



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL COM USO DE ADSORVENTES
ALTERNATIVOS**

ADRIANA ELAINE DA COSTA

**FLORIANÓPOLIS
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

ADRIANA ELAINE DA COSTA

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL COM USO DE ADSORVENTES
ALTERNATIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri.

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado.

**FLORIANÓPOLIS
2010**

Purificação de Biodiesel com uso de adsorventes alternativos

Por

Adriana Elaine da Costa

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
orientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Claumann

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Joaquín Ariel Mórón Villarreyes

Prof^a. Dr^a. Marilena Valadares Folgueras

Florianópolis, 16 de março de 2011

Aos meus pais, José Nilso da Costa e Vergínia Aparecida Peres Zago, que sempre me direcionaram ao caminho dos estudos. À minha tia Fátima Peres Zago de Oliveira, que me serviu de inspiração. Ao meu noivo Flávio, pelo companheirismo, apoio e paciência durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e aos seus professores, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado, pelo apoio ao trabalho.

Aos professores Dr. Joaquín Ariel Mórón Villarreyes, Dra. Marilena Valadares Folgueras, Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dra. Mara Gabriela Novy Quadri e Dr. Carlos Alberto Claumann, por participarem da banca examinadora e contribuírem para o enriquecimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza, pelas contribuições prestadas ao trabalho.

A todos os integrantes do Laboratório de Controle de Processos, em especial ao M.Sc. Rafael Dias e às graduandas Gabriela Moraes da Silva e Stella Vassoler Rosa, pelo auxílio prestado ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico administrativo Edevilson Silva, pela gentileza.

À Prof. Dra. Maria Angeles Larrayoz Iriarte, à Dra. Aline Santana, ao Eng. Isaac Magaña e ao Prof. Dr. Francesc Recasens, pelo acolhimento e orientação durante o período de mobilidade internacional realizado na *Universitat Politècnica de Catalunya* (Barcelona, Espanha).

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti e a todos os integrantes do Laboratório de Novos Materiais (Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP) pela realização das análises de picnometria com gás hélio.

Novamente à Prof. Dra. Marilena Valadares Folgueras (Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC), pela realização e auxílio na interpretação das análises de difração de raios X.

Às empresas Purolite, Süd-Chemie, Rio Deserto, Brasilminas, Grace Davison e Rohm and Hass pelo fornecimento de amostras de adsorventes.

A todos os meus amigos, em especial a Estela Claudia Ferretti e Janaína Karine Andreazza, que me acompanharam de perto ao longo dessa caminhada e nunca pouparam esforços em me apoiar e me animar.

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais José Nilso da Costa e Vergínia Aparecida Peres Zago, que sempre me direcionaram ao caminho dos estudos, e à minha tia Fátima Peres Zago de Oliveira, que me serviu de inspiração, me acolheu em sua casa e me tratou como filha num momento decisivo para minha formação profissional e pessoal.

Ao meu noivo Flavio, pelo companheirismo, apoio e paciência durante a realização deste trabalho.

A Deus, minha gratidão eterna!

RESUMO

Após a transesterificação, o biodiesel precisa passar por uma etapa de purificação final para que o glicerol livre (GL) que o contamina mesmo após a decantação seja removido, dentre outros contaminantes. O método geralmente utilizado, a lavagem aquosa, possui desvantagens como a grande geração de efluentes líquidos e formação de emulsões. Assim, neste trabalho, estudou-se a purificação final de biodiesel etílico e metílico por adsorção. Três adsorventes alternativos foram avaliados: argila bentonita, diatomita A e diatomita B. A resina comercial Purolite® PD206 foi utilizada como padrão. Foram realizados experimentos de sorção em batelada, lavagem aquosa e sorção em fluxo contínuo. Nos ensaios de adsorção em batelada o comportamento dos dados cinéticos foi descrito pelo modelo de transferência de massa no filme e no poro. Os dados de equilíbrio foram modelados segundo as isotermas de Freundlich e Langmuir. A bentonita reduziu o GL do biodiesel etílico ao teor permitido pela ANP (0,02% em massa) em 10 minutos de adsorção, enquanto a diatomita A e a resina atingiram o mesmo teor em cerca de 60 minutos. A diatomita B não se mostrou adequada para esse fim, devido à sua menor área superficial. Verificou-se que a lavagem aquosa também remove o GL do biodiesel, mas a adsorção se mostrou como opção mais vantajosa devido ao menor tempo total necessário para a purificação. Nos ensaios de dessorção em batelada, etanol e metanol foram avaliados como solventes, sendo que o etanol foi selecionado para os experimentos posteriores por ser de procedência renovável e possuir menor toxicidade. Para a realização dos ensaios em fluxo contínuo, a bentonita e a diatomita A foram peletizadas por fixação na superfície de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA). Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para biodiesel metílico e etílico. A resina PD206 obteve os melhores desempenhos, seguida pela bentonita e pela diatomita A. Por fim, avaliou-se a regeneração da resina PD206 usando fluidos supercríticos (etanol + CO₂, razão molar 1:3), verificando-se que esta é mais rápida e consome menos etanol do que a dessorção em condições atmosféricas. De modo geral, conclui-se que a purificação final de biodiesel por adsorção em bentonita e em diatomita A apresentou resultados promissores, de modo que estudos visando o aprimoramento da peletização desses adsorventes são relevantes.

Palavras-chave: Biodiesel, glicerol livre, bentonita, diatomita, adsorção, dessorção, regeneração, fluidos supercríticos.

ABSTRACT

After transesterification, the biodiesel needs a purification step for removal of the free glycerol (GL) that remains even after settling. The method that is usually used, the water washing, has disadvantages as the large effluent generation and the emulsion formation. Then, in this work, the purification of methyl and ethyl esters was studied using adsorption. Three alternative adsorbents were evaluated: bentonite clay, diatomite A and diatomite B. The commercial resin Purolite® PD206 was used as standard. Purification experiments using batch sorption, continuous sorption and water washing were carried out.

In the batch adsorption experiments, a model based in the external mass transfer and pore diffusion was used for describing the kinetic data. The equilibrium data were described by Freundlich and Langmuir isotherms. The bentonite reached the GL content allowed by the ANP (0.02 wt %) in just 10 minutes of adsorption, while the diatomite A and the resin reached the same level in 60 minutes. Diatomite B was not adequate for this purpose due to its smaller surface area. It was found that the water washing also removes GL from biodiesel, but the adsorption requires less total time for purification. In batch desorption tests, ethanol and methanol were evaluated as solvents and had similar performances, so ethanol was selected for further experiments because it is renewable and less toxic than methanol.

Bentonite and diatomite A were pelletized to allow their use in sorption processes in continuous flow, by fixing the adsorbents on the surface of ethylene-vinyl acetate (EVA). No significant difference was found between the results of adsorptive capacity obtained for ethyl or methyl esters. PD206 resin obtained the best performance, followed by bentonite and diatomite A, respectively.

Finally, the regeneration of the PD206 resin we evaluated using supercritical fluids (25% ethanol and 75% CO₂, molar ratio). The desorption using supercritical fluids was much faster and consumed less ethanol than desorption under atmospheric conditions.

In general, the final purification of biodiesel using adsorption on bentonite and diatomite A showed promising results, so that studies aiming the improvement of the pelletizing process are relevant.

Keywords: Biodiesel, free glycerol, bentonite, diatomite, adsorption, desorption, regeneration, supercritical fluids.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVOS.....	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1 BODIESEL.....	35
3.1.1 Definição e aspectos da introdução do biodiesel no mercado nacional.....	35
3.1.2 Óleos e gorduras residuais como matérias-primas para a produção de biodiesel.....	36
3.1.3 Produção de biodiesel por transesterificação.....	39
3.1.3.1 Catálise em duas etapas (ácida e básica).....	42
3.1.3.2 Etanol <i>versus</i> metanol.....	43
3.1.3.3 Aquecimento convencional <i>versus</i> microondas.....	44
3.1.4 Especificações nacionais para o biodiesel (B100).....	45
3.1.5 Métodos de Purificação de Biodiesel.....	50
3.1.5.1 Lavagem aquosa dos ésteres (<i>Water washing</i> ou <i>wet washing</i>).....	51
3.1.5.2 Adsorção (<i>Dry washing</i>).....	52
3.1.5.3 Outros modos de purificação de biodiesel.....	57
3.1.6 Tecnologia supercrítica aplicada à produção do biodiesel...	58
3.2 ADSORÇÃO	59
3.2.1 Adsorventes	60
3.2.1.1 Argila bentonita.....	61
3.2.1.2 Diatomita.....	64
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	67
4.1 MATERIAL.....	67
4.1.1 Biodiesel	67
4.1.1.1 Biodiesel etílico.....	67
4.1.1.2 Biodiesel metílico.....	68
4.1.2 Adsorventes alternativos.....	69

4.1.2.1 Argila bentonita.....	70
4.1.2.2 Diatomita A.....	70
4.1.2.3 Diatomita B.....	70
4.1.3 Resina comercial.....	70
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO EM BATELADA.....	72
4.2.1 Sistema experimental para sorção em batelada.....	72
4.2.2 Cinéticas de adsorção em batelada.....	73
4.2.2.1 Procedimentos.....	73
4.2.2.2 Modelo de transferência de massa no filme e no poro.....	74
4.2.3 Isotermas de adsorção em batelada.....	76
4.2.3.1 Procedimentos.....	76
4.2.3.2 Modelos para descrição das isotermas.....	76
4.2.4 Lavagem aquosa dos ésteres.....	78
4.2.5 Dessorção em batelada.....	79
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS ...	79
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO.....	80
4.4.1 Sistema experimental para sorção em fluxo contínuo.....	80
4.4.2 Adsorção em fluxo contínuo.....	81
4.4.3 Dessorção em fluxo contínuo.....	81
4.4.4 Cálculo da massa de GL adsorvida e desorvida.....	81
4.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DA RESINA PUROLITE® PD206 UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EM FLUXO CONTÍNUO.....	82
4.5.1 Sistema experimental para dessorção com fluidos super-críticos em modo contínuo.....	82
4.5.2 Procedimentos experimentais dos ensaios de dessorção com fluidos super-críticos.....	84
4.5.3 Planejamento experimental e otimização das condições do processo.....	84

4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS	85
4.6.1 Métodos de caracterização do biodiesel e soluções de dessorção	85
4.6.1.1 Determinação dos teores de glicerol livre (GL) e total (GT) por titulação iodométrica.....	85
4.6.1.2 Determinação dos teores de glicerol livre (GL), glicerol total (GT), mono-, di- e triglicerídeos por cromatografia gasosa.....	86
4.6.1.3 Determinação do índice de acidez (IA)	86
4.6.2 Métodos de caracterização dos adsorventes	87
4.6.2.1 Análise química	87
4.6.2.2 Difração de raios X (DRX) da bentonita.....	87
4.6.2.3 Capacidade de troca catiônica da bentonita.....	88
4.6.2.4 Índice de inchamento da bentonita	89
4.6.2.5 Distribuição granulométrica	89
4.6.2.6 Adsorção de nitrogênio.....	89
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS	91
5.1.1 Argila bentonita	91
5.1.1.1 Análise química da bentonita Tonsil Terrana 580 FF ..	91
5.1.1.2 Difração de raios X (DRX) da bentonita Tonsil Terrana 580 FF	92
5.1.1.3 Capacidade de troca catiônica e índice de inchamento da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.....	93
5.1.1.4 Distribuição granulométrica da bentonita Tonsil Terrana 580 FF	94
5.1.1.5 Determinação da porosidade da bentonita Tonsil Terrana 580 FF	95
5.1.1.6 Análise de adsorção de nitrogênio da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.....	95
5.1.2 Diatomita A	97
5.1.2.1 Análise química da diatomita A	97
5.1.2.2 Difração de raios X (DRX) da diatomita A	97
5.1.2.3 Distribuição granulométrica da diatomita A.....	98

5.1.2.4	Determinação da porosidade da diatomita A	99
5.1.2.5	Análise de adsorção de nitrogênio da diatomita A	100
5.1.3	Diatomita B	101
5.1.3.1	Análise química da diatomita B	101
5.1.3.2	Difração de raios X (DRX) da diatomita B	102
5.1.3.3	Distribuição granulométrica da diatomita B	103
5.1.3.4	Determinação da porosidade da diatomita B	103
5.1.3.5	Análise de adsorção de nitrogênio da diatomita B	104
5.2	ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM BATELADA.....	104
5.2.1	Cinéticas de adsorção em batelada	104
5.2.1.1	Redução do GL presente no biodiesel etílico em função do tempo de adsorção.....	105
5.2.1.2	Variação do GT e do Glicerol Ligado (GLig) em função do tempo de adsorção.....	108
5.2.2	Isotermas de adsorção em batelada	109
5.2.2.1	Redução do GL presente no biodiesel etílico em função da massa de adsorvente	110
5.2.2.2	Variação do GT e do GLig em função da massa de adsorvente	115
5.2.2.3	Variação do índice de acidez (IA) do biodiesel etílico em função da massa de adsorvente	116
5.2.3	Lavagem aquosa dos ésteres.....	117
5.2.4	Cinéticas de dessorção em batelada utilizando metanol e etanol como solventes	118
5.3	PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS .	120
5.4	ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO USANDO BIODIESEL ETÍLICO	122
5.4.1	Adsorção de GL em fluxo contínuo usando biodiesel etílico.....	122
5.4.2	Dessorção de GL em fluxo contínuo usando etanol	128
5.5	ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO USANDO BIODIESEL METÍLICO	131
5.5.1	Adsorção em fluxo contínuo usando biodiesel metílico....	131
5.5.2	Dessorção em fluxo contínuo	133

