adjacentes às duplas ligações chamados de carbono alílico. Na verdade, o hidrogênio do carbono alílico sofre uma ruptura homolítica dando início ao processo de autooxidação. Agentes externos e internos como água, calor, luz, presença de oxigênio e metais aceleram os processos de degradação do biodiesel promovendo a perda de qualidade e sua funcionalidade como combustível [FERNANDES, 2011]. A estabilidade dos biodieseis foi realizada em um equipamento Rancimat 873 da Metrohm. Nesse aparelho a amostra é prematuramente envelhecida por um processo de decomposição térmica e oxidativa provocado em um tubo contendo a amostra aquecida a 110°C sob borbulhamento de ar atmosférico a uma taxa de 10 L/h. De acordo com a resolução, o período de indução mínimo para esta análise é de seis horas [ANP, 2015 A].

4.6.4. Densidade/Massa específica

A densidade assim como a viscosidade é um parâmetro que está relacionado ao desempenho do motor. Os valores de densidade são utilizados para medir a quantidade ideal de combustível que é pulverizado no motor. Essa proporção volumétrica garante uma queima eficiente do combustível a fim de não gerar produtos nocivos ao meio ambiente [TESFA *et al.*, 2010].

A densidade do biodiesel foi obtida a partir de um densímetro digital de bancada modelo DA-500 da Kyoto, em intervalos de temperatura de 10°C a 50°C com intervalos

de 5 °C. Entretanto, de acordo com a resolução da ANP, esta análise é realizada a 20 °C, onde o limite estipulado se encontra entre 0,85 a 0,90 g m⁻³ [ANP, 2014 A].

4.6.5. Teor de água

A presença de umidade no biodiesel acelera os processos de degradação por bactérias, formação de sabões de ácidos graxos e consequentemente entupimento dos bicos injetores, corrosão das peças metálicas internas do motor, mudanças nos parâmetros de viscosidade e ponto de fulgor, além de promover uma queima incompleta do biodiesel [STOJKOVIĆ *et al.*, 2014].

Com o auxílio de uma seringa as amostras foram sugadas e pesadas em uma balança analítica. A seringa foi introduzida até um recipiente através de um septo para a aplicação de algumas gotas. Após a aplicação das gotas, a seringa foi voltada à balança e a diferença de peso da seringa foi anotada no equipamento Karl-Fischer coulométrico 831 da Metrohm. O eletrodo contido no equipamento analisa o teor de umidade pela massa adicionada, mostrando um resultado em mg kg⁻¹ de amostra. Conforme a norma 45/2014, é estabelecido o limite de 200 mg de água por Kg de biodiesel [ANP, 2015 A].

4.6.6. Cromatografia de Camada Delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) consiste na separação dos componentes de uma mistura pela migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana [dos SANTOS *et al.*, 2007]. É utilizada, principalmente, como uma ferramenta eficaz de análise qualitativa para avaliação da pureza de uma amostra simples, avaliação do número de componentes de uma mistura, determinação da identidade de uma amostra por comparação com um padrão, identificação de uma ou mais substâncias presentes em uma mistura por comparação com padrões, monitoramento do progresso de uma reação química, escolha de um solvente apropriado para uma separação cromatográfica em coluna e monitoramento de uma separação cromatográfica em coluna [Silva *et al.*, 2009].

Na cromatografia em camada delgada, a fase estacionária é uma camada fina formada por um sólido granulado (sílica, alumina, poliamida, etc.) depositado sobre uma placa de vidro, alumínio ou outro suporte inerte. Por outro lado, a escolha da fase móvel, que geralmente é constituída por um ou mais solventes, não é tarefa simples. Não devem ser utilizados solventes pouco polares, que não removeriam os compostos

do ponto de aplicação, nem solventes muito polares, capazes de arrastar os componentes da amostra até o topo da placa. Em vista disso, melhores resultados são obtidos com misturas de solventes, de modo a se obter uma polaridade média em relação à polaridade dos componentes da amostra.

Para a análise de cromatografia de camada delgada utilizou-se uma placa de sílica comercial Alugran® SIL G 20 cm x 20 cm x 0,20 mm da marca Macherey-Nagel. Cortou-se placas em medidas menores de aproximadamente 10 cm x 4 cm x 0,29 mm nas quais são adicionadas as amostras com a utilização de um capilar de vidro afim de conseguir mínimas adições de amostra acerca de 1cm da base da placa em linha horizontal, com espaçamento de aproximadamente 0,75 cm entre uma amostra e outra. Após a inserção das amostras na placa, transfere-se a mesma para uma cuba de base quadrada de lado 4,0 cm, contendo cerca de 3,0 mL da mistura do solvente de arraste hexano : acetato de etila : ácido acético em uma proporção volumétrica de 100 : 5,5 : 2,8 respectivamente. A percolação do solvente pela placa ocorre até cerca de 1 cm da borda superior. Para esta análise, a amostra de biodiesel foi aplicada sobre a placa em intervalos de 10 minutos até 60 minutos, perfazendo um total de 6 aplicações.

Cada placa foi retirada da cuba para que ocorresse a secagem e em seguida foi adicionada em um recipiente contendo cristais de iodo, sendo revelados os diferentes constituintes devido à presença de sinais cromatográficos formados entre os vapores de iodo e as insaturações contidas nas cadeias carbônicas do biodiesel [FERNANDES, 2011; RODRIGUES, 2007].

4.6.7. Análise por Cromatografia à Gás (teor de ésteres, glicerina livre e metanol)

Em cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte e a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária contida em uma coluna [COLLINS *et al.*, 2006]. Os processos físicos envolvidos na separação são de sorção: adsorção ou absorção (partição). Quando a fase estacionária é um sólido, ocorre a adsorção dos compostos e no caso de ser um líquido, ocorre a partição.

Os compostos separados por cromatografia gasosa devem ser gases ou substâncias voláteis e termicamente estáveis. Quando os compostos não apresentam essas características, caso em que tem elevada massa molecular e/ou contendo grupos funcionais fortemente polares há necessidade de reações de derivatização, para possibilitar a separação do analito

A análise de composição dos ésteres metílicos foi determinada utilizando um cromatógrafo de gás modelo 7890A (GC, Agilent Technologies, EUA) com uma coluna capilar CPWAX 52CB de dimensões de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme 0,25 micrometros, nas seguintes condições: 0,5 mL de volume de injeção (injetor a 250 °C), forno a 170 °C, detector de ionização de chama (FID) em 390 °C, com uma pressão de hidrogênio de 200 kPa e taxa de 2 mL/min. O método seguiu a norma EN14103 em que heptadecanoato de metilo foi utilizado como um padrão interno e as amostras e os padrões foram diluídas em n-heptano. As identidades dos ésteres foram determinadas com base no tempo de retenção de heptadecanoato de metilo e a sua composição foi calculada usando a área dos picos respectivos.

A determinação simultânea do glicerol livre e de metanol em biodiesel por cromatografia em fase gasosa foi adaptada do método descrito por Mittelbach [MITTELBAACH *et al.*, 1996]. Neste trabalho os autores propuseram um método para quantificar estes contaminantes através da derivatização da amostra de biodiesel com N,O-Bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA).

A derivatização é um procedimento químico utilizado para modificar compostos visando uma melhoria nas suas propriedades cromatográficas, isto porque, em cromatografia gasosa substâncias com elevada polaridade, baixa volatilidade e instabilidade térmica propiciam uma má separação dentro das colunas cromatográficas. No trabalho de Mittelbach [MITTELBAACH *et al.*, 1996], a derivatização foi realizada pois o metanol e o glicerol possuem a capacidade de formarem ligações de hidrogênio com a coluna levando à fraca volatilidade, resultando em baixa detectabilidade.

Da mesma forma neste trabalho a derivatização do biodiesel foi necessária, pois o glicerol e o metanol interagem por pontes de hidrogênio com os grupos silanóis da fase estacionária da coluna levando a sua não eluição e, portanto, não detecção. O mesmo foi considerado para os padrões internos (S)-(-)-1, 2, 4-butanotriol e etanol.

A derivatização é usualmente feita pela substituição de grupos polares, sendo as reações mais comuns a sililação, a alquilação e a acilação. Na reação de sililação (Figura 23), hidrogênios ácidos de álcoois, tióis, aminas, amidas, cetonas e aldeídos enolizáveis são substituídos pelo grupo alquil silil, como consequência os produtos da reação são mais voláteis e termicamente estáveis, além do que não requerem etapa de purificação podendo ser injetados diretamente no cromatógrafo. [DIAS, 2010]