5.6 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DA RESINA PUROLITE® PD206 EM FLUXO CONTÍNUO UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	135
5.6.1 Dessorção de GL da resina utilizando CO ₂ supercrítico puro.....	135
5.6.2 Dessorção de GL da resina utilizando mistura etanol/CO ₂	136
5.6.3 Planejamento experimental e otimização das condições de regeneração da resina utilizando fluidos supercríticos .	137
5.6.3.1 Desenvolvimento do modelo de regressão	138
5.6.3.2 Efeito dos parâmetros individuais e de sua interação sobre o processo	141
5.6.3.3 Otimização do processo.....	143
6 CONCLUSÕES	147
6.1 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO EM BATELADA.....	147
6.2 PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS .	147
6.3 PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM FLUXO CONTÍNUO.....	148
6.4 PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO EM FLUXO CONTÍNUO.....	148
6.5 REGENERAÇÃO DA RESINA PD206 USANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	148
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Exemplos de estruturas de um monoglicerídeo e de um diglicerídeo.....	40
Figura 3.2: Processo típico de produção de biodiesel por transesterificação.....	41
Figura 3.3: Modelo estrutural da montmorilonita (GOMES, 1986).....	62
Figura 3.4: Tipos de grupos silanol e siloxano presentes na sílica amorfa (ZHURAVLEV, 2000).	65
Figura 4.1: Adsorventes alternativos – (a) argila bentonita, (b) diatomita A, (c) diatomita B.....	69
Figura 4.2: Resina Purolite® PD206.....	70
Figura 4.3: Estrutura do ácido poliestireno sulfônico.	72
Figura 4.4: Sistema experimental para sorção em batelada.....	73
Figura 4.5: Sistema experimental para sorção em fluxo contínuo usando biodiesel etílico	80
Figura 4.6: Diagrama do sistema experimental utilizado para dessorção supercrítica.	83
Figura 4.7: Fotografia do sistema experimental utilizado para dessorção supercrítica.	83
Figura 4.8: Determinação de GL por titulação iodométrica – (a) Separação de fases; (b) adição de solução de iodeto de potássio; (c) titulação; (d) ponto final da titulação.	86
Figura 5.1: Difratoograma da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.	92
Figura 5.2: Distribuição de tamanho de partículas da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.....	94
Figura 5.3: Isotermas de adsorção e dessorção N ₂ obtidas para a bentonita.....	96
Figura 5.4: Os cinco tipos de isotermas da classificação BDDT.....	96
Figura 5.5: Difratoograma da diatomita A.	98
Figura 5.6: Distribuição de tamanho de partículas da diatomita A.	99
Figura 5.7: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ obtidas para a diatomita A.....	100
Figura 5.8: Isoterma tipo VI.	101

Figura 5.9: Difratograma da diatomita B.	102
Figura 5.10: Distribuição de tamanho de partículas da diatomita B. ...	103
Figura 5.11: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em bentonita.	105
Figura 5.12: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em diatomita A.	106
Figura 5.13: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em diatomita B.	106
Figura 5.14: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em Purolite® PD206.	107
Figura 5.15: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em bentonita.	110
Figura 5.16: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em diatomita A.	111
Figura 5.17: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em diatomita B.	111
Figura 5.18: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em Purolite® PD206.	112
Figura 5.19: Redução do GL em função do aumento das massas de adsorvente.	115
Figura 5.20: Cinéticas de dessorção de GL em batelada utilizando etanol como solvente.	119
Figura 5.21: Cinéticas de dessorção de GL em batelada utilizando metanol como solvente.	119
Figura 5.22: Pellets de bentonita obtidos.	121
Figura 5.23: Pellets de diatomita obtidos.	121
Figura 5.24: Curvas de ruptura de GL para diferentes vazões de biodiesel ($Q = 1, 2$ ou 3 mL/min, $m_{ads} \approx 1$ g).	122
Figura 5.25: Curvas de ruptura de GL em termos do número de volumes de poro.	125
Figura 5.26: Porcentagem mássica acumulada de GL na saída da coluna em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 1$ mL/min.	126
Figura 5.27: Porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 2$ mL/min.	126

Figura 5.28: Porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 3 \text{ mL/min}$	127
Figura 5.29: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 1 \text{ mL/min}$	128
Figura 5.30: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 2 \text{ mL/min}$	129
Figura 5.31: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 3 \text{ mL/min}$	129
Figura 5.32: Curvas de ruptura de GL ($Q = 3 \text{ mL/min}$, $m_{\text{ads}} \approx 1 \text{ g}$). ...	131
Figura 5.33: Porcentagem mássica acumulada de GL na saída da coluna em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 3 \text{ mL/min}$	133
Figura 5.34: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel metílico, $Q = 3 \text{ mL/min}$	134
Figura 5.35: Dessorção de GL da resina PD206 utilizando CO_2 supercrítico puro.....	135
Figura 5.36: Dessorção de GL da resina PD206 utilizando etanol absoluto em condições atmosféricas ou mistura supercrítica etanol/ CO_2	136
Figura 5.37: Comparação do tempo de regeneração da resina e do volume de etanol consumido utilizando etanol ou fluidos supercríticos.	137
Figura 5.38: Comparação entre os valores de tempo de regeneração da resina experimentais e preditos.....	140
Figura 5.39: Efeito da interação entre temperatura e vazão mássica sobre o tempo de regeneração da resina. Etanol/ CO_2 25:75 (razão molar). Massa da amostra = 40 g.	143
Figura 5.40: Superfície de resposta para a dessorção de glicerol a partir da resina PD206 usando fluidos supercríticos. Etanol/ CO_2 , razão molar 25:75, Massa da amostra = 40 g.	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Especificações Nacionais para o B100 (ANP, 2010).	46
Tabela 4.1: Propriedades do biodiesel etílico produzido no LCP (UFSC).	68
Tabela 4.2: Propriedades do biodiesel metílico fornecido por Stocks del Vallés S.A.	69
Tabela 4.3: Características típicas da resina Purolite® PD206 (Purolite, 2008b, 2011).	71
Tabela 4.4: Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação RL.	77
Tabela 4.5: Tipo de isoterma de acordo com o valor do parâmetro n_F (CRINI <i>et al.</i> , 2007).	78
Tabela 4.6: Parâmetros do Planejamento Composto Central - valores reais e codificados.	85
Tabela 5.1: Análise química da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.	92
Tabela 5.2: Capacidade de troca catiônica da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.	94
Tabela 5.3: Porosidade da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.	95
Tabela 5.4: Propriedades da bentonita obtidas pela análise de adsorção de N_2	96
Tabela 5.5: Análise química da diatomita.	97
Tabela 5.6: Porosidade da diatomita.	99
Tabela 5.7: Propriedades da diatomita A obtidas pela análise de adsorção de N_2	101
Tabela 5.8: Análise química da diatomita B.	102
Tabela 5.9: Porosidade da diatomita B.	104
Tabela 5.10: Propriedades da diatomita B obtidas pela análise de adsorção de N_2	104
Tabela 5.11: Parâmetros ajustados ao modelo proposto.	108
Tabela 5.12: Efeito do tempo de adsorção e tipo de adsorvente sobre os teores de GT e GLig.	109
Tabela 5.13: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente para cada ponto das isotermas.	112

Tabela 5.14: Parâmetros do modelo de Langmuir (q_0 e b) e fator de separação (RL).....	113
Tabela 5.15: Parâmetros do modelo de Freundlich (K_F e n_F).....	114
Tabela 5.16: Efeito da massa e tipo de adsorvente sobre os teores de GT e GLig.....	116
Tabela 5.17: Efeito da massa e do tipo de adsorvente sobre o IA do biodiesel etílico.....	117
Tabela 5.18: Resultados dos testes de lavagem aquosa dos ésteres....	117
Tabela 5.19: Fixação de bentonita e diatomita A em EVA.....	120
Tabela 5.20: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e tempo de saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio.....	123
Tabela 5.21: Volume de biodiesel purificado (segundo limite máximo estabelecido pela ANP) e tempo necessário para a purificação em cada ensaio.....	127
Tabela 5.22: Tempo de regeneração e consumo de etanol em cada ensaio.....	130
Tabela 5.23: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e tempo de saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio com biodiesel metílico ($Q = 3 \text{ mL/min}$).....	132
Tabela 5.24: Matriz do planejamento e tempos de regeneração obtidos no processo de dessorção de GL utilizando fluidos supercríticos (Etanol/ CO_2 , razão molar 25:75).....	138
Tabela 5.25: ANOVA para a regeneração da resina PD206 utilizando fluidos supercríticos.....	139
Tabela 5.26: Condições ótimas para a dessorção de glicerol a partir de resina PD206 utilizando fluidos supercríticos.....	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BDDT	Classificação de Brunauer, Deming, Deming & Teller.
CCD	Planejamento Composto Central (<i>Central Composite Design</i>)
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
Diatomita A	Diatomita fornecida por Diatom Mineração Ltda.
Diatomita B	Diatomita fornecida por Rio Deserto Ltda.
DRX	Difração de raios X
EVA	Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila
GL	Glicerol livre
G _{Lib}	Graus de liberdade
GLig	Glicerol ligado
GT	Glicerol total
IA	Índice de acidez
II	Índice de iodo
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural (Dep. de Eng. Mecânica, UFSC, Florianópolis - SC))
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (SENAI-SC, Criciúma)
MQ	Média quadrática
PD206	Resina de troca iônica Purolite® PD206
PEFF	ponto de entupimento de filtro a frio
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
RSM	Metodologia de Superfícies de Resposta (<i>Response Surface Methodology</i>)
SQ	Soma quadrática

LISTA DE SÍMBOLOS

β_0	Intercepto do modelo (Eq. 4.11)
β_1	Coefficiente linear do modelo (Eq. 4.11)
β_{11}	Coefficiente quadrático do modelo (Eq. 4.11)
β_{12}	Coefficiente de interação entre as variáveis X_1 e X_2 (Eq. 4.11)
β_2	Coefficiente linear do modelo (Eq. 4.11)
β_{22}	Coefficientes quadrático do modelo (Eq. 4.11)
ε_p	Porosidade
ρ_{ap}	Massa específica aparente [kg/m^3]
ρ_{real}	Massa específica real [kg/m^3]
b	Parâmetro de afinidade do modelo de Langmuir [mL/mg]
B_i	Biot de massa
$C^\infty(t)$	concentração “bulk” na fase líquida externa à partícula [mg/mL]
C_0	Concentração inicial de GL do biodiesel [g/mL]
C_e	Concentração de adsorbato na fase líquida, no equilíbrio [mg/mL]
C_i	concentração de soluto na fase líquida no interior dos poros da partícula [mg/mL]
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo [cm^2/min]
F	Valor tabelado do teste de Fisher
F_{calc}	Valor calculado do teste de Fisher
K_{conv}	coeficiente convectivo de transferência de massa [cm/min]
K_F	Constante de Freundlich [mL/g]
m	Massa [g]
m_{ads}	Massa de adsorvente [g]
m_{des}	Massa de GL dessorvida [g]
m_{GL}	Massa de GL adsorvida [g]
n_F	Parâmetro do modelo de Freundlich
Q	Vazão [mL/min]
q_0	Capacidade máxima de adsorção da monocamada [mg/g]
Q_e	Massa de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio [mg/g]
q_i	concentração de soluto na fase sólida [mg/g]

R	raio da partícula esférica [cm]
R^2	Coeficiente de correlação
RL	Fator de separação adimensional
t	tempo [min]
T	Temperatura [°C]
V	Volume [mL]
X_1	Variável codificada de temperatura
X_2	Variável codificada de vazão mássica
Y	Tempo de regeneração previsto para a resina (resposta)

1 INTRODUÇÃO

O Biodiesel é um combustível composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais (NBB, 2008), que se destaca como alternativo ao diesel devido à similaridade de propriedades, possibilidade de produção a partir de matérias-primas renováveis e por apresentar menor impacto ambiental (KUCEK, 2004). O processo mais utilizado para produzi-lo é a reação de transesterificação, na qual um álcool de cadeia curta reage com um triglicérido (óleo ou gordura), geralmente na presença de um catalisador, para formar ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol.

A utilização de óleo residual de fritura em sua produção é vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, visto que esse possui menor custo, é inadequado para fins alimentícios e sua disposição final constitui um problema (ZHANG *et al.*, 2003b; TSAI *et al.*, 2005; MENG *et al.*, 2008; GUI *et al.*, 2008). Quanto ao álcool, embora o metanol seja largamente empregado nas indústrias, o etanol apresenta vantagens como facilidade de produção em grande escala, obtenção a partir de fontes renováveis e menor toxicidade (CAETANO, 2003; MARCHETTI *et al.*, 2005), além de sua disponibilidade no Brasil. Entretanto, o óleo residual de fritura e o etanol tornam mais difíceis a produção e a purificação do biodiesel, o primeiro devido a seu alto teor de ácidos graxos livres e umidade (CANAKCI, 2007), o último por dificultar a separação do glicerol do meio reacional (FREEDMAN *et al.*, 1984; KUCEK, 2004). Mesmo quando este biocombustível é produzido com metanol e óleo virgem, são necessários métodos de purificação eficazes para que o biodiesel final atenda às especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010).

A lavagem aquosa é o método tradicional de purificação final de biodiesel, mas possui desvantagens como a grande geração de efluentes (FINEP, 2006) e o aumento do custo e do tempo de produção (BERRIOS e SKELTON, 2008). Além disso, quando o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo residual de frituras, a lavagem aquosa provoca a formação de emulsões (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001). Há, portanto, necessidade de viabilizar processos de purificação de biodiesel que evitem estes problemas.

Como alternativa, podem ser utilizados métodos que dispensem a utilização de água, como a adsorção. Atualmente, há adsorventes comercializados especificamente para a purificação de biodiesel, como o Magnesol® e as resinas PuroLite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry, por exemplo. Também há estudos sobre o emprego de adsorventes alternativos na purificação de biodiesel metílico (Özgül-Yücel e Türkay, 2003; Vasques, 2010; de Paula *et al.*, 2010). Entretanto, estudos sobre a avaliação de adsorventes alternativos na purificação de biodiesel etílico são escassos. Tal estudo é muito relevante, visto que a purificação do biodiesel etílico é mais difícil do que a do metílico, sobretudo quando são utilizados óleos residuais de frituras.

Assim, o objetivo deste estudo é desenvolver um método de purificação final de biodiesel etílico proveniente de óleos residuais de fritura por adsorção, utilizando adsorventes alternativos, de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres. Biodiesel metílico produzido com óleos residuais também é purificado neste estudo, para fins de comparação.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é desenvolver um método de purificação final de biodiesel etílico proveniente de óleos residuais de fritura por adsorção, utilizando adsorventes alternativos, de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres, visto que essa gera grande volume de efluentes e provoca a formação de emulsões, aumentando o tempo do processo. Neste estudo, também é realizada a purificação de biodiesel metílico produzido com óleos residuais, para fins de comparação.

Os objetivos específicos são:

- Selecionar adsorvente comercial específico para a purificação do biodiesel, para servir como referência nos experimentos;
- Selecionar e caracterizar adsorventes alternativos de menor custo com potencial para aplicação em processos de purificação de biodiesel;
- Avaliar o desempenho dos adsorventes em batelada;
- Selecionar solvente para a regeneração dos adsorventes, por meio de testes em batelada;
- Realizar a peletização de adsorventes que se apresentam sob a forma de pó, viabilizando a aplicação destes em processos contínuos;
- Avaliar o desempenho dos adsorventes em processos contínuos de purificação de biodiesel;
- Realizar a regeneração dos adsorventes em fluxo contínuo;
- Avaliar a regeneração da resina PD206 usando fluidos supercríticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

3.1.1 Definição e aspectos da introdução do biodiesel no mercado nacional

O termo biodiesel é empregado para designar os ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeia longa obtidos de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados na cocção de alimentos (frituras), compatíveis com motores de compressão-ignição. No Brasil, as especificações do biodiesel são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010).

As blendas de biodiesel são misturas compostas por biodiesel e diesel, designadas por BX, onde X representa a porcentagem em volume de biodiesel na mistura. Desta forma, B5 e B20 referem-se, respectivamente, a combustíveis com concentração volumétrica de 5% e 20% de biodiesel.

Frente ao panorama mundial de diversificação da matriz energética, o biodiesel se destaca como combustível alternativo ao diesel devido à similaridade de propriedades, possibilidade de produção a partir de matérias-primas renováveis e por apresentar menor impacto ambiental (KUCEK, 2004). Quando o diesel de petróleo é substituído pelo biodiesel, isto reduz as emissões de gases do aquecimento global, como o dióxido de carbono (CO₂). As emissões de CO₂ geradas pelo biodiesel durante o uso em motores de combustão interna ou caldeiras são "recicláveis" através da fotossíntese vegetal. O CO₂ é liberado na atmosfera quando o biodiesel é queimado e é reciclado pelo crescimento das plantas, que são posteriormente transformadas em combustível. Quando combustíveis fósseis são queimados, no entanto, 100% do CO₂ liberado contribui para o aumento da concentração deste composto na atmosfera. Como matérias-primas de procedência fóssil, como o metanol, ainda são amplamente usadas para produzir biodiesel, a reciclagem do CO₂ com o uso de biodiesel não é de 100%, mas o uso de biodiesel (B100) em substituição ao óleo diesel reduz a emissão de CO₂ em até 78%. O uso do B20 já reduz as emissões de CO₂ em até 15,66%. O biodiesel também reduz a emissão de materiais particulados,

hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO) da maioria dos motores de combustão interna de quatro tempos. Estes benefícios ocorrem porque o combustível (B100) contém 11% de oxigênio em peso e, a presença deste permite que o combustível queime mais completamente (*U.S. DEPARTMENT OF ENERGY*, 2006). As emissões de nitróxidos (NO_x) aumentam em média 5%, mas tais emissões podem ser reduzidas ou eliminadas pela otimização do motor (AGARWAL, 2007).

No Brasil, a introdução do Biodiesel é impulsionada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A formação do mercado brasileiro tem sido assegurada pela obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel de petróleo no país. Em janeiro de 2008 a mistura B2 (2% biodiesel e 98% diesel) passou a ser obrigatória em todo território nacional (BRASIL, 2005). A utilização da mistura B5 (5% biodiesel e 95% diesel mineral), inicialmente prevista para janeiro de 2013, foi antecipada para janeiro de 2010 (CNPE, 2009), gerando uma demanda de aproximadamente 2 bilhões de litros por ano. Em janeiro de 2010, a capacidade instalada das indústrias de biodiesel autorizadas pela ANP era de 4,7 bilhões de litros por ano (ANP, 2011).

Existem vários tipos de matérias-primas e rotas tecnológicas que podem ser empregadas na obtenção de biodiesel, as quais influenciam fortemente suas características e, conseqüentemente, sua purificação final. O biodiesel etílico utilizado nesse estudo de purificação foi obtido pelo processo de transesterificação em duas etapas com aquecimento por radiação de microondas, utilizando óleo residual de fritura (DIAS, 2009). A influência dessas opções de produção sobre as características do biodiesel obtido é discutida nas seções 3.1.2 e 3.1.3.

3.1.2 Óleos e gorduras residuais como matérias-primas para a produção de biodiesel

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima com potencial para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (PARENTE, 2006).

A produção de biodiesel a partir de óleo usado na fritura de alimentos, por exemplo, é dificultada pela alta heterogeneidade desse material em termos de composição de ácidos graxos e propriedades como viscosidade e índice de acidez (KNOTHE e STEIDLEY, 2009).

Durante o processo de fritura o óleo é aquecido na presença de ar e luz a temperaturas da faixa de 160 a 200° C, por um período de tempo

relativamente longo (KULKARNI e DALAI, 2006). Os estudos realizados por Nawar (1984) e Mittelbach e Enzelsberger (1999) sugerem que no processo de fritura ocorrem basicamente três tipos de reações: termolítica, oxidativa e hidrolítica. A reação termolítica ocorre na ausência de oxigênio a temperaturas elevadas. Se os triglicerídeos que contêm ácidos graxos saturados são aquecidos a altas temperaturas (180° C) na ausência de oxigênio, eles produzem séries de alcanos, alcenos, ácidos graxos inferiores, cetonas simétricas, CO e CO₂. Ácidos graxos insaturados formam compostos diméricos, incluindo dehidrodímeros, dímeros saturados e compostos policíclicos. Ácidos graxos insaturados também podem reagir com outros ácidos graxos insaturados, através da reação de Diels-Alder (cicloadição), formando dímeros e trímeros (NAWAR, 1984). Na reação oxidativa, ácidos graxos insaturados reagem com o oxigênio molecular através de um mecanismo de radicais livres. Hidroperóxidos formados como produto primário durante a reação oxidativa podem formar muitos outros compostos, como hidroperóxidos isoméricos com grupos de dienos conjugados. Os hidroperóxidos também produzem muitos compostos com variação significativa em peso molecular, sabor e significância biológica. O radical alcóxi é formado por divisão da ligação O-O de hidroperóxidos, podendo receber ou perder átomos de hidrogênio para formar hidróxi- ou ceto-derivados, respectivamente. Várias substâncias químicas, tais como aldeídos, hidrocarbonetos, semialdeídos e ácidos são formados pela decomposição de radicais alcóxi. Na presença de oxigênio em excesso, radicais alcóxi e peróxi podem ser transformados em compostos diméricos e oligoméricos (NAWAR, 1984). Na reação hidrolítica, o vapor produzido durante a fritura de alimentos causa a hidrólise dos triglicerídeos, resultando na formação de ácidos graxos livres, glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos (MITTELBACH e ENZELSBERGER, 1999). Para informações mais detalhadas, os estudos de Nawar (1984) e Mittelbach e Enzelsberger (1999) podem ser consultados.

O alto teor de ácidos graxos livres e umidade do óleo residual de frituras reduzem a conversão deste em biodiesel pelo método da transesterificação (CANAKCI, 2007), visto que para alcançar rendimentos satisfatórios em catálises básicas convencionais, é necessário que a matéria-prima graxa possua um teor de ácidos graxos livres inferior a 3% em massa. Quanto maior a acidez do óleo ou gordura, menor é a conversão (MEHER *et al.*, 2006).

Por outro lado, o alto custo do biodiesel se deve principalmente à utilização de óleos virgens de alta qualidade em sua produção. A

competição entre óleos comestíveis como fonte de alimento *versus* fonte de biocombustível também faz com que estes não sejam ideais para produção de biodiesel (GUI *et al.*, 2008). O uso de matérias-primas de baixo custo, como óleos e gorduras residuais, tornaria o preço do biodiesel mais competitivo frente ao diesel de petróleo (HAMEED *et al.*, 2009), visto que o custo desses é duas a três vezes inferior ao dos óleos vegetais virgens (ZHANG *et al.*, 2003b; PHAN e PHAN, 2008). Além disso, os problemas da disposição desses resíduos e do tratamento de esgotos com alto teor de gorduras seriam reduzidos (MENG *et al.*, 2008). Assim, o uso dessas matérias-primas é atrativo do ponto de vista econômico e também no que diz respeito à sustentabilidade e proteção ambiental (TSAI *et al.*, 2005).

A melhoria da qualidade do biodiesel derivado de óleos e gorduras residuais pode ser alcançada pela otimização das condições de produção (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004). Vários tipos de pré-tratamentos também podem ser empregados para que matérias-primas residuais apresentem características mais adequadas para a produção do biocombustível. Para remover a umidade do óleo residual de fritura, Felizardo *et al.* (2005) adicionaram sulfato de magnésio ao material, subseqüentemente filtrando-o a vácuo para remover os cristais de sulfato de magnésio e demais sólidos suspensos. Issariyakul *et al.* (2007) removeram os sólidos suspensos de óleo residual de fritura por centrifugação e, em seguida, misturaram ao óleo 10% em massa de sílica gel (28-200 mesh) para remover a umidade, posteriormente filtrando a mistura a vácuo para remoção da sílica. Supple *et al.* (2002) investigaram o pré-tratamento de óleos residuais de fritura por injeção de vapor seguida por filtração, observando diminuições significativas de propriedades relacionadas à deterioração física e química do óleo, como umidade, densidade, viscosidade cinemática, teor de ácidos graxos livres e material não saponificável.

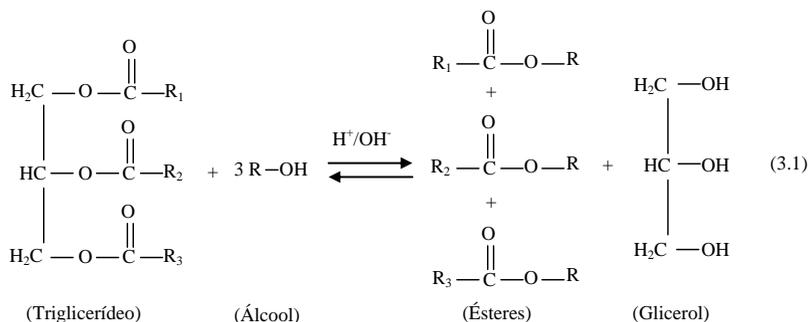
Outra maneira de melhorar a qualidade do biodiesel proveniente de óleos e gorduras residuais é utilizar a catálise em duas etapas, discutida na seção 3.1.3.1 (p. 42). Uma limitação da catálise básica é que esta é muito sensível à presença de água e de ácidos graxos livres, ocasionando reação de saponificação (ZHANG *et al.*, 2003a). Já a catálise ácida, embora seja mais eficiente com matérias-primas residuais, requer longos tempos de reação e temperaturas mais elevadas que as utilizadas em processos com catálise básica (FREEDMAN *et al.*, 1984; CANAKCI e VAN GERPEN, 1999; ZHANG *et al.*, 2003a).

3.1.3 Produção de biodiesel por transesterificação

Várias alternativas vêm sendo consideradas quanto à redução da viscosidade de óleos vegetais para possibilitar o uso como combustível automotivo, tais como: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico (pirólise) e reação de transesterificação com etanol ou metanol (SCHWAB *et al.*, 1987; PINTO *et al.*, 2005; DEMIRBAS, 2005; BALAT e BALAT, 2010).

Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI *et al.*, 1998; CAETANO, 2003; BALAT e BALAT, 2010), visto que o processo é relativamente simples (SCHUCHARDT *et al.*, 1998) promovendo a obtenção de um biodiesel com propriedades similares às do óleo diesel (DUNN, 2002; DORADO *et al.*, 2003), associado à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel sem haver necessidade de modificação no motor (LUE, 2001).

A transesterificação ou alcoólise é a reação química na qual um triglicerídeo (óleo ou gordura) reage com um álcool na presença de um catalisador para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol. A reação global é apresentada na Equação (3.1). O álcool usualmente é o metanol ou o etanol, resultando em ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente. Os ácidos radicais ligados ao triglicerídeo (R_1 , R_2 e R_3) podem ser iguais ou diferentes entre si.



A transesterificação consiste em uma seqüência de reações reversíveis consecutivas. O primeiro passo é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguido pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, de monoglicerídeos em glicerol,

produzindo uma molécula de éster em cada etapa, conforme apresentado na Equação (3.2). Na Figura 3.1 são apresentados exemplos de estruturas de um mono- e de um diglicerídeo.