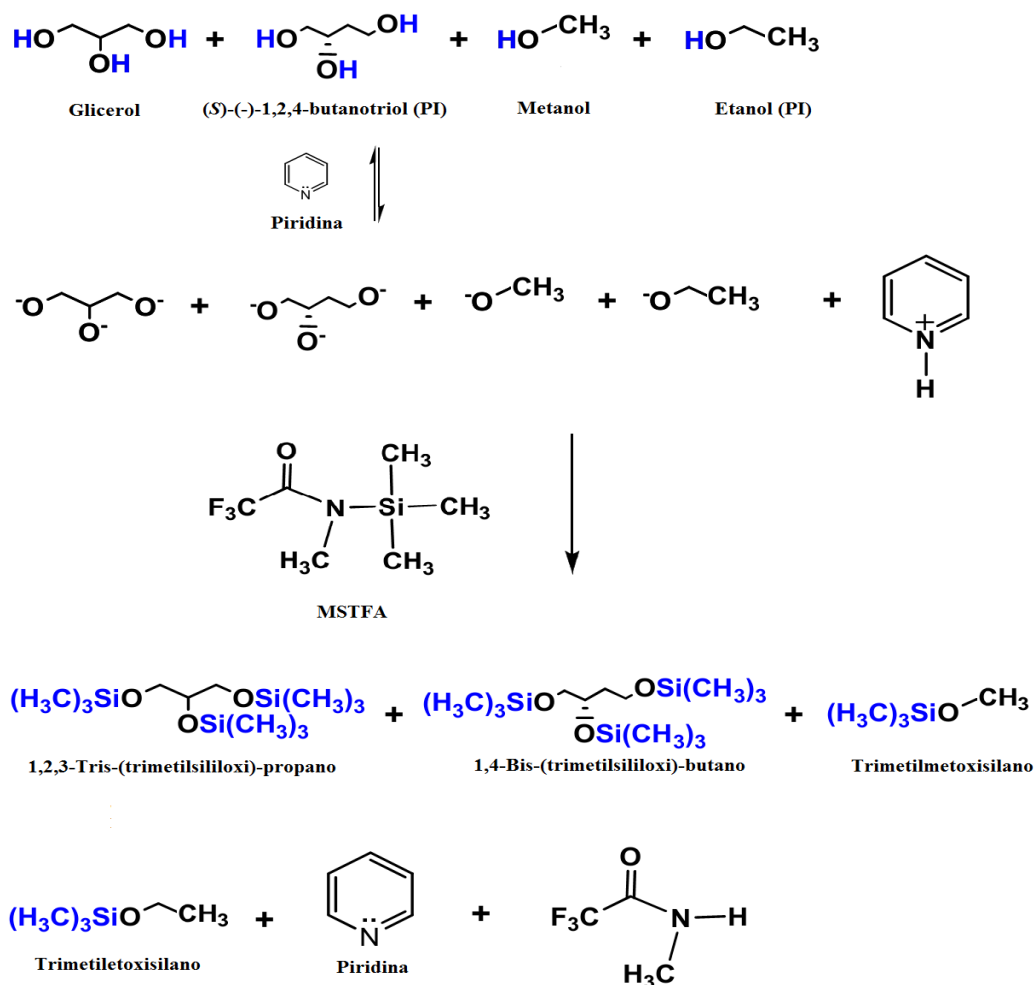


Figura 23: Esquema da reação de derivatização com MSTFA para determinação simultânea de metanol e glicerol.

A determinação de glicerol livre e metanol foi realizada em um equipamento de cromatografia a gás modelo Shimadzu GC com detector de ionização em chama. A coluna cromatográfica é constituída de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano HP-5, de dimensões de 30 m comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 mm de espessura da Agilent e sistema split de injeção. O volume injetado foi de 0,2 µL utilizando uma seringa de 10 µL, Hantilton Co., Reno, Nevada. USA. A temperatura do detector e do injetor foi de 250 °C. O gás hidrogênio foi utilizado como gás de transporte a uma taxa de fluxo de 1ml min⁻¹. A programação da temperatura do forno e do injetor seguiu esta sequência: início: 40 °C (5 min), rampa-1: 5°C min⁻¹ até 50 °C (0 min), rampa-2: 20°C min⁻¹ até 200 °C (0 min), rampa-3: 8 °C até a temperatura final: 250 °C (10 min).

4.6.8. Metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+})

A determinação simultânea de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+} em todas as amostras de biodiesel foi realizada utilizando um equipamento de eletroforese capilar com dois detectores condutométricos sem contato, compactos e de alta resolução acoplados capacitivamente (CE- C^4D). Este equipamento foi construído no laboratório do Prof. Claudimir Lúcio do Lago do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP [da SILVA *et al.*, 1998; FRANCISCO *et al.*, 2009]. Um computador controlou os parâmetros instrumentais e a aquisição de dados.

Um capilar de sílica fundida (Agilent Technologies, Folsom, CA, EUA) com 50 cm de comprimento (comprimento efetivo de 41 cm) e diâmetro interno de 75 μm foi utilizado para a análise sendo a tensão aplicada de 25 kV no lado em que é injetada a amostra injeção da amostra.

A extração dos cátions foi efetuada pela pesagem de 880 mg de biodiesel de cada amostra em um eppendorf e a adição de 200 mg de água deionizada. Os frascos foram agitados em um misturador de vórtice (Interprise, Brazil) por 15 min. Após este período foi realizada uma centrifugação a 10.000 rpm por 8 min em um equipamento MiniSpin Centrifuga Interprise. Terminada a centrifugação, a fase aquosa foi retirada e armazenada para análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Cromatografia de Camada Delgada da reação de transesterificação

A CCD é uma análise qualitativa e ajuda a compreender o desenvolvimento da reação de transesterificação ao longo do tempo. Na Figura 24 estão as placas cromatográficas contendo o material de partida (óleo refinado de girassol) do lado esquerdo, e os ésteres metílicos de girassol do lado direito.

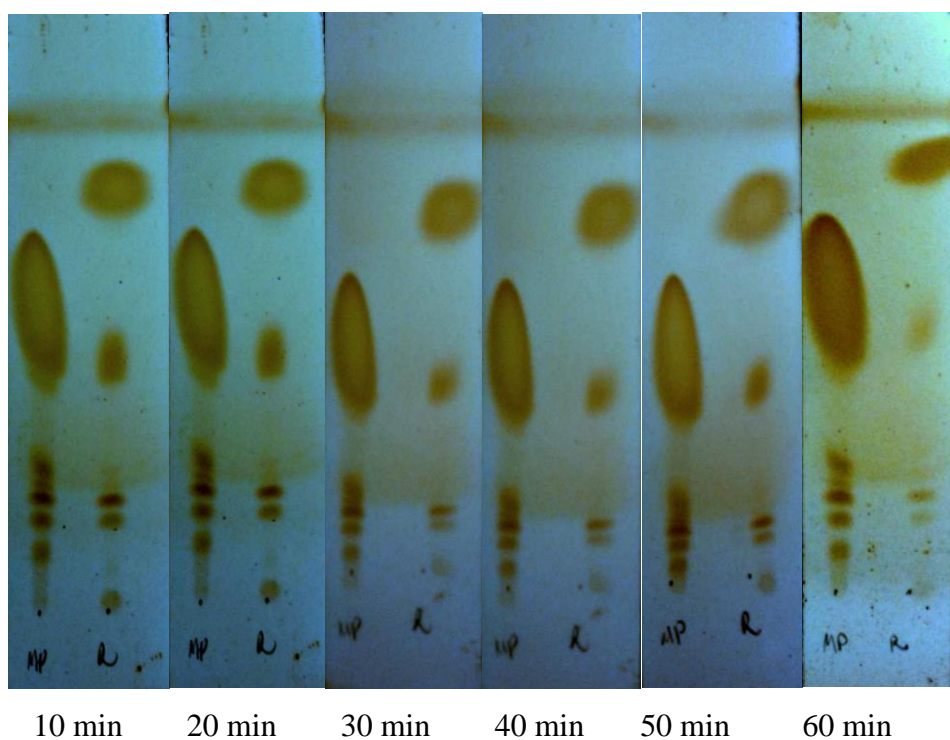
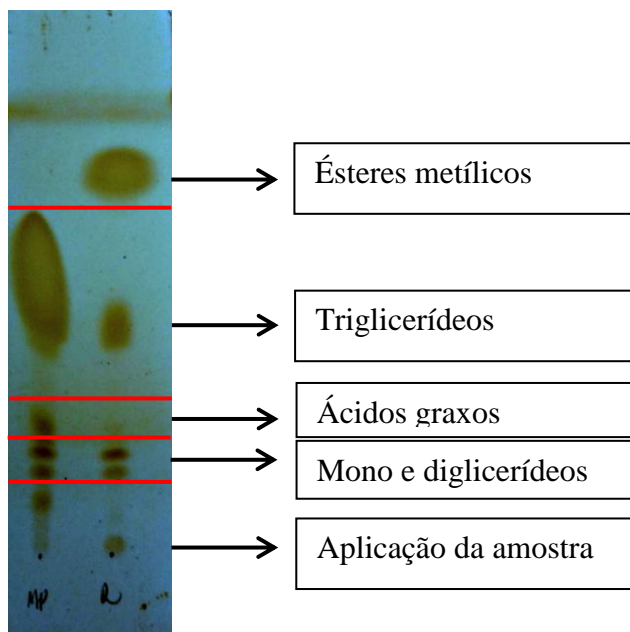


Figura 24: Cromatografia de camada delgada da reação de transesterificação metílica do óleo de girassol.

Observa-se uma rápida diminuição da área dos triglicerídeos e aumento do sinal dos ésteres metílicos principalmente nos primeiros 30 minutos, o que comprova a reação de transesterificação e a extensão de sua ocorrência. Além disso, há uma queda do sinal dos ácidos graxos, isso porque são neutralizados pela ação do catalisador levando à formação de espécies saponificantes. A aplicação da amostra em 60 min

mostra que a região contendo os triglicerídeos foi quase toda consumida levando à formação dos ésteres metílicos, apresentando a maior área dentre todos os períodos analisados.

5.2. Composição do biodiesel metílico de girassol

A Tabela 5 mostra a composição de ésteres graxos do biodiesel metílico obtido a partir do óleo refinado de girassol.

Tabela 5: Composição de ácidos graxos do biodiesel metílico de girassol.

Ácidos Graxos	NC:DL abreviação ^a	BMG
Láurico	C12:0	0,10 ± 0,01
Mirístico	C14:0	0,10 ± 0,01
Palmitico	C16:0	6,10 ± 0,10
Estearico	C18:0	2,30 ± 0,02
Oleico	C18:1	30,10 ± 0,10
Linoléico	C18:2	60,20 ± 0,10
Linolênico	C18:3	0,50 ± 0,03
Araquídico	C20:0	n.d
Gondoico	C20:1	n.d
Behênico	C22:0	n.d
Σ Saturados	-	8,90 ± 0,10
Σ Monoinsaturados	-	30,40 ± 0,10
Σ Poliinsaturados	-	60,70 ± 0,10

^a NC = Número de carbonos; DL = número ligações duplas; n.d = não detectado; Σ Saturados = C12:0 + C14:0 + C16:0 + C18:0 + C22:0. Σ Monoinsaturados = C18:1 + C20:1. Σ Poliinsaturados = C18:2 + C18:3

O biodiesel de girassol é constituído principalmente por ésteres de cadeia insaturada (90,5% m/m) tendo como o principal constituinte o ácido linoleico (60,2% m/m), seguido do ácido oleico (30,5% m/m) e em menor quantidade o ácido linolênico (0,55% m/m). O teor de ésteres para o biodiesel metílico de girassol apresentou um valor de 99,4% em massa. Este valor atendeu a legislação proposta pela ANP que estipula um teor mínimo de ésteres de 96,5%.