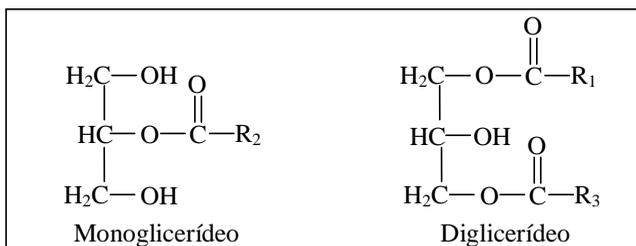
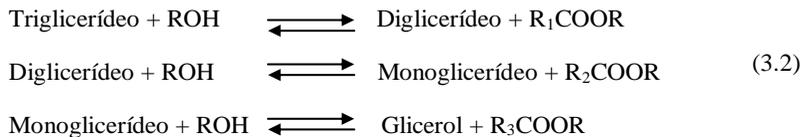


Figura 3.1: Exemplos de estruturas de um monoglicerídeo e de um diglicerídeo.

Conforme podemos observar nas Equações (3.1) e (3.2), 3 mols de álcool e 1 mol de triglicerídeo reagem para formar 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina. Como as reações são reversíveis, um excesso de álcool é necessário para favorecer a geração dos produtos desejados. Os principais fatores que afetam a transesterificação são: o tipo de álcool, a razão molar álcool/triglicerídeos, o tipo de catalisador, a temperatura de reação, o tempo, a agitação da mistura, o teor de ácidos graxos livres e o teor de água nos óleos e gorduras (FREEDMAN *et al.*, 1984; RABELO, 2001).

A transesterificação pode ser realizada por catálise homogênea ou heterogênea, com o emprego de catalisadores ácidos, alcalinos (básicos) ou enzimáticos. Também pode ser realizada por métodos não-catalíticos, utilizando tecnologia supercrítica. Um processo típico de produção de biodiesel pelo método da transesterificação é apresentado na Figura 3.2.

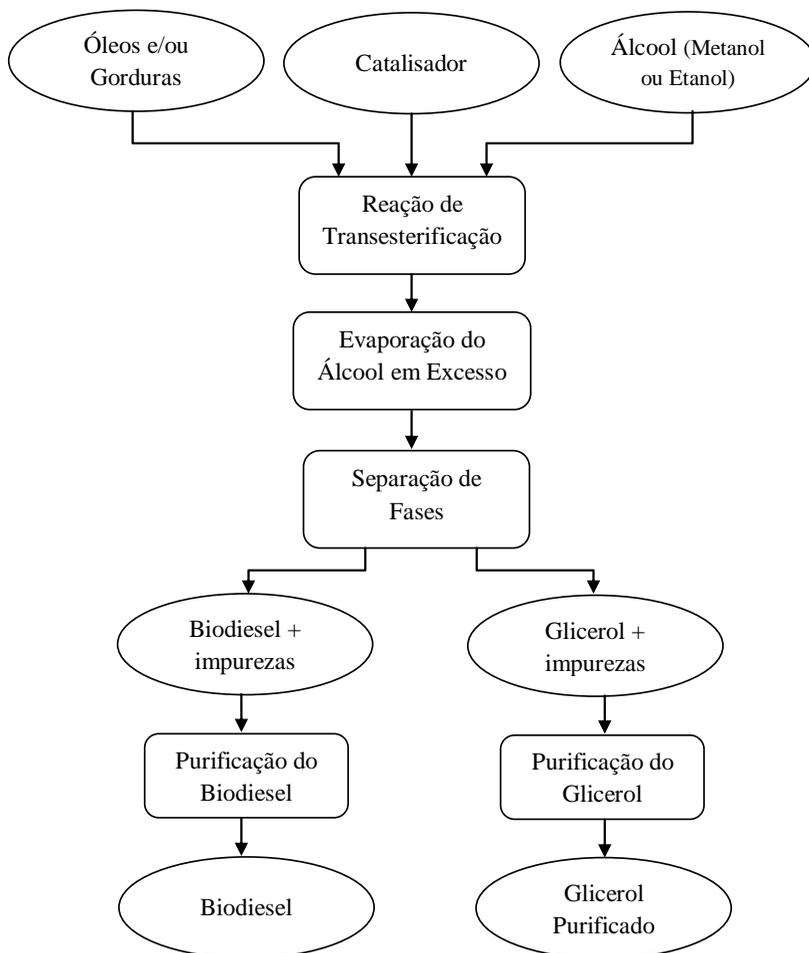
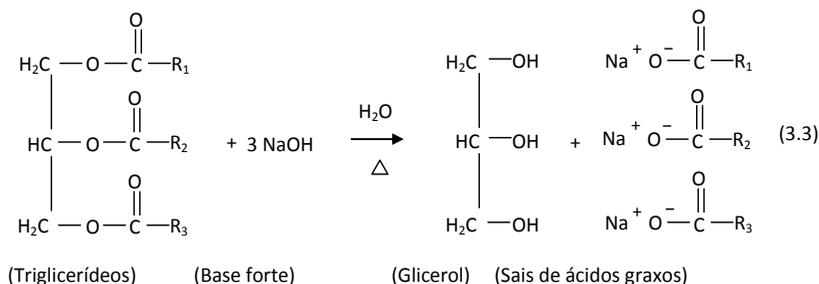


Figura 3.2: Processo típico de produção de biodiesel por transesterificação.

A escolha do catalisador, do álcool e da forma de aquecimento são fatores importantíssimos para a eficiência da transesterificação, estando fortemente relacionados à procedência do óleo ou gordura que será empregado na produção do biodiesel.

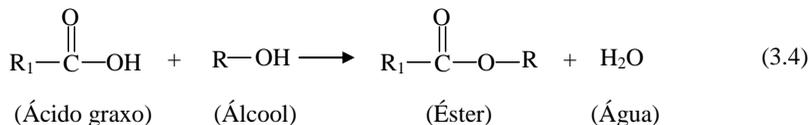
3.1.3.1 Catálise em duas etapas (ácida e básica)

A transesterificação alcalina de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres e umidade (como os óleos residuais de fritura) não é recomendável, por resultar em reações paralelas de saponificação (AKSOY *et al.*, 1988; LIU, 1994; CANAKCI, 2007; GUI *et al.*, 2008). Na Equação (3.3) é apresentado um exemplo de reação de saponificação, onde a base é o hidróxido de sódio (NaOH), o qual é comumente utilizado como catalisador na produção de biodiesel.



A transesterificação ácida, apesar de evitar a reação de saponificação, é mais lenta e em muitos casos cessa quando a matéria-prima graxa alcança um índice de acidez de aproximadamente 2 mg KOH/g (CANAKCI e VAN GERPEN, 1999).

Nesses casos, a catálise em duas etapas pode ser empregada para converter os óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres em seus respectivos ésteres. Na primeira etapa, com catálise ácida, ácidos graxos livres são convertidos em ésteres (biodiesel) por reação de esterificação (Equação (3.4)), reduzindo a acidez do meio. Após a remoção de impurezas, na segunda etapa, o processo de transesterificação alcalina converte os produtos da primeira etapa em ésteres e glicerol (Equação (3.1)).



Ramadhas *et al.* (2005) produziram biodiesel metílico a partir de matérias-primas de baixo custo utilizando catálise em duas etapas. A

máxima conversão na etapa ácida foi alcançada utilizando 0,5% em massa de ácido sulfúrico (em relação à massa de óleo), razão molar álcool/óleo de 6:1 e temperatura de $45 \pm 5^\circ\text{C}$. Concentrações de ácido sulfúrico superiores a 0,5% e/ou temperaturas elevadas provocaram o escurecimento do produto. Antes da segunda etapa, o excesso de metanol contendo ácido sulfúrico e impurezas foi separado em funil de decantação e removido. A máxima conversão na etapa alcalina foi atingida utilizando 0,5% de NaOH (massa de NaOH/massa de óleo), razão molar metanol/óleo de 9:1, temperatura de $45 \pm 5^\circ\text{C}$ e tempo de reação de 30 minutos.

Issariyakul *et al.* (2007) compararam a catálise em duas etapas com a catálise básica para produzir biodiesel a partir de óleo residual de fritura contendo 5 a 6% em massa de ácidos graxos livres. A transesterificação foi realizada com metanol, etanol e misturas metanol/etanol, mantendo uma razão molar álcool/óleo de 6:1. Na primeira etapa utilizou-se 2% em massa de ácido sulfúrico como catalisador e na segunda, 1% em massa de KOH, ambos em relação à massa de óleo. Antes de proceder a etapa básica, o produto da etapa ácida foi misturado a 10% de sílica gel, agitado por 15 minutos e filtrado, com o intuito de remover a água formada durante a esterificação. Um rendimento em ésteres superior a 90% foi obtido pelo método em duas etapas, enquanto que com a catálise básica o rendimento não ultrapassou 50%.

Sabudak e Yildiz (2010) compararam três tipos de catálise na produção de biodiesel a partir de metanol e óleo usado em frituras (4,6% em massa de ácidos graxos livres): catálise básica em uma única etapa, duas etapas de catálise básica e catálise ácida seguida por catálise básica. Somente o biodiesel produzido com catálise ácida seguida por catálise básica atendeu aos requerimentos estabelecidos pela norma européia EN 14214.

3.1.3.2 Etanol *versus* metanol

O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao biodiesel, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais frequentemente empregados (DARNOKO e CHERIAN, 2000; BARNWAL e SHARMA, 2004).

O metanol é o álcool mais empregado no mundo para a produção de biodiesel, devido principalmente à sua maior disponibilidade. A

alcoólise com metanol também é tecnicamente mais viável (PINTO *et al.*, 2003; DEMIRBAS, 2005).

Issariyakul *et al.* (2007) produziram biodiesel a partir de óleo residual de fritura por catálise em duas etapas com metanol, etanol e misturas metanol/etanol, mantendo uma razão molar álcool/óleo de 6:1. As misturas metanol/etanol foram testadas com a finalidade de associar as propriedades solventes do etanol ao rápido equilíbrio proporcionado pelo metanol. Foi observado que uma quantidade significativamente menor de ésteres etílicos foi formada em relação à de ésteres metílicos.

Quando se utiliza etanol hidratado, o teor de água (4 – 6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro minimiza este inconveniente, embora não solucione o problema inerente à separação da glicerina da reação, que no caso da síntese do éster metílico, é mais facilmente removida por decantação (FREEDMAN *et al.*, 1984; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Entretanto, métodos sustentáveis de produção de metanol ainda não são economicamente viáveis. A facilidade de produção em grande escala, a obtenção a partir de fontes renováveis e a menor toxicidade são vantagens da utilização do etanol (CAETANO, 2003; MARCHETTI *et al.*, 2007), sobretudo no Brasil, que domina a tecnologia de produção. A prática difundida no país, da utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável (ZAGONEL, 2000).

3.1.3.3 Aquecimento convencional *versus* microondas

Geralmente, o fornecimento de calor a reações de transesterificação é realizado por aquecimento convencional, mas este também pode ser realizado por radiação de microondas.

No aquecimento convencional, o calor é transferido para a reação por convecção e condução pelas superfícies do reator. Grandes quantidades de energia são usadas para aquecer o meio, resultando em transferência de calor ineficiente. Assim, são necessários longos tempos de reação para que se atinja uma conversão satisfatória de óleo em biodiesel. Por outro lado, a radiação de microondas fornece energia diretamente aos reagentes, de maneira muito mais efetiva que no aquecimento convencional. Conseqüentemente, a reação é concluída em tempos muito menores (DASGUPTA *et al.*, 1992; JEYASHOKE *et al.*, 1998, LERTSATHAPORNUSUK *et al.*, 2008).

Silva *et al.* (2006) realizaram reações de transesterificação catalisadas por três tipos de argilas brasileiras (esmectita, atapulgita e

vermiculita), em forno de microondas doméstico adaptado. Os rendimentos das reações variaram entre 35 e 95%, dependendo do tipo de álcool e argila utilizados, usando potência aproximada de 660 W. Estes rendimentos estão em concordância com os obtidos em reações conduzidas com aquecimento convencional. As reações realizadas com o equipamento adaptado ocorreram em tempos entre 7 e 9 h, muito inferiores ao necessário para realizar a mesma reação sob aquecimento convencional (48 h).

Lertsathapornsuk *et al.* (2008) adaptaram um microondas doméstico (800W, 2450Hz) para realizar a transesterificação em modo contínuo de óleo de palma residual de frituras. Utilizou-se etanol anidro (99,8%). O alto teor de ácidos graxos livres do óleo (4,5% em massa) foi simultaneamente neutralizado e transesterificado com hidróxido de sódio. Uma conversão em ésteres etílicos de 97% foi obtida em apenas 30 segundos, para as seguintes condições de reação: razão molar etanol/óleo de 12:1, 3,0% de NaOH (em relação ao volume de etanol).

Suppalakpanya *et al.* (2010) produziram biodiesel a partir de óleo de palma (1,7% em massa de ácidos graxos livres) e etanol com aquecimento por microondas. Foram obtidos os seguintes parâmetros de reação otimizados para este processo: razão molar óleo-etanol de 1:8,5; 1,5% em massa de KOH (catalisador) em relação à massa de óleo; potência de microondas de 70 W e tempo de reação de apenas 5 min.

3.1.4 Especificações nacionais para o biodiesel (B100)

De modo geral, as especificações para o biodiesel no Brasil, regulamentadas pela ANP, foram baseadas nas normas internacionais ASTM D6751, da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2010), e EN 14214, do *Comité Européen de Normalisation* (CEN, 2010). As resoluções e portarias da ANP sobre biodiesel sofreram seguidas retificações e revogações desde 2005, quando o biodiesel foi oficialmente introduzido na matriz energética brasileira (BRASIL, 2005). A regulamentação atualmente em vigor é apresentada na Tabela 3.1.

As características do óleo ou gordura utilizado na produção do biodiesel são diretamente refletidas em suas propriedades. O tipo e concentração de ácidos graxos influenciam sua estabilidade, que por sua vez influencia as condições de armazenamento e oxidação. Ésteres preparados com ácidos graxos de cadeia longa ou saturados apresentam maior número de cetano, alto ponto de névoa e podem causar entupimentos em sistemas de injeção. Por sua vez, se preparados com

ácidos graxos muito insaturados, apresentam baixo número de cetano e sofrem oxidação facilmente. Geralmente, número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade aumentam com o aumento do tamanho da cadeia e decrescem com o aumento da insaturação (PINTO *et al.*, 2003).

Tabela 3.1: Especificações Nacionais para o B100 (ANP, 2010).

PROPRIEDADE	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298, 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total	% massa	Anotar	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	- - - -	EN 14108 EN 14109 EN 14538

Cálcio + Magnésio	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664*	EN 14104*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584*	EN 14105* EN 14106*
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584*	EN 14105*
Mono, di e triglicerídeos	% massa	Anotar	15342 15344	6584*	EN 14105*
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

* Demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica (ANP, 2008).

A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes grupos de fatores: combustibilidade, impactos ambientais das emissões, compatibilidade ao uso e ao manuseio (PARENTE, 2006).

Em motores do ciclo diesel, a combustibilidade relaciona-se ao poder calorífico e ao número de cetano do combustível. A viscosidade cinemática e a tensão superficial também são fatores de qualidade na combustão. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactos das emissões. A compatibilidade ao uso diz respeito à longevidade não somente do motor como dos seus entornos, representada pela lubrificidade e pela corrosividade, sendo esta última definida

principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível. A compatibilidade ao manuseio diz respeito aos transportes, aos armazenamentos e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez também é uma importante propriedade, sinalizando para a adição de aditivos anticongelantes (PARENTE, 2006).

A viscosidade cinemática e a massa específica são propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, fortemente relacionadas às características de circulação e injeção do combustível, pelo fato de definirem a qualidade da pulverização na injeção do combustível. Sendo assim, é necessário controlar essas propriedades a níveis próximos às do diesel mineral, uma vez que valores elevados causam impactos negativos na performance de motores de ciclo diesel. O biodiesel proveniente do óleo de mamona apresenta viscosidade mais elevada que os oriundos de outras oleaginosas, mas o seu uso em misturas com o diesel de petróleo constitui um artifício para corrigir tal distorção (MEHER *et al.*, 2006; PARENTE, 2006).

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel. Se o biocombustível for completamente isento de resíduos de álcool, o ponto de fulgor é superior à temperatura ambiente, indicando que o produto não é inflamável nas condições normais em que ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo, inclusive, para ser utilizado em embarcações (PARENTE, 2006). Inclusive, o ponto de fulgor do biodiesel é superior ao do diesel de petróleo, indicando maior segurança em seu transporte (MEHER *et al.*, 2006).

O teor de glicerol livre (GL) deve ser controlado, pois a queima de combustíveis com alto teor deste aumenta as emissões de aldeídos e gera a emissão de acroleína (BERRIOS e SKELTON, 2008), que é uma substância reconhecidamente tóxica (ATSDR, 2010). Glicerídeos provocam cristalização, aumentam a viscosidade do biodiesel e ocasionam a formação de depósitos nos bicos injetores (BERRIOS e SKELTON, 2008).

O resíduo de carbono indica a tendência do combustível em formar depósitos de carbono. A sua determinação é mais importante para o biodiesel do que para o diesel mineral, por mostrar uma alta correlação com a presença de ácidos graxos livres, glicerídeos, sabões,

ácidos graxos altamente insaturados e impurezas inorgânicas (MEHER *et al.*, 2006).

O número de cetano é um indicativo das características de ignição de um combustível. Quanto maior for o número de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. Altos números de cetano também ocasionam melhoras de estabilidade e dirigibilidade e redução do barulho e emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). O número de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, sendo essa a razão pela qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral (MEHER *et al.*, 2006; PARENTE, 2006).

O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) reflete a performance de um combustível em climas frios. Em baixas temperaturas de operação, o combustível pode se tornar espesso, dificultando ou até mesmo cessando seu fluxo. O PEFF define a temperatura limite de filtrabilidade do combustível, sendo mais adequado do que o ponto de névoa para expressar as características do biodiesel em climas frios (MEHER *et al.*, 2006). Óleos e gorduras com alta porcentagem de ácidos graxos insaturados resultarão em um biodiesel com melhores propriedades de fluxo (GUI *et al.*, 2008).

O índice de acidez (IA) corresponde à quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra, representando uma medida do número de grupos funcionais ácidos presentes (CANAKCI, 2007). A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. A acidez livre decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos e é uma variável intimamente relacionada com a natureza, a qualidade, o grau de pureza, o processamento e, principalmente, com as condições de conservação de um óleo ou gordura (MORETTO e FETT, 1998). Em processos tradicionais com catálise básica, altos valores de IA e a presença de umidade favorecem a formação de sabões, diminuem o rendimento em éster e dificultam a separação do glicerol do biodiesel (SUPPLE *et al.*, 2002).

A presença de alto conteúdo de álcool no biodiesel acelera a deterioração de selos, juntas e gaxetas de borracha natural (MEHER *et al.*, 2006).

O índice de iodo (II) é a medida da insaturação total de um óleo ou gordura, expresso em gramas de iodo por 100 gramas de amostra, à qual se adicionou iodo às duplas ligações. Também indica a propensão

do material graxo à polimerização e formação de depósitos em motores. A norma EN 14213 especifica um II máximo de 130 gramas de iodo por 100 gramas de amostra, o que exclui a possibilidade de uso de óleos vegetais como o de soja e o de girassol como matéria-prima para biodiesel. Por essa razão, o II é limitado a 140 na África do Sul, não está incluído nas normas dos Estados Unidos e Austrália e deve ser somente anotado no Brasil (KNOTHE, 2007). O II de um material graxo é quase idêntico ao dos seus ésteres metílicos, mas ao utilizarmos alcoóis com cadeias maiores, o II dos respectivos ésteres decresce. Por exemplo, o II dos linoleatos metílico, etílico, propílico e butílico são 172,4, 164,5, 157,4 e 150,8, respectivamente (KNOTHE, 2002).

O período pelo qual um combustível pode ser estocado depende primordialmente de sua estabilidade oxidativa. Diferentemente do que ocorre com o diesel de petróleo, que pode ser armazenado por longos períodos de tempo, os ácidos graxos que constituem o biodiesel facilmente sofrem deterioração por processos hidrolíticos ou oxidativos. A presença de insaturações também os faz suscetíveis à polimerização térmica e/ou oxidativa, que pode conduzir à formação de produtos insolúveis que causam problemas em motores, sobretudo ao sistema de injeção. Por este motivo, o biodiesel deve ser submetido a um ensaio de estabilidade oxidativa pelo tempo mínimo de seis horas, a 110°C (MITTELBACH e SCHOBBER, 2003). Geralmente, fatores como presença de ar, temperaturas elevadas ou presença de metais facilitam a oxidação (KNOTHE, 2005).

3.1.5 Métodos de Purificação de Biodiesel

Ao final do processo de transesterificação, após neutralização (quando homogêneo) ou remoção (quando heterogêneo) do catalisador, evaporação do álcool e decantação ou centrifugação do glicerol, o biodiesel ainda pode estar contaminado com glicerol livre (GL), glicerídeos, ácidos graxos livres, água, álcool, sabão e catalisador (KNOTHE *et al.*, 2005). Estes contaminantes podem provocar muitos problemas operacionais em motores, como formação de depósitos, entupimento de filtros e deterioração do próprio combustível. Sendo assim, o biodiesel necessita passar por uma etapa de purificação final para que atenda aos padrões de qualidade estabelecidos pela ANP (2010).

O GL é essencialmente insolúvel em biodiesel, de modo que a maior parte deste é removida por decantação ou centrifugação. Porém, o GL pode permanecer sob a forma de gotículas suspensas ou dissolvido

em quantidade muito pequena no biodiesel. Os álcoois podem atuar como co-solventes aumentando a solubilidade do GL no biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2005). Quando o álcool utilizado é o etanol, esse efeito é ainda mais acentuado. O etanol apresenta como desvantagem possuir uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos um pouco mais miscíveis no glicerol, prejudicando a separação de fases (SILVA, 2005).

O valor do teor de glicerol total (GT) também é influenciado quando o biodiesel apresenta alto teor de GL, visto que:

$$\text{Glicerol Total (GT)} = \text{Glicerol Livre (GL)} + \text{Glicerol Ligado (GLig)}, \quad (3.5)$$

onde:

$$\text{Glicerol Ligado (GLig)} = \text{Monoglicerídeos} + \text{Diglicerídeos} + \text{Triglicerídeos} \quad (3.6)$$

Nas próximas seções são discutidos os métodos de purificação por lavagem aquosa e por adsorção.

3.1.5.1 Lavagem aquosa dos ésteres (*Water washing* ou *wet washing*)

A lavagem aquosa é o método mais tradicional de purificação de biodiesel. Esta pode ser realizada com água quente ou fria, pura ou com adição de ácidos. Após a lavagem, é necessário remover a umidade do biodiesel, o que geralmente se faz com sulfato de sódio.

Dias *et al.* (2008) purificaram biodiesel metílico lavando-o primeiramente com 50% em volume de uma solução ácida (0,2% HCl) e depois por repetidas vezes com água destilada (50% em volume), até que o pH da água de lavagem fosse o mesmo que o da água destilada. A água residual foi removida com sulfato de sódio anidro, que por sua vez foi removido por filtração a vácuo.

Lertsathapornsuk *et al.* (2008) purificaram ésteres etílicos obtidos a partir de óleo de palma residual de frituras com aquecimento por radiação de microondas lavando-os duas vezes com 50% em volume de água deionizada e secando-os com sulfato de sódio anidro.

Karaosmanoglu *et al.* (1996) testaram dois métodos para purificar biodiesel metílico: lavagem com água destilada quente e com solução de éter de petróleo. Todos os produtos foram secos com sulfato de sódio. Utilizando água destilada a 50°C, obteve-se um éster com pureza de

99%.

Predojević (2008) investigou a influência de três métodos de purificação sobre a qualidade do biodiesel obtido a partir de transesterificação de óleo residual de girassol com metanol e KOH. Foram eles: lavagem com solução de ácido fosfórico 5% (em massa), lavagem com água destilada a 50°C e fluxo por leito fixo de sílica gel. Após os 3 tipos de tratamento, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro. Os melhores resultados foram obtidos com a lavagem com solução ácida e o leito de sílica gel.

Em todos os estudos citados, o biodiesel lavado atendeu às normas de qualidade especificadas, mas antes precisou passar uma etapa de secagem para remoção completa da água. Além disso, a lavagem aquosa possui desvantagens como o aumento do tempo de produção e da geração de efluentes. Segundo a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP, 2006) os processos industriais de transesterificação instalados atualmente no Brasil utilizam grandes quantidades de água para neutralização e lavagem dos ésteres, gerando um grande volume de efluentes. Ainda que o tratamento destes efluentes seja possível utilizando-se tecnologias disponíveis no mercado, entende-se ser muito importante e racional desenvolver novos processos de purificação de biodiesel, no intuito de minimizar a geração destes efluentes. Além disso, quando o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo residual de frituras, a lavagem aquosa provoca a formação de emulsões (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001). Há, portanto, necessidade de desenvolver processos eficientes de purificação de biodiesel.

Como alternativa, podem ser utilizados métodos que dispensem a utilização de água, como adsorção.

3.1.1.5.2 Adsorção (*Dry washing*)

Atualmente, há adsorventes comercializados especificamente para a purificação de biodiesel, como o Magnesol[®] (silicato de magnésio, fornecido por Dallas Corporation) e as resinas Purolite[®] PD206 (fornecida por Purolite) e Amberlite[®] BD10 Dry (fornecida por Rohm & Haas), por exemplo. Também há estudos sobre adsorventes alternativos, avaliados principalmente na purificação do biodiesel metílico. Estudos sobre a avaliação de adsorventes alternativos na purificação de biodiesel etílico são escassos.

Özgül-Yücel e Türkay (2003) compararam a eficiência de dois adsorventes na remoção de ácidos graxos livres de biodiesel metílico,

em batelada: sílica-gel e cinzas da casca de arroz. A sílica-gel foi mais eficiente do que as cinzas de casca de arroz na adsorção de ácidos graxos livres do biodiesel, possivelmente devido à sua maior área superficial.

Lopes *et al.* (2006) obteve bons resultados na remoção de sódio de biodiesel utilizando a argila bentonita natural Tonsil Terrana 580 FF.

Yori *et al.* (2007) estudaram a adsorção do glicerol livre (GL) presente no biodiesel em sílica gel branca (Grace Davison Co., área superficial 280 m²/g), em fluxo contínuo e temperatura ambiente. Biodiesel contendo de 0,1 a 0,2% de GL (em massa) foi alimentado a uma coluna de aço inoxidável de 0,625 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, preenchida com sílica, com velocidades intersticiais entre 3 e 11 cm/min. Obteve-se uma capacidade adsortiva de 0,130 gramas de GL por grama de sílica gel.