5.3. Caracterização da celulose

5.3.1. Espectro de infravermelho

A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho para os três tamanhos de celulose.

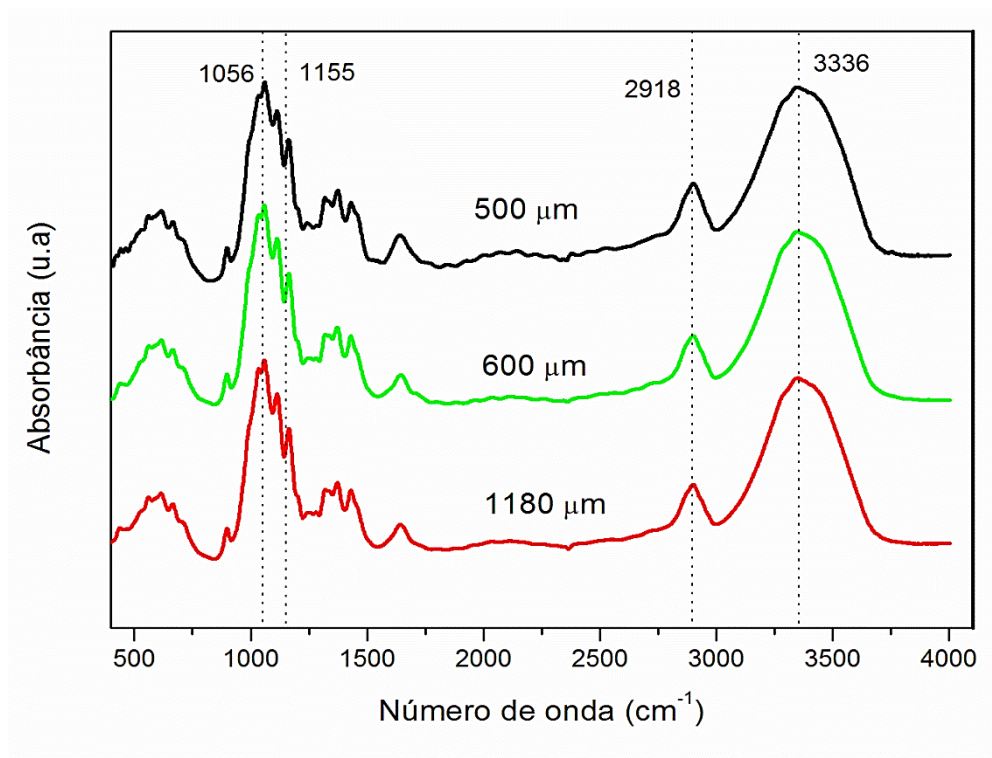


Figura 25: Espectro de Infravermelho da celulose em diferentes tamanhos.

A região entre 3000-3700 cm^{-1} corresponde ao alongamento das bandas de -OH presente na celulose, responsáveis pelas ligações de hidrogênio. A região entre 2800-3000 cm^{-1} é responsável pelas vibrações simétricas e assimétricas das ligações -CH_2 da molécula de celulose. O pico 1056 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-O e o pico de 1155 cm^{-1} é atribuído a vibração anti-simétrica C-O-C das ligações éter cíclicas presentes na celulose. O pico 1639 cm^{-1} é atribuído as bandas -OH relativas a adsorção de água pela celulose presente na celulose, responsáveis pelas ligações de hidrogênio. Pode-se observar que para os três tamanhos as vibrações são as mesmas, ou seja, não houve distorção visível entre as bandas, isto porque o material é o mesmo mudando apenas a granulometria das fibras [ABIDI *et al.*, 2014].

5.3.2. Difração de Raios-x

Os padrões de difração para os três tamanhos de celulose são mostrados na Figura 26:

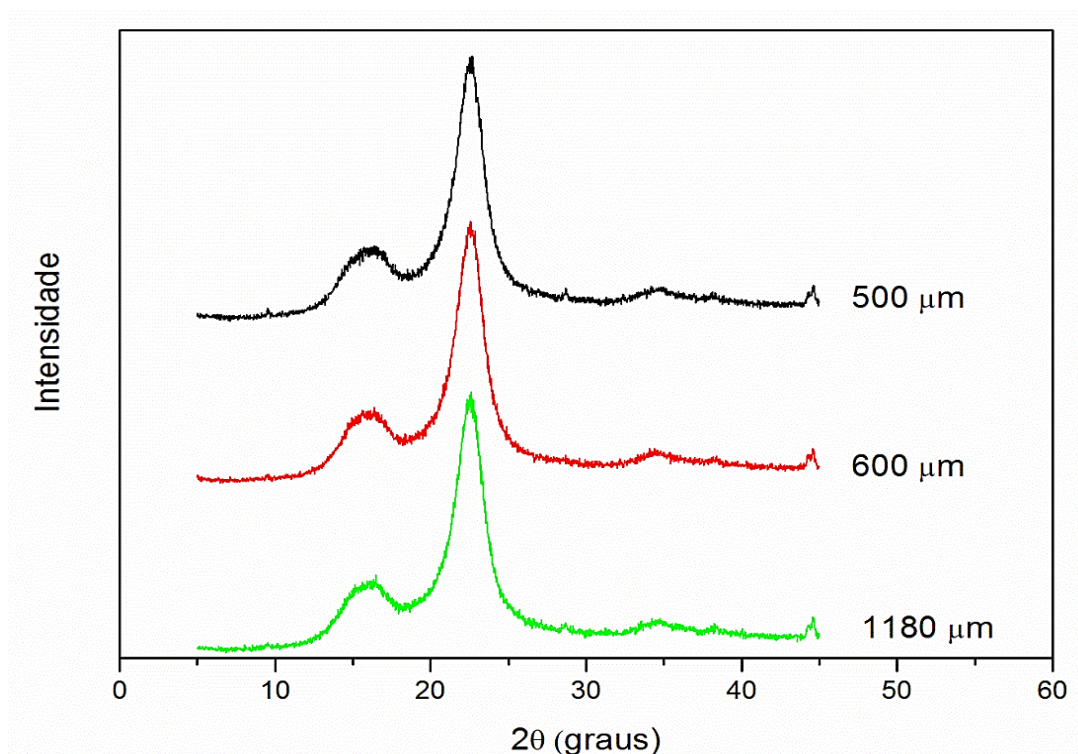


Figura 26: Padrões DR-X obtidos da celulose.

Como podem ser observados, esses padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando uma região amorfa e picos cristalinos. Além disso, há uma predominância da celulose do tipo I ou nativa neste material sendo verificado pela existência de picos 2θ em 15° , 17° , 23° e 34° . [NETO, 2012].

A partir dos difratogramas de raios-X, os índices de cristalinidade foram calculados a partir do método de Segal [SEGAL *et al.*, 1959], obtendo-se valores de 84,7%, 84,9% e 84,9% para 500 μm, 600 μm e 1180 μm, respectivamente. Estes resultados indicam que existe a mesma proporção de região amorfa e cristalina entre os diferentes tamanhos de fibras. Isto é importante, uma vez que as regiões amorfas da celulose tem a capacidade de adsorção maior do que as regiões cristalinas do mesmo, isto ocorre devido a uma maior acessibilidade de moléculas nas regiões amorfas [PASQUINI, 2004]. Caso existisse uma distorção na cristalinidade entre os três tamanhos de fibras, as mesmas não poderiam ser comparadas na questão da retenção dos contaminantes, pois o biodiesel teria uma maior facilidade ou dificuldade para

acessar os sítios de adsorção. Portanto, diante dos resultados a cristalinidade não foi um parâmetro que pudesse afetar os processos de retenção de impurezas.

5.3.3. Propriedades físicas e químicas da celulose

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para o grau de polimerização, teores de α -celulose e hemiceluloses, teor de umidade, índice de cristalinidade, comprimento e a largura das fibras, para as fibras de celulose de três tamanhos.

Tabela 6: Caracterização da polpa de celulose.

Fibras de celulose (μm)	Umidade % (m/m)	α -celulose (%)	hemicelulose (%)	Massa molecular viscosimétrica (g mol^{-1})	Comprimento (mm)	Largura (μm)
500	1,00	90,00	10,00	152.393	0,49	21,20
600	1,03	90,60	9,40	160.850	0,56	20,55
1180	1,01	89,30	10,70	195.809	0,57	20,75

Os teores de umidade apresentaram resultados semelhantes entre os diferentes tamanhos de fibra, 1,00%, 1,03% e 1,01%, respectivamente. Este fato pode ser observado no gráfico do espectro de infravermelho (Figura 25) onde não houve diferenças nas intensidades das bandas de hidroxila entre 3000 e 3700 cm^{-1} para as três granulometrias. A umidade é adsorvida por interações de hidrogênio entre as hidroxilas da celulose e as moléculas de água. Elevado teores de umidade bloqueiam os sítios ativos da celulose promovendo uma baixa retenção de contaminantes do biodiesel. Desta forma, é importante ressaltar que antes das etapas de purificação o material adsorvente deve ser previamente seco a fim de garantir que o maior número de sítios ativos estejam livres.

Os teores de α -celulose foram 90,00%, 90,60% e 89,30% e de hemiceluloses foram 10,0%, 9,4% e 10,7% para 500 μm , 600 μm e 1180 μm , respectivamente. Estes valores estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [WAN *et al.*, 2010]. Pode-se observar que a celulose utilizada no trabalho possui elevada pureza,

visto que a somatória da porcentagem em massa de α -celulose e hemiceluloses corresponde a 100%, indicando que o processo de extração, purificação e branqueamento da celulose foi efetivo na remoção de outros constituintes como ligninas e proteínas.

A massa molecular viscosimétrica foi 152.393, 160.850 e 195.809 g mol⁻¹ para 500 μ m, 600 μ m e 1180 μ m, respectivamente. Este parâmetro está diretamente ligado com o tamanho das fibras, logo, podemos observar pelos resultados que conforme o tamanho da fibra aumenta a massa molecular também aumenta. A partir destes resultados pode-se prever o grau de polimerização de uma molécula de celulose, ou seja, o número de unidades de β -D-glucose presentes. Como a massa da molécula da glucose é 162, dividindo-se a massa molecular viscosimétrica por 162 encontra-se o valor do grau de polimerização [D'ALMEIDA, 1981]. Desta forma os GP obtidos foram 940, 992 e 1208 para 500, 600 e 1180 μ m respectivamente, estando de acordo com os resultados da literatura [FENGEL e WEGENER, 1989]. Como as fibras de celulose consistem em uma mistura de moléculas de tamanhos diferentes, os valores de grau polimerização são valores médios.

As análises morfológicas realizadas no equipamento MORFI LABO revelaram que os comprimentos das fibras de celulose foram 0,49 mm, 0,56 mm e 0,57 mm e as larguras das mesmas foram 21,20 μ m, 20,55 μ m e 20,75 μ m para 500 μ m, 600 μ m e 1180 μ m, respectivamente. Os valores para a largura não apresentaram grandes desvios, entretanto, pode ser observado que o comprimento das fibras aumenta com o tamanho dos poros da peneira utilizada no fracionamento. Estes dados do tamanho são importantes para estudos de adsorção, uma vez que a área superficial das partículas é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, isto é, quanto menor for a fibra, maior será sua área de superfície e, portanto, maior a sua capacidade de adsorção e vice-versa.

5.4. Purificação do biodiesel com as fibras celulósicas

A Tabela 7 apresenta as propriedades físico-químicas do biodiesel purificado por lavagem com água deionizada quente (purificação convencional) e a purificação utilizando as fibras de celulose de três tamanhos diferentes como adsorvente. Levando-se em conta que foram adicionados 1,0 g de cada amostra de celulose em uma coluna de 1,0 cm de diâmetro e sistema de purificação realizado inicialmente sob pressão atmosférica.

Tabela 7: Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de girassol purificado com celulose de diferentes tamanhos e com água deionizada.

Propriedades (unidades)	Tamanho da fibra (1180 μm)	Tamanho da fibra (600 μm)	Tamanho da fibra (500 μm)	Purificado com água deionizada	Limite	Método
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, à 40 °C)	$3,78 \pm 0,01$	$3,76 \pm 0,01$	$3,76 \pm 0,01$	$3,84 \pm 0,01$	3,0 – 6,0	EN ISO 3104
Densidade (g cm^{-3} , à 20 °C)	$0,88 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	0,850 – 0,900	EN ISO 12185
Índice de acidez (mg de KOH g^{-1})	$0,16 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	Max. 0,5	EN 14104
Glicerol Livre (% m/m)	$0,0025 \pm$ $0,0004$	$0,0020 \pm$ $0,0006$	$0,0011 \pm$ $0,0004$	$0,0180 \pm$ $0,0001$	Max. 0,02	EN 14105, EN 14106
Metanol (% m/m)	$1,824 \pm 0,021$	$1,803 \pm 0,023$	$1,712 \pm 0,030$	$0,061 \pm 0,003$	Max. 0,2	EN 14110
Estabilidade Oxidativa (h, à 110 °C)	$0,85 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,03$	Min. 8	EN 14112, EN 15751
Teor de água (mg kg^{-1})	1628	1328	1115	3225	Max. 200	EN ISO 12937

Pode ser observado que a fibra com tamanho 500 μm apresentou o melhor resultado na remoção de glicerol livre, metanol e água, em seguida a de 600 μm e a menos efetiva a de 1180 μm . Isto pode ser explicado pelo aumento da superfície de contato da fibra de 500 μm com as impurezas contidas no biodiesel. Este fato foi observado por Wang [WANG *et al.*, 2009] em seu estudo sobre a purificação do biodiesel bruto utilizando membrana cerâmica com diferentes tamanhos de poros (0,6, 0,2 e 0,1 μm). Os autores constataram que a membrana com o menor tamanho de poro (0,1 μm) foi a mais apropriada para a remoção de glicerol livre e metais alcalinos e atendeu as especificações exigidas pela norma europeia (EN 14214). Visto que a celulose de 500 μm foi a mais eficiente comparada aos demais tamanhos, esta foi a escolhida para a continuação dos testes seguintes a fim de verificar efeitos do diâmetro da coluna, da massa de celulose utilizada e a pressão da coluna.

A purificação com fibras de celulose não foi eficaz na retenção de metanol nas condições propostas, enquanto que o glicerol livre foi retido com uma eficiência maior

quando comparado com a purificação com água deionizada. Algumas propriedades como viscosidade cinemática, índice acidez e densidade estão dentro dos limites exigidos para os biodieseis purificados com a celulose. O teor de água no biodiesel decresceu conforme o tamanho da fibra foi diminuindo, contudo, não foram alcançados valores satisfatórios para um biodiesel de qualidade de acordo com a ANP. Os valores obtidos para a estabilidade à oxidação estão abaixo do valor recomendado para todos os casos. A baixa estabilidade é característica do biodiesel de girassol devido à alta quantidade de insaturações da cadeia carbônica, o que colabora para um abaixamento deste parâmetro. Contudo, estes resultados podem ser facilmente corrigidos com a adição de antioxidantes, tais como terc-butil-hidroquinona (TBHQ), que retardam os processos oxidativos aumentando seu tempo de armazenamento [FERNANDES *et al.*, 2012].

A purificação realizada com água deionizada foi eficaz na retenção de glicerol ($0,0180 \pm 0,0010\%$ m/m) e metanol ($0,061 \pm 0,003\%$ m/m). Estes valores estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [SERQUEIRA *et al.*, 2014] e de acordo com os limites estabelecidos. Entretanto, o teor de água obtido de 3225 mg Kg^{-1} de biodiesel não satisfaz o valor estipulado de 200 mg Kg^{-1} , o que pode ser explicado pela não inclusão da etapa de destilação do biodiesel após a purificação com água. Esta etapa fica responsável por retirar a maior parte de contaminantes que sejam facilmente volatilizados como os álcoois e a água. Desta forma, toda umidade fica retida no combustível propiciando um aumento considerável neste parâmetro. As demais caracterizações para a purificação com água atenderam as normas propostas permanecendo dentro dos limites.

A figura 27 mostra a etapa de purificação do biodiesel de girassol com água deionizada. O processo é considerado eficaz quando a água utilizada se torna límpida e transparente, ou seja, neste momento o biodiesel está purificado e com concentrações baixas de impurezas.

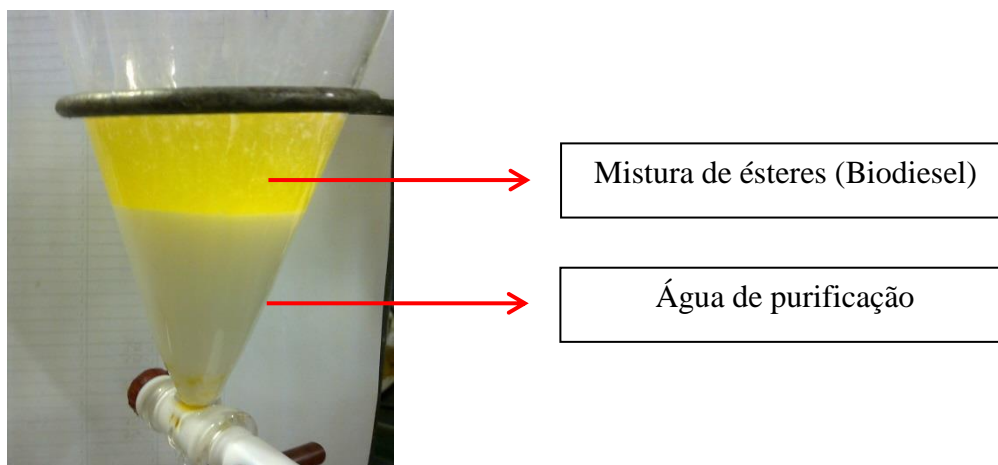


Figura 27: Etapa de purificação do biodiesel com água deionizada.

Os resultados de glicerol livre, metanol e teor água no biodiesel para todos os testes realizados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados das análises de glicerol, metanol e teor de água do biodiesel metílico de girassol purificado com celulose.

Experimento	Massa de celulose (g)	Diâmetro da coluna (cm)	Pressão (atm)	Glicerol (% m/m) n=3	Metanol (% m/m) n=3	Teor de água (mg Kg ⁻¹)
A	0,2	1,0	Atmosférica	0,0455 ± 0,0001	1,936 ± 0,021	2218
B	1,0	1,0	Atmosférica	0,0011 ± 0,0004	1,709 ± 0,031	1115
C	1,0	1,0	1,22	0,0168 ± 0,0001	0,301 ± 0,003	968
D	0,2	1,3	Atmosférica	0,0382 ± 0,0002	0,857 ± 0,002	1325
E	1,0	1,3	Atmosférica	0,0013 ± 0,0001	0,502 ± 0,008	937
F	1,0	1,3	1,22	0,0081 ± 0,0001	0,268 ± 0,009	636

Pode ser observado pela Tabela 8 que a purificação utilizando as colunas com 1,3 cm de diâmetro de forma geral foram mais eficazes na retenção de todos os contaminantes (metanol, glicerol e teor de água), em comparação com as colunas de 1,0 cm mantendo-se a massa de celulose constante. O experimento A com 0,2 g e 1,0 cm foi menos eficiente, quando comparado com o experimento D composto por 0,2 g e 1,3 cm. Da mesma forma, o experimento E com 1,0 g e 1,3 cm reteve de forma mais satisfatória os contaminantes em relação ao experimento B com 1,0 g e 1,0 cm. De acordo com a Tabela 8, a comparação entre os experimentos A e D mostra que o aumento do diâmetro

da coluna cooperou para uma maior retenção de metanol, assim como ocorreu com os experimentos B e E, mas não o suficiente para atender o limite da norma de 0,2% m/m.