Berrios e Skelton (2008) testaram o adsorvente comercial Magnesol[®], as resinas comerciais Purolite[®] PD206 e Amberlite[®] BD10 Dry e lavagens aquosas na purificação de biodiesel. Foram purificados dois tipos de biodiesel metílico, um produzido com óleo de cozinha refinado e metóxido de sódio, outro produzido com óleo residual de fritura e hidróxido de potássio como catalisador. GL, água, metanol, glicérides, índice de acidez, estabilidade oxidativa e sabão foram determinados. Nos ensaios com Magnesol[®], realizados com 200 mL de biodiesel, em batelada, o uso de 0,5% em massa do adsorvente em temperatura ambiente e tempo de 10 minutos já reduziu o GL do biodiesel ao teor estabelecido pela regulamentação europeia (0,02%, como na regulamentação brasileira), equivalendo a uma capacidade adsortiva de aproximadamente 0,22 gramas de GL por grama do material. Metanol foi removido nos ensaios com 1% em massa de Magnesol[®], à temperatura de 60° C, mas em quantidade insuficiente para atender ao limite estabelecido pela legislação europeia, e os autores sugerem que essa remoção pode ter ocorrido por evaporação, devido à temperatura. As resinas foram testadas em leito fixo, à temperatura ambiente, com massas de 50 ou 80 g e fluxos de 0,5 L/h ou 0,25 L/h, respectivamente, e apresentaram capacidades de purificação semelhantes quanto ao glicerol livre (GL): 500 a 720 litros de biodiesel por quilograma (equivalentes a 0,395 e 0,505 gramas de GL por grama de resina, respectivamente), dependendo do tipo de biodiesel utilizado. As resinas ocasionaram um suave aumento no índice de acidez do biodiesel, atribuído ao caráter ácido das mesmas. Foram testadas lavagens aquosas com água deionizada, água de abastecimento da cidade ou água acidificada com 5% de ácido fosfórico (em volume), nas

temperaturas ambiente e 60°C, em 3 razões volumétricas água/biodiesel (0,5:1; 0,75:1 e 1:1), sempre mantendo um volume total de 200 mL. O tempo de lavagem foi de 30 minutos, sendo que depois foi necessário separar o biodiesel por decantação por 30 minutos e ainda centrifugar algumas amostras. Os resultados mostraram que a temperatura não tem influência importante sobre a remoção do glicerol livre por lavagem aquosa, sendo que as melhores condições obtidas foram as mais econômicas: temperatura ambiente, água de abastecimento da cidade e razão volumétrica água/biodiesel de 0,5:1. A lavagem aquosa foi o único procedimento que reduziu o metanol a níveis inferiores ao especificado na norma européia EN14214 (CEN, 2010). Todos os métodos testados (adsorção em Magnesol, PD206 e BD10 Dry e lavagens aquosas) foram eficientes na remoção do sabão e do GL do biodiesel e nenhum dos métodos teve efeito significativo sobre o índice de acidez, estabilidade oxidativa, teor de água, mono-, di- e triglicerídeos.

Faccini *et al.* (2010) avaliaram diferentes adsorventes (Magnesol[®], Purolite[®] PD206, Amberlite[®] BD10 DRY e sílica gel da marca Merck) e lavagem com água acidificada com 2% de ácido fosfórico (em volume) na purificação do biodiesel produzido com metanol e óleo de soja refinado. Os experimentos foram conduzidos em batelada. As adsorções foram realizadas com 1% ou 2% em massa de cada adsorvente, à temperatura de 65° C e tempo fixo de 20 minutos. A lavagem foi realizada por agitação com 10% em volume de água acidificada, à temperatura de 55° C e tempo de 5 minutos, após o qual a mistura foi separada em funil de decantação e a fase rica em biodiesel foi lavada com água quente (55° C) por três vezes consecutivas. Acidez, potássio, sabão, água e metanol foram determinados em todos os experimentos. Devido a limitações econômicas, as determinações de GL e GT. foram realizadas somente para as amostras de biodiesel não-purificado, purificado com água acidificada e purificado com os dois adsorventes que obtiveram melhor desempenho. Todos os métodos apresentaram um pequeno efeito sobre a acidez, mas o biodiesel não-purificado já apresentava valor de índice de acidez dentro do estabelecido pela ANP (2010). As matrizes inorgânicas Magnesol[®] e sílica foram mais eficientes do que as resinas e do que a lavagem aquosa na remoção de potássio, sabão e água do biodiesel. Somente a lavagem aquosa e o Magnesol[®] reduziram o metanol ao teor estabelecido pela ANP. Sendo assim, as matrizes inorgânicas Magnesol[®] (1% em massa) e sílica gel (2% em massa) foram consideradas os melhores adsorventes e as amostras purificadas por essas foram selecionadas para determinações de GL e GT, nas quais foram obtidos os valores de

0,02% e 0,03% de GL e 0,28 e 0,30% de GT, respectivamente. Quanto à legislação da ANP, somente foi cumprida a especificação de GL para as amostras purificadas por adsorção em 1% de Magnesol[®] e por lavagem aquosa. As capacidades adsorptivas do Magnesol[®] e da sílica gel quanto ao GL foram de 0,24 e 0,10 g/g, respectivamente.

Sabudak e Yildiz (2010) testaram a purificação de biodiesel produzido a partir de metanol e óleo usado em frituras por três diferentes métodos: lavagem com água destilada, adsorção em Magnesol[®] e adsorção em resina Purolite[®] PD206. A lavagem aquosa foi realizada em batelada, com razão volumétrica água/biodiesel de 1:1, temperatura de 50-60°C e tempo de agitação de 1 h. A adsorção em Magnesol[®] foi realizada em batelada, com 1% em massa de adsorvente, temperatura de 70-80°C e agitação por 1 h. A adsorção em resina PD206 foi realizada em fluxo contínuo, à temperatura ambiente. Densidade, viscosidade, ponto de névoa, água índice de acidez, índice de iodo e teor de éster foram determinados. Dentre todos os resultados, o único que não atendeu às especificações americanas para biodiesel (ASTM, 2010) foi o teor de éster obtido na amostra purificada por lavagem aquosa. De modo geral, a resina Purolite[®] PD206 e o Magnesol[®] apresentaram desempenhos semelhantes entre si e levemente superiores ao da lavagem aquosa. Entretanto, os autores sugerem a utilização da resina Purolite[®] PD206, visto que a argila usada para filtrar o Magnesol[®] após seu uso é um resíduo tóxico e caro.

Vasques (2010) estudou a adsorção de GL, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir de metóxido de potássio e óleo de soja, em batelada. O biodiesel não-purificado apresentou teores mássicos de 0,435% de GL, 0,386 de monoglicerídeos e 0,032% de diglicerídeos. Foram avaliados diversos adsorventes, como zeólita, alumina ativada, carvão ativado de coco de babaçu e carvão ativado orgânico. Além disso, foram realizadas modificações químicas com HNO₃ nos carvões ativados. Os ensaios foram realizados a 30° C, em batelada, mantendo 20 mL de biodiesel e 0,3 g de adsorvente sob agitação a 150 rpm por tempos de 1 a 48 h. O carvão ativado orgânico Calgon[®] modificado quimicamente com HNO₃ foi o adsorvente mais eficaz na remoção dos contaminantes. Os tempos necessários para atingir o equilíbrio e as capacidades adsorptivas experimentais do carvão ativado orgânico modificado foram: 30 h e 0,294 g/g para o GL; 10 h e 0,179 g/g para os monoglicerídeos; 15 h e 0,218 g/g para os diglicerídeos. O biodiesel purificado atendeu ao limite de GL estabelecido pela ANP (0,02% em massa).

De Paula *et al.* (2010) realizaram um estudo comparativo entre a purificação de biodiesel metílico por destilação, lavagem aquosa ou adsorção em diferentes adsorventes. Na adsorção, foram avaliadas bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura*, em proporção de 3% (m/v), com tempo de contato de 1 h, sob agitação em batelada, em temperatura ambiente. A purificação do biodiesel com água consistiu na realização de seis lavagens consecutivas com água destilada em temperatura de 80° C, usando volume equivalente a um terço em relação ao de ésteres, sendo que a separação da fase aquosa foi realizada por decantação, seguida de centrifugação e, finalmente, secagem dos ésteres com sulfato de sódio anidro. Contaminação total, água, acidez, sabão e GL foram determinados. A destilação, seguida pela adsorção em bentonita, foram os métodos mais eficientes em reduzir o teor de contaminação total do biodiesel. As amostras purificadas por adsorção e por lavagem aquosa apresentaram aumento do teor de água. No caso da lavagem aquosa, que apresentou aumento do teor de água mais significativo, é possível que o sulfato de sódio tenha sido adicionado em quantidade insuficiente para secar as amostras. No caso da adsorção, o aumento do teor de água possivelmente se deve à absorção de umidade do meio, tendo em vista que os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em sistema aberto. Também foi verificado um pequeno acréscimo da acidez nas amostras purificadas por adsorção. A adsorção foi o método mais eficiente na remoção do sabão, sendo que a bentonita removeu 100% do sabão formado, enquanto a bauxita e a atapulgita removeram 97,8 e 98,8%, respectivamente. A maior remoção de GL foi obtida pela adsorção em bauxita, mas embora essa redução tenha sido superior a 89% em relação ao éster bruto (não-purificado), o teor de glicerina residual ainda ficou em 0,06%, ou seja, muito superior ao estabelecido para o B100 pela ANP (0,02%). Isto pode ter ocorrido por vários motivos: teor de GL do biodiesel não purificado muito elevado (0,73% em massa), massa de adsorvente insuficiente, tempo de contato insuficiente, entre outros. As capacidades adsorptivas experimentais da bauxita, atapulgita e bentonita em relação ao GL foram de: 0,197; 0,123 e 0,088 g/g, respectivamente.

Suppalakpanya *et al.* (2010) produziram biodiesel a partir de óleo de palma e etanol com aquecimento por microondas e realizaram a remoção do GL dos ésteres etílicos por adsorção em argilas branqueadoras (*bleaching earth*), em batelada, avaliando diferentes porcentagens em massa de adsorvente utilizado. Foi verificado que, utilizando 1,2% em massa de argilas, o teor inicial de GL do biodiesel produzido (0,22% em massa) foi reduzido aos limites aceitos pela

legislação americana (0,02% em massa, assim como o estabelecido pela legislação brasileira). Realizando os cálculos, constata-se que a capacidade adsorviva das argilas branqueadoras foi de aproximadamente 0,146 gramas de GL por grama de adsorvente.

3.1.5.3 Outros modos de purificação de biodiesel

Além da lavagem aquosa e da adsorção, outros modos de purificação de biodiesel vêm sendo investigados, como extração líquido-líquido e separação por membranas.

Hayyan *et al.* (2010) reduziram o GL de biodiesel metílico proveniente de óleo de palma aos níveis permitidos pelas normas americanas e européias (0,02% em massa, como nas normas brasileiras) por extração líquido-líquido em batelada, utilizando um sal de amônio quaternário (cloreto de colina) como solvente.

Wang *et al.* (2009) realizaram a purificação de biodiesel metílico de óleo de palma utilizando membranas cerâmicas com tamanhos de poro de 0,6, 0,2 e 0,1 μm (Pall Membrane Co., USA). A membrana com poros de 0,1 μm mostrou-se mais apropriada para este processo, devido à boa qualidade do permeado. O teor de glicerol livre, potássio, sódio, cálcio e magnésio no permeado foram reduzidos a 0,0108%, 1,40 mg/kg, 1,78 mg/kg, 0,81 mg/kg e 0,20 mg/kg, respectivamente, estando todos estes valores em acórdância com a legislação americana para biodiesel (ASTM, 2010). O metanol mostrou-se um bom solvente para realizar a limpeza da membrana após a microfiltração.

Gomes *et al.* (2011) investigaram a eficiência da microfiltração com membranas cerâmicas tubulares ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) com tamanhos de poro de 0,2, 0,4, e 0,8 μm na remoção de glicerol livre de biodiesel. O melhor desempenho foi obtido com a membrana de 0,2 μm , com 2,0 bar de pressão transmembrana (diferença de pressão entre o lado da alimentação e o lado do permeado da membrana), que atingiu 99,6% de retenção de glicerol.

Saleh *et al.* (2011) utilizaram tecnologia de separação por membranas (membrana modificada de poliacrilonitrila) para remover GL de biodiesel. Os resultados mostraram que, com esta técnica, é possível satisfazer às especificações européias e americanas para GL.

Atadashi *et al.* (2011), em revisão crítica sobre métodos de separação e purificação de biodiesel, afirmam que a tecnologia de membranas deve ser explorada e aproveitada para superar as dificuldades normalmente encontradas na separação e purificação de biodiesel.

3.1.6 Tecnologia supercrítica aplicada à produção do biodiesel

A produção de biodiesel tradicional, por transesterificação com catálise homogênea, é um processo complexo que além de trazer inconvenientes ambientais provenientes do descarte dos catalisadores utilizados, é muito influenciada por variáveis como a presença de umidade e teor de ácidos graxos livres (KUSDIANA e SAKA, 2004), exigindo, muitas vezes, tratamentos químicos prévios e produzindo glicerina não pura (KIWJAROUN *et al.*, 2009).

Estudos intensivos vêm sendo realizados para desenvolver modos de produção do biodiesel mais eficientes. Entre as várias novas tecnologias, tanto a aplicação de catalisadores heterogêneos quanto a produção não-catalítica com fluidos supercríticos são reconhecidas como aquelas que podem ser transformadas em práticas comuns num futuro próximo (LEE e SAKA, 2010).