Com relação ao glicerol livre o aumento do diâmetro da coluna favoreceu a retenção. Comparando-se os experimentos A e D, o decréscimo foi 0,0455% m/m para 0,0382% m/m. A comparação entre os experimentos B e E mostra que o glicerol teve um leve aumento, contudo, manteve-se abaixo do limite e se enquadrou no valor estipulado pela ANP de 0,02% m/m.

Para o teor de água, os processos utilizando colunas de diâmetro 1,3 cm retiveram significativamente esse contaminante em relação às colunas de 1,0 cm. Comparando-se os experimentos A e D, o teor de água decresceu de 2218 mg Kg⁻¹ para 1325 mg Kg⁻¹. De forma semelhante para os experimentos B e E, o decréscimo foi de 1115 mg Kg⁻¹ para 937 mg Kg⁻¹ respectivamente. Portanto, a coluna de 1,3 cm de diâmetro foi a mais efetiva de retenção dos contaminantes, sendo a escolhida para realizar os demais testes elaborados sob pressão.

No que diz respeito à massa de celulose, verificou-se que o aumento da massa adicionada mantendo-se constante o diâmetro, proporcionou uma redução em metanol, glicerol livre e do teor de água no biodiesel. Este fato pode ser observado comparando-se os experimentos A e B e também quando comparado os resultados obtidos entre D e E. Uma explicação para este fato é a presença de um maior número de sítios ativos responsáveis pela retenção dos contaminantes quando a massa de celulose na coluna variou de 0,2 g a 1,0 g. Portanto, de acordo com a Tabela 8, os dois testes escolhidos para os experimentos com pressão foram o B (1,0 g e 1,0 cm) e o E (1,0 g e 1,3 cm) por apresentarem os melhores resultados na retenção dos contaminantes.

Os testes realizados com pressão exercida pela bomba apresentaram os melhores resultados em relação à retenção de metanol e água. O conteúdo de metanol no biodiesel foi menor para os experimentos C e F purificados com pressão, uma vez que a pressão transmembrana ajuda o fluxo de biodiesel a permear por uma área maior entre as fibras. Como resultado, as moléculas de água e de metanol no biodiesel percorrem uma área maior e com mais sítios mais ativos, assim, a probabilidade de serem retidos na coluna é crescente. Por outro lado, pode ser visto na Tabela 8 que o glicerol livre no biodiesel teve um leve aumento nos experimentos realizados com pressão fornecida pela bomba. Neste caso, a pressão não favoreceu a retenção de glicerol, proporcionando um leve aumentando da sua concentração no biodiesel. Este fato também foi observado por Gomes [GOMES *et al.*, 2010] em seu estudo na purificação do biodiesel com membrana

cerâmica. Os autores constataram que o aumento da pressão sob o sistema influência negativamente na retenção do glicerol, ocasionando um pequeno aumento desta impureza no biodiesel purificado. No entanto, a pressão exercida pela bomba na coluna de celulose gerou um biodiesel com níveis de glicerol dentro dos limites estabelecidos pela norma europeia. Além disso, os testes com pressão foram eficazes na obtenção de biodieseis com níveis de metanol e água relativamente próximos do limite estabelecido pelas normas. Quando comparado com o processo de purificação utilizando água (Tabela 7), os processos de adsorção em celulose foram mais eficientes e não geraram nenhum tipo de efluente líquido contendo estes contaminantes.

Assim, pode ser visto que o experimento F utilizando uma coluna de 1,3 cm de diâmetro com 1,0 g de celulose de 500 μm e pressão de 1,22 atm mostrou resultados promissores na purificação de biodiesel. Sob esta condição o glicerol livre obteve um valor de $0,0081 \pm 0,0001\%$ m/m, valor abaixo do limite de 0,02% m/m estabelecido. O metanol apresentou um resultado de $0,268 \pm 0,009\%$ m/m, relativamente próximo do valor da norma de 0,2% m/m, e o teor de água foi significativamente reduzido para 636 mg kg^{-1} em comparação com o biodiesel purificado com água deionizada, cujo valor obtido foi de 3225 mg kg^{-1} , como mostrado na Tabela 7.

Vale ressaltar que a etapa de destilação do biodiesel, a qual é responsável pela evaporação de água e metanol não foi aplicada antes de nenhum dos processos de purificação com a celulose, o que favorece ainda mais a utilização deste método, já que os processos de destilação utilizam grandes quantidades de energia o que encarece o preço do produto durante sua comercialização.

A Figura 28 mostra o aspecto do biodiesel purificado com o experimento F que apresentou o melhor resultado na retenção dos contaminantes.

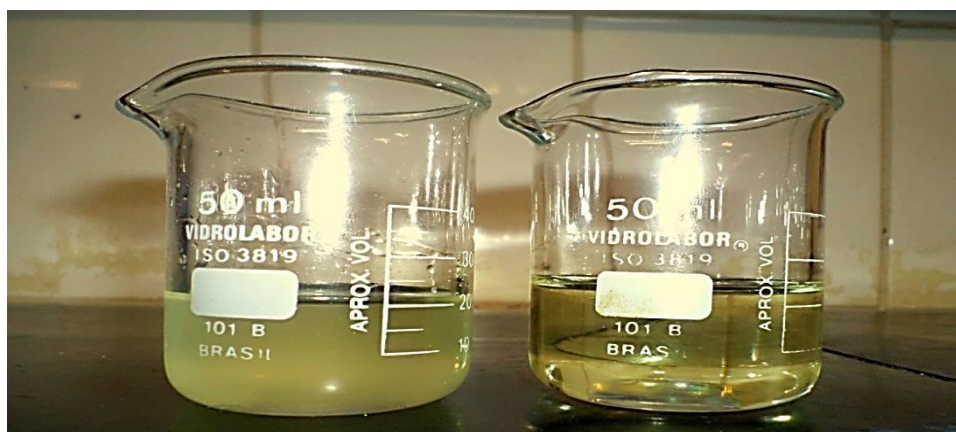


Figura 28: Comparação entre amostras de biodiesel não purificado e purificado pela coluna de celulose.

Pode-se observar que o biodiesel bruto (esquerda) possui aspecto turvo proveniente da presença de impurezas em concentrações significativas. O produto à direita apresenta coloração clara, característico de biodieseis purificados com eficiência, onde os contaminantes como umidade, sais, glicerol e metanol estão quase que totalmente ausentes ou abaixo dos limites estipulados pelas normas.

A Tabela 9 mostra os tempos de filtração e o fluxo de saída do biodiesel pela coluna para todos os experimentos.

Tabela 9: Tempo de filtração e vazão de biodiesel purificado para cada experimento realizado.

Experimento	Massa de celulose (g)	Diâmetro da coluna (cm)	Pressão (atm)	Tempo de filtração (min)	Área (cm)	Fluxo (mL min ⁻¹)
A	0,2	1,0	Atmosférica	6,0	0,785	2,12
B	1,0	1,0	Atmosférica	55,0	0,785	0,23
C	1,0	1,0	1,22	3,0	0,785	4,25
D	0,2	1,3	Atmosférica	3,2	1,327	2,35
E	1,0	1,3	Atmosférica	25,0	1,327	0,30
F	1,0	1,3	1,22	1,1	1,337	6,85

De acordo com os tempos de filtração, o experimento F que empregou pressão de 1,22 atm, coluna com 1,3 cm de diâmetro e 1,0 g de celulose foi o que obteve o maior fluxo de biodiesel purificado. Além disso, de acordo com a Tabela 8 este sistema nestas condições também foi o mais eficiente na retenção dos contaminantes. Os demais testes realizados em pressão atmosférica apresentaram tempos de filtração mais elevados e um fluxo de biodiesel menor. Alves e colaboradores [ALVES *et al.*, 2013] avaliaram a utilização de micro e ultrafiltração em membranas para a purificação do biodiesel metílico de soja. Neste trabalho, foram avaliadas as pressões de 1 e 2 bar para membranas com as mesmas propriedades físicas e químicas. Os autores concluíram que em pressões de 2 bar, o fluxo de biodiesel era maior ao longo do tempo, e explicaram que vários fatores podem influenciar o fluxo de biodiesel por meio da coluna, tais como tamanho da partícula, número de sítios ativos, a compactação do adsorvente na coluna, e a composição de biodiesel. Wang [WANG *et al.*, 2009], utilizando membranas cerâmicas relatou que o fluxo de saída do biodiesel aumentava medida que a pressão aplicada sobre o sistema era maior. É importante dizer que um fluxo maior de produto;

desde que esteja de acordo com as normas, atende de forma mais eficiente e rápida a demanda, gerando mais lucros em comparação com sistemas em que o fluxo do mesmo produto é mais lento.

Um estudo da adsorção de glicerol livre e metanol em relação ao tempo foi realizado e apresentado na Figura 29.

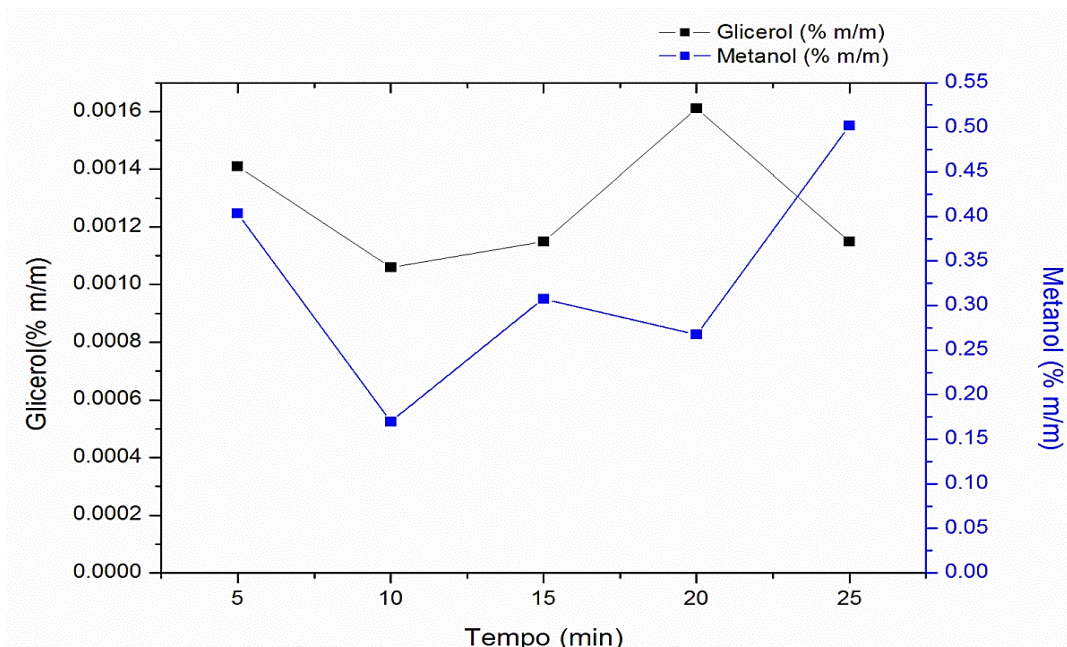


Figura 29: Retenção de glicerol e metanol em no biodiesel em relação ao tempo.

O glicerol livre e o metanol residual no produto purificado não mostrou nenhuma tendência ao longo do tempo. O estudo das interações entre os próprios contaminantes e os contaminantes com o biodiesel é complexo. De acordo com Gomes [GOMES *et al.*, 2010], as concentrações de uma determinada impureza pode favorecer o aumento de outro contaminante no biodiesel purificado. Segundo o autor o aumento da concentração de etanol (25% m/m) no biodiesel favorece a passagem do glicerol para biocombustível durante a etapa de purificação por membranas cerâmicas. Da mesma forma, baixas concentrações de etanol (5% m/m), favorecem a retenção do glicerol e consequentemente um produto final com maior pureza.

De acordo com a Figura 29, o teor de metanol no biodiesel excedeu o limite no período acima de 10 min, enquanto o glicerol permaneceu abaixo dos limites estabelecidos pela norma europeia (0,02% m/m) durante o tempo em que foram realizadas as análises. O comportamento destes contaminantes foi avaliado em colunas contendo 1,0 g de celulose, 1,3 cm de diâmetro e sob pressão atmosférica, isso por que

o fluxo de biodiesel é demasiado rápido em sistemas com pressão exercida pela bomba. Desta forma seria impraticável a coleta das alíquotas para serem analisadas.

Da mesma forma, o teor de água no biodiesel purificado foi determinado em função do tempo e é ilustrado na Figura 30.

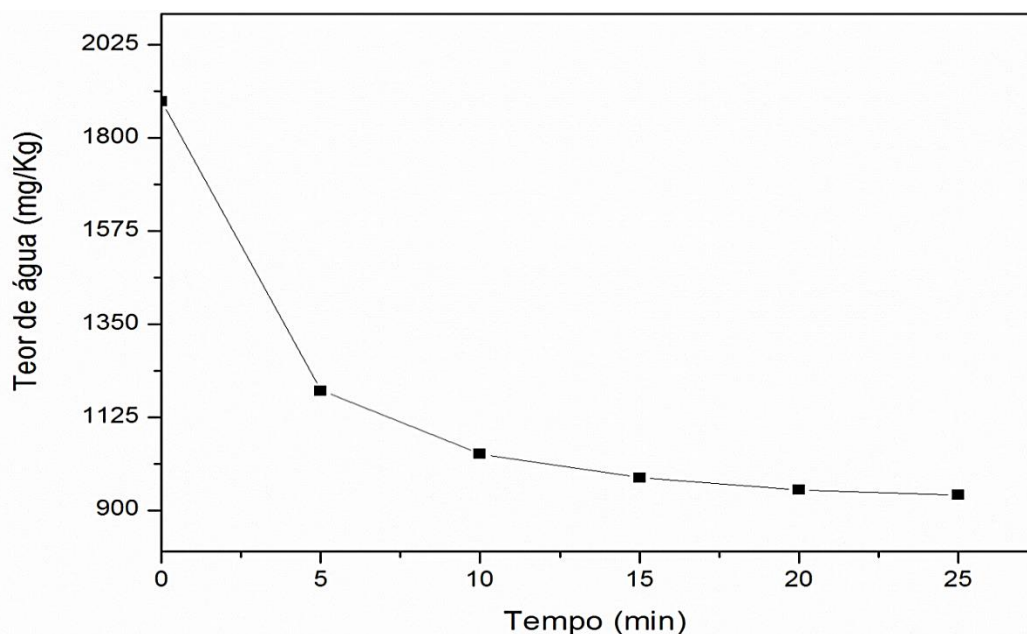


Figura 30: Retenção de água no biodiesel de girassol em relação ao tempo.

Para a adsorção de água em relação ao tempo indicado na Figura 30, observa-se que o teor de água contida no biodiesel diminui com o tempo. Entre 0 e 10 minutos houve uma considerável queda no valor e após este período, a queda foi gradativa até 25 minutos. Este resultado indica que no começo da purificação existe um elevado número de sítios de adsorção da celulose livres, logo, a retenção de água é mais eficiente neste pequeno período compreendido entre 0 e 10 minutos. Após certo tempo, os sítios ativos vão sendo ocupados pelas moléculas de água e outros contaminantes logo, a retenção tende a diminuir gradativamente ao longo do tempo como pode ser visto entre 15 a 25 minutos. As ligações de hidrogênio entre a água e as hidroxilas da celulose é a responsável pela adsorção. As moléculas de água por possuírem alta permissividade e adsorvem nos poros da celulose formando estruturas intercadeais, impedindo que as moléculas de água permeiem no biodiesel [GRUNIN *et al.*, 2013].

Da mesma forma feita para a análise de glicerol e metanol a retenção de água ao longo do tempo foi realizada em colunas contendo 1,0 g de celulose, 1,3 cm de diâmetro e sob pressão atmosférica.

Pode ser observado pela Figura 31 que a turbidez da amostra de biodiesel decresceu com o tempo de purificação. A retenção de água e outros contaminantes pela coluna de celulose contribuíram para um produto final de aspecto límpido tal como exige a ANP.

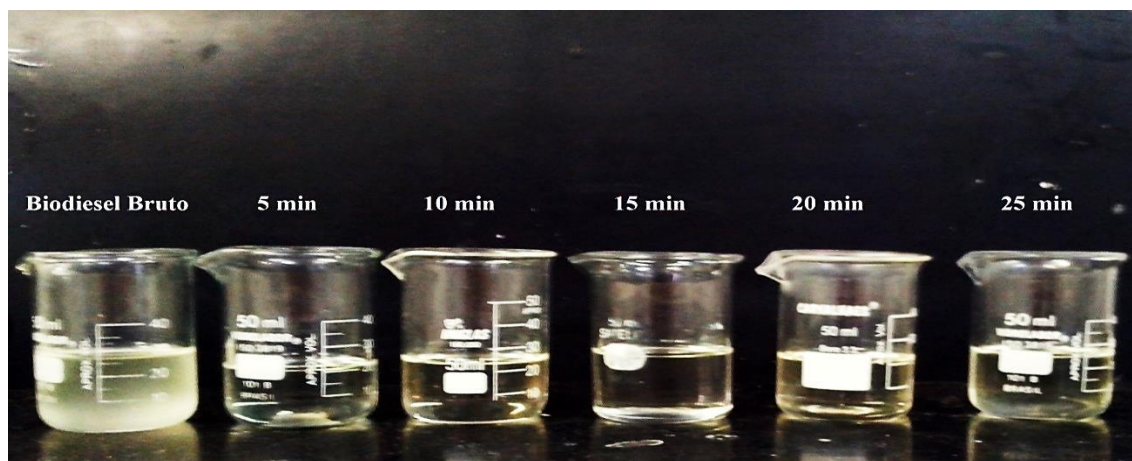


Figura 31: Comparação na coloração do biodiesel antes e após a purificação na coluna de celulose.

A Tabela 10 mostra a eficiência dos sistemas de purificação com celulose e com água (convencional) na remoção de metais alcalinos do biodiesel.

Tabela 10: Comparação entre as purificações com celulose e água deionizada na remoção de metais alcalinos do biodiesel.

Experimentos	K ⁺ (mg Kg ⁻¹) n=3	Na ⁺ (mg Kg ⁻¹) n=3	Ca ²⁺ (mg Kg ⁻¹) n=3	Mg ²⁺ (mg Kg ⁻¹) n=3
Não purificado	18,90 ± 0,10	2,78 ± 0,05	< LD	< LD
Purificado com água deionizada	0,13 ± 0,02	0,11 ± 0,03	< LD	< LD
0,2 g; 1,0 cm; 1,0 atm (A)	1,12 ± 0,06	1,23 ± 0,02	< LD	< LD
1,0 g; 1,0 cm; 1,0 atm (B)	0,26 ± 0,01	0,48 ± 0,07	< LD	< LD
1,0 g; 1,0 cm; 1,22 atm (C)	1,11 ± 0,07	1,18 ± 0,03	< LD	< LD
0,2 g; 1,3 cm; 1,0 atm (D)	1,05 ± 0,07	0,47 ± 0,04	< LD	< LD
1,0 g; 1,3 cm; 1,0 atm (E)	0,15 ± 0,01	0,27 ± 0,05	< LD	< LD
1,0 g; 1,3 cm; 1,22 atm (F)	0,50 ± 0,03	< LD	< LD	< LD

Os teores de potássio e sódio foram consideravelmente reduzidos no biodiesel e todas as amostras atenderam às normas europeias EN 14108, 14109 e 14538 que especificam um limite de 5 mg Kg⁻¹ de biodiesel. De acordo com Duong [DUONG *et al.*, 2005] a retenção de metais alcalinos é favorecida em soluções cujo pH é básico, desta forma, como o biodiesel após a sua produção está com pH por volta de 10, a adsorção deste contaminante foi eficiente. Levando-se em conta os resultados para glicerol livre, metanol e teor de água, o experimento F (1,0 g; 1,3 cm; 1,22 atm) é o mais indicado para a purificação do biodiesel, pois além de reter de forma satisfatória os contaminantes já discutidos, os metais alcalinos também foram reduzidos para valores abaixo da norma. A purificação com água deionizada também foi eficiente, entretanto, este tipo de método se torna caro devido ao elevado custo do processo de osmose reversa para a obtenção da água extremamente pura utilizada durante a purificação. Diante dos resultados observa-se que o uso da celulose na remoção de contaminantes no biodiesel foi satisfatória, podendo ser uma alternativa economicamente e ambientalmente viável a fim de substituir o elevado conteúdo de água que é empregado nesta etapa, ou as resinas e outros materiais sintéticos caros que são comumente utilizadas.