A produção não-catalítica do biodiesel via processo supercrítico apresenta um alto rendimento devido ao processo simultâneo de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos (DEMIRBAS, 2005). Em comparação com as reações químicas que utilizam catalisadores, o método supercrítico oferece três vantagens principais. Primeiro, é ambientalmente amigável. Não é necessário catalisador na reação, o que torna o processo muito mais simples, uma vez que a etapa de separação do catalisador dos produtos saponificados e dos ésteres torna-se desnecessária. Em segundo lugar, a reação supercrítica é realizada em tempos muito mais curtos do que a transesterificação catalítica tradicional, e a taxa de conversão é muito alta. A reação de transesterificação catalítica requer várias horas para atingir o equilíbrio da reação, mas o método supercrítico leva apenas 2-4 min (SAKA e KUSDIANA, 2001). Em terceiro lugar, o teor de acidez e o teor de água não influenciam a reação no método supercrítico (KUSDIANA e SAKA, 2004). Isso permite utilizar uma grande variedade de matérias-primas. Por exemplo, o óleo de fritura, cuja composição é complexa, com teor de acidez e de água elevados, pode ser facilmente transformado em biodiesel com metanol ou etanol supercrítico.

A produção no estado supercrítico consiste no aumento da pressão e da temperatura até que os reagentes atinjam o estado de agregação física, denominado “supercrítico”. Nestas condições, a distinção entre as fases líquida e gasosa desaparece, o fluido não pode ser liquefeito através do aumento de pressão e o gás não pode ser

formado com o aumento da temperatura. A temperatura crítica é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento de pressão. Já a pressão crítica é a pressão mais alta na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura.

As principais desvantagens da produção de biodiesel por processo supercrítico são o alto custo dos equipamentos utilizados e a demanda energética devido à alta temperatura e à alta pressão necessárias (BALAT e BALAT, 2008). Porém estas podem ser compensadas pelo alto rendimento do processo, alto grau de pureza do glicerol co-produzido e possibilidade de utilização de matérias-primas de baixa qualidade, como óleos residuais de frituras.

Fluidos supercríticos também podem ser aplicados a processos de regeneração de adsorventes e catalisadores. Carneiro *et al.* (2004) estudaram a dessorção de tolueno previamente adsorvido em carvão ativado usando CO₂ supercrítico. Cavalcante *et al.* (2005) realizaram um estudo comparativo sobre a dessorção de acetato de etila em argilas modificadas usando CO₂ em estado líquido, gasoso e supercrítico, sendo que o melhor desempenho foi obtido com o uso de condições supercríticas.

Estudos sobre a regeneração de adsorventes utilizados na purificação de biodiesel usando fluidos supercríticos não foram encontrados na literatura.

3.2 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação e, assim como outros tais processos, implica em duas fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente. As moléculas adsorvidas são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Segundo Coulson e Richardson (1982), essas forças podem ser:

- Físicas (fisissorção): conhecidas por forças de Van der Waals. Essas forças são relativamente fracas, sendo que a adsorção física é geralmente mais fácil de reverter do que a quimissorção. A adsorção física pode comparar-se à condensação; o calor liberado, quando ela ocorre, é pouco maior que o calor latente de condensação (40-80 kJ/mol). Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que

se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível.

- Químicas (quimissorção): conduzem a ligações eletrostáticas ou que envolvem o compartilhamento de elétrons. O calor da quimissorção é mais comparável ao de uma reação química, cerca de 170 kJ/mol, e a velocidade de quimissorção aumenta rapidamente com a temperatura. Em quimissorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas por quimissorção. A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção.

A tecnologia de adsorção exige conhecimento tanto dos processos cinéticos quanto de equilíbrio. O tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é o primeiro passo para a investigação do comportamento deste, sendo verificado pelo estudo da cinética. O comportamento do sistema em equilíbrio pode ser investigado através das isotermas de adsorção.

A dessorção é o fenômeno pelo qual uma substância é liberada a partir ou através de uma superfície. É o processo oposto à adsorção.

3.2.1 Adsorventes

De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna e resistência mecânica, entre outros.

A escolha adequada dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção. Materiais comerciais são produzidos usualmente como *pellets*, grânulos, esferas e, ocasionalmente, o material é utilizado sob a forma de pó (PERUCH, 2001).

Nas seções 3.2.1.1 a 3.1.1.3 são apresentadas as características principais de argilas bentonitas e diatomitas, que são os adsorventes alternativos utilizados nesse estudo de purificação de biodiesel.

3.2.1.1 Argila bentonita

Segundo Gomes (1986), o termo argila designa rocha constituída essencialmente por minerais argilosos (ou argilominerais), podendo conter outros minerais, os minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas e, caracterizada fisicamente por:

- a) Possuir conteúdo elevado de partículas com diâmetro menor ou igual a $2\mu\text{m}$;
- b) Quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica;
- c) Após secagem, torna-se consistente e rígida, e após a queima a temperatura elevada, se superior a 1000°C , adquire grande dureza.

Minerais argilosos ou argilominerais são os minerais constituintes e característicos das argilas, geralmente cristalinos, que quimicamente são silicatos hidratados podendo conter cátions, tais como: Al, Mg, K, Ca, K e outros e que estruturalmente se apresentam em camadas e folhas ou ainda, mais raramente, em cadeias ou fitas. Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos minerais argilosos. Estes minerais que são criados, destruídos e criados de novo ao longo do ciclo das rochas, possuem diâmetro menor ou igual a $2\mu\text{m}$. Só com a aplicação de técnicas tais como difração de raios X e difração de elétrons foi possível determinar o estado cristalino dos minerais argilosos. Nas argilas, os minerais argilosos estão misturados em várias proporções com os minerais não argilosos, tais como: quartzo, feldspato, mica, calcita, hematita, etc. Os minerais não argilosos estão praticamente ausentes na fração granulométrica menor ou igual a $2\mu\text{m}$. Desta forma, uma separação granulométrica nas duas frações, acima e abaixo de $2\mu\text{m}$, é a melhor maneira para separar qualitativamente e, em certos casos, quantitativamente, os minerais argilosos dos não argilosos (GOMES, 1986).

Devido à argila ser um material extremamente complexo e de mineralogia mista, torna-se difícil sua identificação e classificação precisa, propiciando uma farta difusão de terminologia (MOTTA *et al.*, 2004). Neste trabalho, será empregada a classificação industrial ou tecnológica, que leva em consideração as características e propriedades específicas da argilas e as suas aplicações industriais, separando as

argilas nos seguintes grupos: bentonita, caulim, *ball clay*, *fire clay*, terra *fuller* e argila comum (GOMES, 1986).

Bentonita é a argila residual proveniente da alteração de cinzas ou tufos vulcânicos, de granulometria muitíssimo fina, que geralmente aumenta de volume em meio aquoso, apresentando baixa refratariedade e cores variadas (branco, verde, azul, rosa ou creme). A bentonita é constituída essencialmente por montmorilonita ou por outras espécies minerais do grupo da montmorilonita, além de outros minerais adicionais. O grupo da montmorilonita também é conhecido por grupo das esmectitas, palavra que evidencia a estrutura esmética ou lamelar. Na Figura 3.3 é apresentado um esquema do modelo estrutural correspondente a este grupo (GOMES, 1986).

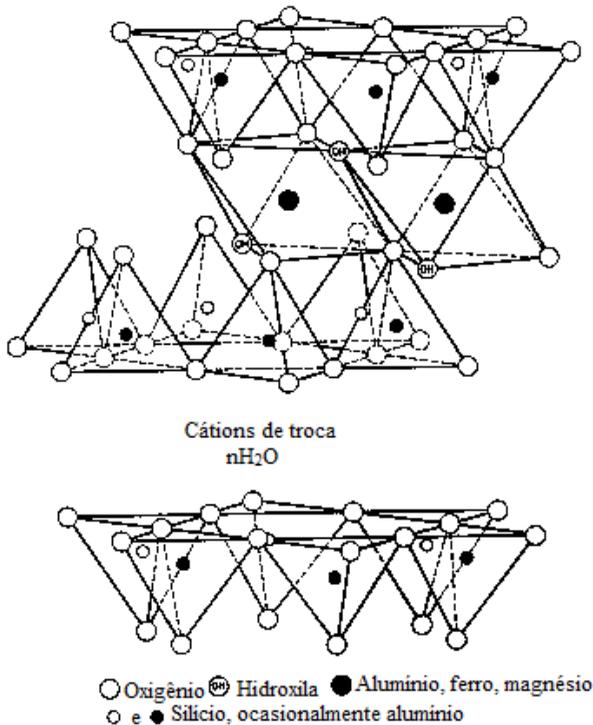


Figura 3.3: Modelo estrutural da montmorilonita (GOMES, 1986).

A estrutura das esmectitas é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica em torno de uma folha octaédrica central. Entra as

camadas estruturais existem moléculas de água coordenando cátions trocáveis que podem dar lugar a certas moléculas orgânicas. A ligação entre camadas ocorre por forças de Van der Waals. As esmectitas em geral têm propriedades de absorção e adsorção que as tornam valiosas para certos usos industriais (GOMES, 1986).

Além da bentonita que incha (*swelling bentonite*), existe a bentonita que não incha (*non swelling bentonite*). Além de montmorilonita ou outras espécies do grupo, a bentonita que não incha costuma apresentar interestratificados ilita-montmorilonita. A bentonita que incha apresenta como cátion de troca o sódio e, quando imersa em água, revela grande tixotropia, podendo aumentar seu volume em até 20 vezes. A bentonita sódica tem muitas aplicações industriais: cerâmica, metalurgia, indústrias química, do petróleo e farmacêutica. A bentonita que não incha difere da expansiva mais nos cátions de troca (predominantemente Ca e Mg) do que na composição mineralógica e ainda por não apresentar tixotropia. Embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de bentonita, existe um que é específico do tipo que não incha e que parece ser consequência dos cátions trocáveis serem Ca ou Mg. Por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, como ácido sulfúrico, a temperatura de 90-100° C, a bentonita que não incha produz argilas ativas que são utilizadas na descoloração ou branqueamento de óleos minerais, vegetais ou animais. A bentonita sódica não responde satisfatoriamente a este tratamento, decompondo-se totalmente (GOMES, 1986).

As características das argilas lhes permitem adsorver facilmente cátions inorgânicos. Porém, estudos realizados por Theng (1974) e Raussell-Colom e Serratosa (1987) indicam que muitos compostos orgânicos polares (como álcoois, aminas e cetonas) são adsorvidos na superfície externa, no espaço interlamelar e, provavelmente, nas bordas das partículas de argila por atração eletrostática (como as forças intermoleculares) e reações de troca iônica.

As forças intermoleculares (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio) são forças de atração que ocorrem entre as moléculas, mantendo-as unidas. Essas forças surgem de uma atração eletrostática entre nuvens de elétrons e núcleos atômicos e não são tão fortes quanto as forças intramoleculares (ligação iônica e covalente).

3.2.1.2 Diatomita

A diatomita é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura (BREESE, 1994). É um material leve, de baixa massa específica aparente, altamente poroso (contendo até 90% de poros), que apresenta colorações que variam do branco ao cinza escuro.

A diatomita é constituída principalmente por sílica opalina (sílica amorfa hidratada, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e impurezas tais como argilominerais, matéria orgânica, óxidos, areia quartzosa e carbonatos de cálcio e de magnésio (MEISINGER, 1981).

O processo de fabricação da diatomita a partir de terras diatomáceas pode produzir sílica cristalina (cristobalita e tridimita) quando a sílica amorfa é aquecida, (NIOSH, 1974), devido à falta de controle na operação de calcinação (BON, 2006).

Existe uma terminologia para diatomita com grande quantidade de impurezas. Por exemplo, se contém muita argila é denominada de terra diatomácea; se está associada a calcário é denominada de marga diatomácea (BREESE, 1994).

Algumas propriedades físicas que agregam valor comercial à diatomita são: baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial, essenciais para o mercado de filtração (BREESE, 1994).

Outras propriedades também importantes são a alta abrasividade, alta capacidade de absorção, propriedade isolante e alvura, necessárias em diversas aplicações industriais (FRANÇA *et al.*, 2005).

Tais características permitem a utilização da diatomita em diferentes segmentos industriais. O seu uso industrial no mundo é assim distribuído: 60% como auxiliar de filtração, 30% como carga funcional e o restante como absorvente, abrasivo e isolante. Como auxiliar de filtração, os principais usos são na purificação de água, clarificação de óleos, ceras, bebidas (cerveja, vinho, licor, suco de frutas), refino de açúcar, filtração de produtos farmacêuticos e diferentes produtos químicos (HARBEN e KUZVART, 1996).

A diatomita possui propriedades adsorptivas provenientes do seu alto teor de sílica amorfa. Do ponto de vista estrutural, os átomos de silício estão com número de coordenação 4 com o oxigênio, resultando em um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, as unidades SiO_4 (SANTOS, 1989). Na sílica cristalina essas unidades se repetem de modo ordenado e regular,

enquanto que uma orientação totalmente aleatória resulta nas variedades amorfas do material.

Na estrutura da sílica, os átomos de silício internos tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio, formando grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Os átomos de silício mais externos, na superfície, completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, formando os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Os silanóis podem existir na superfície nas formas: livre (ou isolado), geminal e vicinal (ou ligado), sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de pontes de hidrogênio (ILER, 1979). Também existem grupos siloxano superficiais e grupos silanóis internos (ZHURAVLEV, 2000).