6. CONCLUSÕES

A celulose de eucalipto obteve sucesso na remoção de impurezas do biodiesel de girassol logo após o término da reação de transesterificação. A caracterização da celulose mostrou que para os três tamanhos avaliados não existe diferenças na composição química e física o que foi comprovado pelas análises de infravermelho e raios-x. A granulometria do material mostrou-se de fundamental importância na purificação, sendo a celulose de 500 µm a mais eficiente dentre todos os tamanhos. As análises físico-químicas do biodiesel purificado com a celulose atenderam às especificações da norma europeia. A estabilidade do biodiesel de girassol apesar de se encontrar abaixo do limite pode ser facilmente corrigida pela adição de antioxidantes. Os testes realizados com as colunas com diferentes diâmetros mostraram que este parâmetro interfere diretamente na remoção de glicerol e metanol onde os resultados foram melhorados utilizando-se a coluna de 1,3 cm de diâmetro. Além disso, outro fator de grande importância foi a massa de celulose adicionada a coluna, onde os resultados foram significativamente melhorados com o aumento da massa de celulose. A pressão exercida sobre o sistema também foi fundamental para a melhora na remoção das

impurezas e na agilidade do processo. A redução dos cátions metálicos no biodiesel permeado mostra outra vantagem da celulose frente à purificação com água deionizada que é um processo caro e gera problemas ambientais devido ao excesso utilizado. Após todo o trabalho, o sistema escolhido que representa a forma mais eficiente para se purificar o biodiesel foi empregando 1,0 g de celulose na coluna de 1,3 cm de diâmetro e sob pressão de 1,22 atm. Portanto a fibra da celulose eucalipto tem um elevado potencial para a purificação do biodiesel, diminuindo os custos com a produção e o desperdício de água.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados promissores obtidos na purificação do biodiesel com celulose, pode-se propor que a continuação deste tenham os seguintes experimentos.

- Avaliar a saturação da celulose para todos os contaminantes
- Realizar a purificação de modo sequencial, ou seja, eluir o mesmo biodiesel em varias colunas e verificar a sua qualidade.
- Modificar quimicamente a celulose e avaliar a retenção das impurezas
- Purificar biodieseis de matérias primas e processos produtivos diferentes
- Propor métodos para regenerar a celulose e reutiliza-la novamente na purificação

8. REFERÊNCIAS

ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9-16, 2014.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação Mestrado (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15-20, 2013

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 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 19 jan. 2015 A.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296648070546>>. Acesso em 19 jan. 2015 B.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=74914&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1428929573353>>. Acesso em 19 jan. 2015 C.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 15 jan. 2015.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. High quality biodiesel obtained through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 421, p. 154-164, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied energy**, v. 88, n. 12, p. 4239-4251, 2011.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456-3470, 2012.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, 2010.

BANGA, S.; VARSHNEY, P. K. Effect of impurities on performance of biodiesel: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research** v. 69, p. 575-579, 2010.

BEN - BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>. Acesso 13 abril. 2015 A.

BEN - BOLETIM ENERGÉTICO NACIONAL. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf>. Acesso em 13 abril. 2015 B.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 459-465, 2008.

BOUSER, A.; SHEN, X.; EDYVEAN, R. G. J. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 2084-2092, 1997.

BOUZAIDA, I.; RAMMAH, M. B. Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. **Materials Science and Engineering: C**, v. 21, n. 1, p. 151-155, 2002.

BOWMAN, M.; HILLIGOSS, D.; RASMUSSEN, S.; THOMAS, R. Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel. **Hydrocarbon Processing**, v. 85, n. 2, p. 103, 2006.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em 03 jan.2014.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, p. 819-829, 2001.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**. v. 44, p. 1429–36, 2001.

ÇAYLI, G.; KÜSEFOĞLU, S. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. **Fuel processing technology**, v. 89, n. 2, p. 118-122, 2008.

CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; SILVA, J. S.; DE QUADROS, D. P.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 10, p. 1211-1216, 2008.

CIESIELCZYK, F.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 11, p. 3831-3840, 2007.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, ISBN 8526807048, 9788526807044, 453p, 2006.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_03_11_14_07_48_boletim_graos_marco_2015.pdf>. Acesso em 10 abril. 2015.

COSTA, J. DE A. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no distrito federal, para produção de celulose kraft**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

CRINI, G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 2, p. 415-426, 2008.

da LUZ, D. A. **Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado**.

Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel. Tecnologias de fabricação da pasta celulósica.** São Paulo. SENAI - IPT. Vol. I, ISBN: 85-09-00040-9, 1981, 492p.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSEGAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773-778, 2011.

de JESUS, A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1378-1384, 2008.

de LIMA, A. P. **Transesterificação do óleo de girassol, análise quimiométrica do processo e caracterização das propriedades físico-químicas do produto.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

de MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais.** Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

de OLIVEIRA, J. P. **Estudo da Geração de Biodiesel a partir de Resíduos Oleosos do Saneamento Ambiental.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

DERNOVAYA, L. I.; ELTEKOV, Yu A. Retention and heats of adsorption of hydrocarbons and aliphatic alcohols on cellulose. **Journal of Chromatography A**, v. 455, p. 263-269, 1988.

DIAS, A. N. **Determinação simultânea de glicerol livre e total, mono-, di- e triglicerídeos em biodiesel etílico de girassol, mamona e da mistura de sebo e soja empregando GC-FID.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

DMYTRYSHYN, S. L.; DALAI, A. K.; CHAUDHARI, S. T.; MISHRA, H. K.; REANEY, M. J. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 1, p. 55-64, 2004.

dos SANTOS, M. H.; MÉGDA, J.; CRUZ, P. B. M.; MARTINS, F. T.; DE C. MOREIRA, M. E. Um espalhador de baixo custo de fase estacionária em placas para cromatografia em camada delgada. **Química Nova**, v. 30, p. 1774-1749, 2006.

DUGO, G.; LA PERA, L.; LA TORRE, G. L.; & GIUFFRIDA, D. Determination of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. **Food Chemistry**, v. 87, n. 4, p. 639-645, 2004.

DUONG, T. D.; HOANG, M.; NGUYEN, K. L. Sorption of Na^+ , Ca^{2+} ions from aqueous solution onto unbleached kraft fibers—kinetics and equilibrium studies. **Journal of colloid and interface science**, v. 287, n. 2, p. 438-443, 2005.

DUONG, T. D.; NGUYEN, K. L.; HOANG, M. Isotherm sorption of Cd^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} onto high-yield kraft fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 69-74, 2006.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E. D.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011.,

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

FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M.; ABDUL-QADER, A-Q. Y. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 45-49, 2012.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter & CO, ISBN 3-11-012059-3, 613p, Berlin, 1989.

FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M.; MUNOZ, R. A.; TERRONES, M. G Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012.

FERNANDES, D. M. **Obtenção e caracterização físico-química dos biodieseis metílico e etílico de algodão (*Gossypium hirsutum*)**, Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

FRACASSI DA SILVA J. A.; DO LAGO, C. L. An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 4339-4343, 1998.

FRANCISCO, K. J.; DO LAGO, C. L. A compact and high-resolution version of a capacitively coupled contactless conductivity detector. **Electrophoresis**, v. 30 p. 3458-3464, 2009.

FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil–diesel fuel blends. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 838-843, 2011.

GARCEZ, C. A. G.; DE SOUZA VIANNA, J. N. Brazilian biodiesel policy: social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 645-654, 2009.

GEMEINER, P.; POLAKOVIČ, M.; MISLOVIČOVÁ, D.; ŠTEFUCA, V. Cellulose as a (bio) affinity carrier: properties, design and applications. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 715, n. 1, p. 245-271, 1998.

GIOIELLI, L. A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, n. 2, p. 211-232, 1996.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 28-36, 2013.

GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; DE BARROS, S. T. D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1, p. 271-276, 2010.

GONZALO, A.; GARCÍA, M.; LUIS SÁNCHEZ, J.; ARAUZO, J.; PEÑA, J. A. Water cleaning of biodiesel. Effect of catalyst concentration, water amount, and washing temperature on biodiesel obtained from rapeseed oil and used oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 9, p. 4436-4443, 2010.

GRUNIN, Y. B.; GRUNIN, L. Y.; NIKOL'SKAYA, E. A.; TALANTSEV, V. I.; GOGELASHVILI, G. S. Features of the sorption of water vapor and nitrogen on cellulose. **Russian Journal of Physical Chemistry Acta**, v. 87, n. 1, p. 100-103, 2013.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, 1a. ed., CRC Press LLC, ISBN 0-8493-2816-0, Oxford, 2002, 337p.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HE, H. Y.; GUO, X.; ZHU, S. L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 5, p. 457-460, 2006.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1689-1762, 2001.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, v. 109, p. 379-383, 2013.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2561-2565, 2010.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 4, p. 890-895, 1996.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KOUZU, M.; HIDAKA, J-S. Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin. **Fuel**, v. 105, p. 318-324, 2013.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal**. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KRYSZTAFKIEWICZ, A.; LIPSKA, L. K.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T. Amorphous magnesium silicate—synthesis, physicochemical properties and surface morphology. **Advanced Powder Technology**, v. 15, n. 5, p. 549-565, 2004.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 4, p. 385-392, 2007.

LIN, H.; HAAGENSON, D. M.; WIESENBERN, D. P.; PRYOR, S. W. Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1771-1777, 2011.

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

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 9, p. 3768-3771, 1998.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Pós Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MCKAY, G.; PORTER, J. F.; PRASAD, G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, n. 3-4, p. 423-438, 1999.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A. Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel. **Chromatographia**, v. 42, n. 7-8, p. 431-434, 1996.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F.; ZAGONEL, G. F.; & RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

NETO, W. P. F. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido decarbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.

PENTEADO, J. C. P.; MAGALHÃES, D.; MASSINI, J. C. Experimento didático sobre Cromatografia Gasosa: Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, p. 2190-2193, 2008.

PORTE, A. F.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. D. C.; KAERCHER, J. A.; KLAMT, R. A.; SCHMATZ, W. L.; DA SILVA, W. L. T.; SEVERO FILHO, W. A. Sunflower biodiesel production and application in family farms in Brazil. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3718-3724, 2010.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAHIMI, M.; AGHEL, B.; ALITABAR, M.; SEPAHVAND, A.; GHASEMPOUR, H. R. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 599-605, 2014.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755, 2006.

REVISTA GLOBO RURAL. Disponível em:
<<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1671264-4529,00.html>>.
Acesso em 18 mar. 2015.

REZIĆ, I. Cellulosic fibers - Biosorptive materials and indicators of heavy metals pollution. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 63-69, 2013.

RODRIGUES, H. DE S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata***. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências, Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

RUBIO, J; RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W. A Dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin, Great Britain**, v. 8, n. 5-6, p.483-489, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, ISBN 0-47186606-7, New York, 1984, 433p.

SALEH, J.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1305-1310, 2011.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2260-2266, 2010.

SANTOS, A. D.; CALDEIRA, V. P.; FARIAS, M. F.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 747-751, 2011.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, p. 327-331, 2007.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1271-1275, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SEGAL, L. G. M. A.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M.; CUNHA, R. R.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118 p. 16-20, 2014.

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1389-1391, 1998.

SILVA, L. S.; LIMA, L. C.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M.; JÚNIOR, L. S. S.; SOUSA, K. S.; DA SILVA FILHO, E. C. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89-98, 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, R. S.; RIBEIRO, C. M. R.; BORGES, M. N.; BLOIS, G. S. Óleo essencial de limão no ensino da cromatografia em camada delgada. **Química Nova**, v. 32, p. 2234-2237, 2009.

SORIANO N. U.; VENDITTI, R; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 560-565, 2009.

SRIVASTAVA, A; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIĆ, O. S.; POVRENOVIĆ, D. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1-15, 2014.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, v. 4, p. 25-31. 2003.

TESFA, B. R.; MISHRA1, F. G.; POWLE. N. Prediction Models for Density and Viscosity of Biodiesel and their Effects on Fuel Supply System in CI Engines. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2752-2760, 2010.

THIRUVENGADARAVI, K. V.; NANDAGOPAL, J.; BASKARALINGAM, P.; BALA, V. S. S.; SIVANESAN, S. Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, v. 98, p. 1-4, 2012.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 1, p. 1-6, 2003.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217-2262, 2006.

URRUZOLA, I.; ANDRÉS, M. Á.; SERRANO, L.; LABIDI, J. Adsorption of toluene onto bleached eucalyptus pulp treated with ultrasound. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4067-4084, 2012.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

VASQUES, de C. E. **Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no Biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

WALL, J.; VAN GERPEN, J.; THOMPSON, J. Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes. **Transactions of the ASABE**, v. 54, n. 2, p. 535-541, 2011.

WAN, J.; WANG, Y.; XIAO, Q. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4577-4583, 2010.

WANG, X.; XING, B. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8342-8348, 2007.

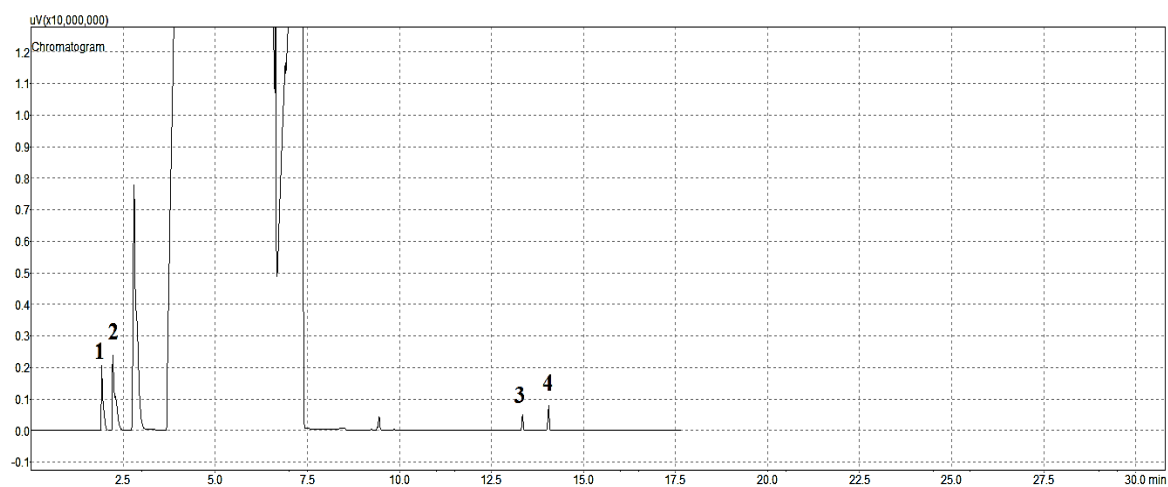
WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 184-188, 2007.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 3, p. 422-427, 2009.

YORI, J. C.; D'IPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 1, p. 347-353, 2007.

ANEXO

Cromatogramas (GC-FID) referente ao experimento F



Nota

- 1 = Trimetilmetoxisilano;
- 2 = Trimetiletoxisilano;
- 3 = 1,2,3-Tris-(trimetilsililoxi)-propano;
- 4 = 1,2,4-Tris-(trimetilsililoxi)-butano

Figura 32: Cromatograma da curva de calibração para a maior concentração.

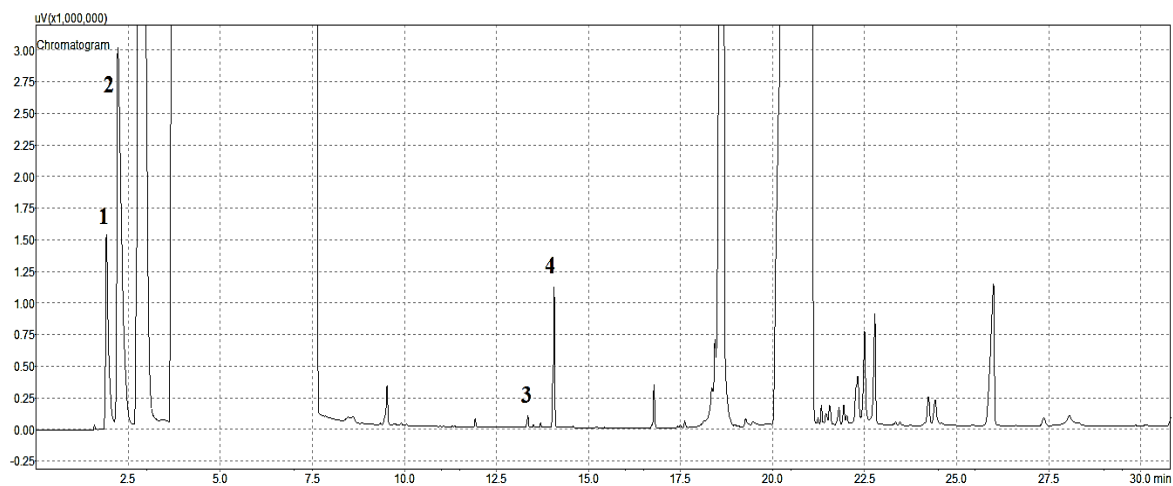


Figura 33: Cromatograma do biodiesel metílico de girassol purificado pelo experimento F.

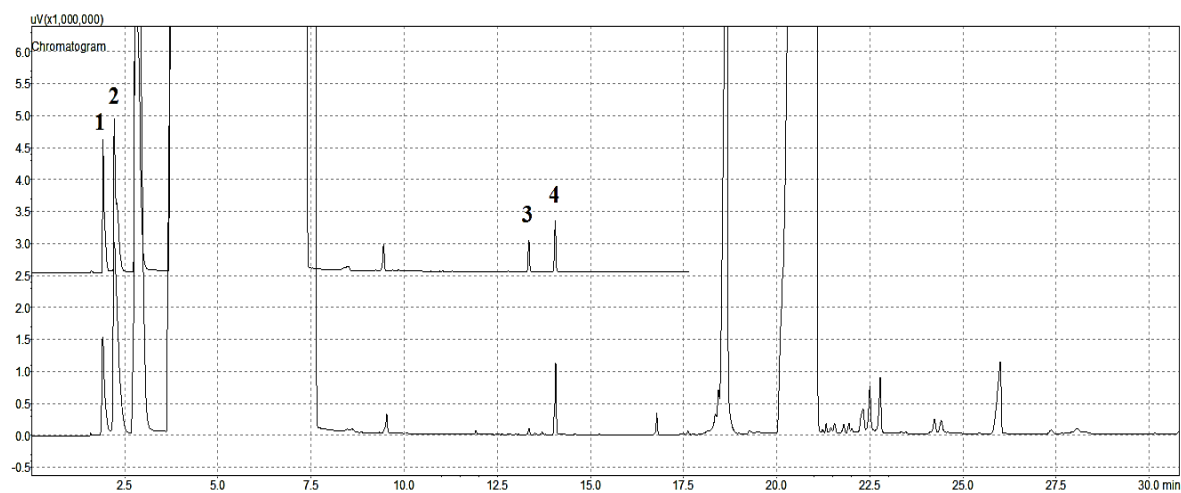


Figura 33: Cromatograma comparativo entre a curva de calibração (acima) e o biodiesel purificado (abaixo).