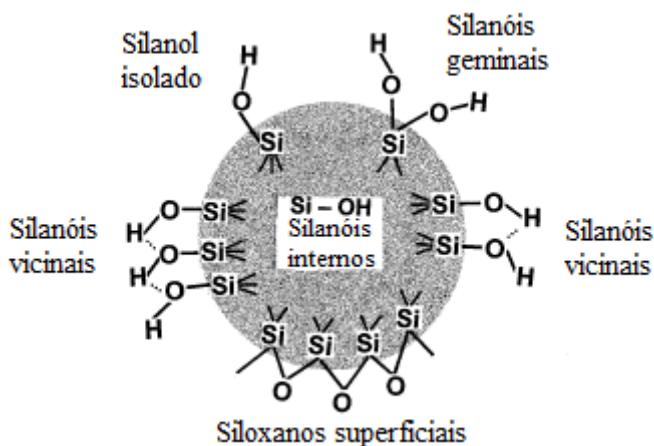


Figura 3.4: Tipos de grupos silanol e siloxano presentes na sílica amorfa (ZHURAVLEV, 2000).

Os grupos silanóis são responsáveis pelo caráter polar da sílica. As propriedades de superfície da sílica amorfa, em muitos casos, dependem da presença de grupos silanóis. A remoção dos grupos hidroxila da superfície conduz a uma diminuição na adsorção e a superfície adquire propriedades mais hidrofóbicas (ILER, 1979).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, procedimentos experimentais, métodos analíticos e o tratamento dos dados obtidos nos ensaios de purificação de biodiesel, em batelada e em fluxo contínuo.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Biodiesel

4.1.1.1 Biodiesel etílico

Nos experimentos de sorção em batelada e em parte dos experimentos de sorção em fluxo contínuo foi utilizado biodiesel etílico proveniente de óleo residual de frituras produzido no Laboratório de Controle de Processos (LCP, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC), como parte do trabalho de investigação do doutorando Rafael Dias (DIAS, 2009).

O biodiesel foi obtido através de reação de transesterificação com etanol em duas etapas: catálise básica homogênea com NaOH, seguida de catálise ácida homogênea com ácido sulfúrico, realizadas em aquecimento por microondas. Cada etapa teve temperatura de refluxo do etanol de 80° C e tempo de reação de 15 min. Após a reação, o etanol foi evaporado, o catalisador foi neutralizado e o biodiesel foi depositado em um funil de separação para realizar a decantação dos sais e da maior parte da glicerina formada.

As propriedades do biodiesel etílico obtido foram determinadas pela Fundação CEMITEC (Navarra, Espanha), conforme a norma europeia EN 14214 (CEN, 2010). As propriedades do biodiesel são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades do biodiesel etílico produzido no LCP (UFSC).

Propriedade	Método	Resultado	Especificação EN 14214
Teor de éster (% massa)	EN 14103:2003	93,0 ± 0,85	96,5
Teor de água (mg/kg)	EN ISO 12937:2003	1123 ± 3	500
Monoglicerídeos (% massa)	EN 14105:2003	0,72 ± 0,07	0,8
Diglicerídeos (% massa)	EN 14105:2003	0,31 ± 0,03	0,2
Triglicerídeos (% massa)	EN 14105:2003	6,32 ± 0,6	0,2
Glicerol livre (% massa)	EN 14105:2003	0,27 ± 0,009	0,02
Glicerol total (% massa)	EN 14105:2003	1,15 ± 0,06	0,25
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	EN ISO 3104:2003	5,3 ± 0,02	5,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	EN 14104:2003	2,81 ± 0,05	0,5
Densidade a 15°C (kg/m ³)	EN ISO 3675:2003	877 ± 8	900

4.1.1.2 Biodiesel metílico

Durante o período de mobilidade de Doutorado realizado na *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC, Barcelona, Espanha), ensaios adicionais de sorção em fluxo contínuo e o estudo de regeneração da resina Purolite[®] PD206 utilizando fluidos supercríticos foram realizados utilizando biodiesel metílico não-purificado fornecido pela empresa Stocks del Vallés S.A. (Montornés del Vallés - Espanha).

O biodiesel metílico fornecido foi produzido a partir de óleos residuais. Não foram fornecidas informações adicionais sobre o processo de produção.

As propriedades do biodiesel, apresentadas na Tabela 4.2, foram determinadas pela Fundação CEMITEC (Navarra, Espanha), segundo a norma europeia EN 14214 (CEN, 2010).

Pode-se observar que o biodiesel não-purificado fornecido não cumpre vários dos requisitos estabelecidos pela norma, estando assim adequado para estudo de purificação final.

Tabela 4.2: Propriedades do biodiesel metílico fornecido por Stocks del Vallés S.A.

Propriedade	Método	Resultado	Especificação EN 14214
Teor de éster (% massa)	UNE EN 14103:2003	91,0 ± 0,8	96,5
Teor de água (mg/kg)	UNE EN 12637:2001	6747 ± 6	500
Monoglicérides (% massa)	UNE EN 14105:2003	0,47 ± 0,04	0,8
Diglicérides (% massa)	UNE EN 14105:2003	0,21 ± 0,02	0,2
Triglicérides (% massa)	UNE EN 14105:2003	0,85 ± 0,08	0,2
Glicerol livre (% massa)	UNE EN 14105:2003	0,12 ± 0,005	0,02
Glicerol total (% massa)	UNE EN 14105:2003	0,36 ± 0,03	0,25
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	EN ISO 3104:2003	4,8 ± 0,02	5,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	EN 14104:2003	0,35 ± 0,03	0,5
Densidade a 15°C (kg/m ³)	EN ISO 3675:2003	871 ± 9	900

4.1.2 Adsorventes alternativos

Três adsorventes alternativos foram estudados quanto à eficiência para a purificação do biodiesel: argila bentonita e dois tipos de diatomita, denominadas no estudo de diatomita A e diatomita B.



Figura 4.1: Adsorventes alternativos – (a) argila bentonita, (b) diatomita A, (c) diatomita B.

4.1.2.1 Argila bentonita

A argila bentonita natural estudada na purificação do biodiesel foi fornecida por Süd Chemie Ltda, designada por argila Tonsil Terrana[®] 580 FF, custando R\$ 1,25 por kg.

A caracterização da argila bentonita é apresentada na seção 5.1.1 (p. 91).

4.1.2.2 Diatomita A

A diatomita designada neste estudo como diatomita A é produzida por Diatom Mineração Ltda, identificada por M-4D, com custo de R\$ 2,50 por kg. A caracterização da diatomita A é apresentada na seção 5.1.2 (p. 97).

4.1.2.3 Diatomita B

A diatomita designada como diatomita B neste estudo foi fornecida pela Empresa Rio Deserto Ltda, identificada como RSO 380. A caracterização da diatomita B é apresentada na seção 5.1.3 (p. 101).

4.1.3 Resina comercial

Como padrão de comparação para os adsorventes alternativos, foi utilizada a resina de troca iônica Purolite[®] PD206, produzida por Purolite Corporation, com custo de US\$ 15 acrescidos de 5% de IPI, por kg.



Figura 4.2: Resina Purolite[®] PD206.

Trata-se de uma resina catiônica especialmente formulada para remover glicerol livre, resíduos de catalisador, sabão, sais e traços de água e metanol do biodiesel (Purolite, 2008a, 2008b). Na Tabela 4.3 são apresentadas as características típicas dessa resina.

Tabela 4.3: Características típicas da resina Purolite[®] PD206 (Purolite, 2008b, 2011)

Propriedades	Especificações
Estrutura polimérica	Poliestireno em ligações cruzadas com divinilbenzeno
Concentração de ácido poliestireno sulfônico (%)	35-65
Aparência	Contas esféricas rígidas
Grupo funcional	Ácido sulfônico (R-SO ₃ H)
Forma iônica de troca	H ⁺
Massa específica real, ρ_{real} (kg/m ³)	1.200
Massa específica aparente, ρ_{ap} (kg/m ³) ^a	800±40
Porosidade, ϵ_p ^b	0,33
Umidade	< 3%
Temperatura limite para utilização (°C)	150
Diâmetro médio de partícula (μm)	600
Área superficial – método BET (m ² /g) ^c	39,3

a: Determinada por porosimetria por injeção de mercúrio no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT, UFSC).

b: A porosidade (ϵ_p) é calculada pela equação (4.1) (p.39).

c: Determinada na Central de Análises do Dep. de Eng. Química e Eng. de Alimentos da UFSC.

Ácidos sulfônicos são compostos orgânicos derivados do ácido sulfúrico (H₂SO₄) pela substituição da hidroxila por um radical (R-SO₃H). Para a nomenclatura destes compostos, usa-se o prefixo ácido seguido do nome do radical correspondente e por fim a palavra sulfônico. Assim, ácido poliestireno sulfônico (Figura 4.3) é um ácido polimérico, formado pela ligação de um radical poliestirênico com o ácido sulfônico.

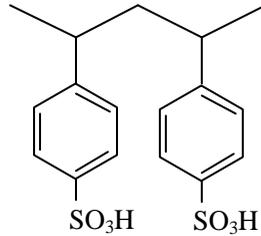


Figura 4.3: Estrutura do ácido poliestireno sulfônico.

Resinas de troca iônica são materiais sintéticos com uma matriz inerte e grupos funcionais ionizáveis. Usualmente, a matriz é poliestireno em ligação cruzada (*cross-linked*) com divinilbenzeno (BARBARO e LIGUO, 2009). No caso da PD206, o grupo funcional é o ácido sulfônico (R-SO₃H).

As resinas de ácido poliestireno sulfônico são atraentes porque, em comparação com a maioria dos sólidos ácidos, apresentam altas concentrações de sítios ácidos, cuja natureza tende a ser altamente uniforme. As desvantagens são a baixa estabilidade térmica (que geralmente restringe o uso a temperaturas até 150° C) e a força ácida relativamente baixa (SIRIL *et al.*, 2008).

Outros materiais específicos para a purificação de biodiesel também foram avaliados em testes preliminares (Trisyl, produzido por Grace Davison; Amberlite BD10 Dry, produzido por Rohm & Hass; Biosil, produzido por Süd-Chemie), mas como a resina PD206 apresentou o melhor desempenho, somente esta foi utilizada como padrão.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO DO BODIESEL ETÍLICO EM BATELADA

4.2.1 Sistema experimental para sorção em batelada

Na Figura 4.4 é apresentado o sistema experimental utilizado nos ensaios de adsorção e dessorção em batelada, constituído por chapa de agitação magnética e béquer.



Figura 4.4: Sistema experimental para sorção em batelada

4.2.2 Cinéticas de adsorção em batelada

A estimativa do tempo necessário para que as concentrações de glicerol livre (GL) e glicerol total (GT) nos adsorventes atingisse o equilíbrio em relação ao sobrenadante foi realizada por intermédio de cinéticas de adsorção. O comportamento dos dados cinéticos de GL foi analisado com a aplicação de um modelo baseado na transferência de massa externa e difusão no poro, apresentado na seção 4.2.2.2 (p. 74).

4.2.2.1 Procedimentos

Os experimentos em batelada foram conduzidos à temperatura ambiente (aproximadamente 27°C).

Em béqueres de 100 mL foram adicionadas massas de 2,0 g de adsorvente e 40 mL de biodiesel etílico. Cada sistema foi submetido à agitação em agitador magnético e, após tempos pré-determinados (1, 5, 10, 30, 60, 120 ou 180 minutos), a agitação foi interrompida e o líquido sobrenadante foi filtrado a vácuo em funil de Büchner e papel filtro simples, para remoção do adsorvente.

Os teores de GL foram determinados para todos os pontos experimentais; o teor de GT, para as amostras submetidas à adsorção por

30, 60 e 120 minutos.

As análises de GL e GT foram realizadas por titulação iodométrica, conforme descrito na seção 4.6.1.1 (p. 85).

4.2.2.2 Modelo de transferência de massa no filme e no poro

Para descrever o comportamento dos dados obtidos dos ensaios cinéticos foi utilizado um modelo baseado na transferência de massa externa e difusão no poro, através do qual os coeficientes de difusão e transferência de massa externa para os sistemas considerados (adsorção em batelada com agitação, partículas sólidas com pequenos poros) puderam ser avaliados.

As seguintes hipóteses são assumidas:

- A transferência de massa do soluto desde a solução até o interior dos poros da partícula adsorvente é governada pelo modelo de camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, K_{conv} ;
- As partículas de adsorvente são rígidas, homogêneas, esféricas e com porosidade e tamanho uniforme;
- O coeficiente de difusão intraparticular, D_{ef} , é suposto constante;
- A fase líquida externa à partícula é uma mistura ideal, de forma a se poder utilizar uma concentração global representativa da mesma;
- A relação de distribuição do soluto é modelada por Freundlich ou Langmuir, sendo escolhida a que melhor se ajustar aos dados experimentais;
- A concentração do meio varia em função do tempo, sendo o potencial de transferência de massa na superfície da partícula um valor instantâneo.

A Equação (4.1) representa o balanço diferencial de massa de soluto para uma partícula de adsorvente, considerada esférica, incluindo a parcela representativa da adsorção sobre a fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \varepsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.1)$$

Condição inicial: partícula isenta de soluto no tempo $t = 0$.

$$t = 0, C_i = 0 \text{ e } q_i = 0 \quad (4.1a)$$

Condições de contorno: Simetria no centro da partícula:

$$\text{Se } r = 0, \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \forall t \quad (4.1b)$$

Continuidade do fluxo de massa na superfície externa:

$$\text{Se } r = R, \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{K_{\text{conv}}}{D_{\text{ef}}} (C^\infty(t) - C_i), \forall t \quad (4.1c)$$

onde ε_p é a porosidade da partícula, D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo (cm^2/min), q_i é a concentração de soluto na fase sólida (mg/g), C_i é a concentração de soluto na fase líquida no interior dos poros da partícula (mg/mL), t é o tempo (min), K_{conv} é o coeficiente convectivo de transferência de massa (cm/min), R é o raio da partícula esférica (cm), ρ_d é a massa específica da partícula (g/cm), r é a coordenada radial (cm) e $C^\infty(t)$ é a concentração “bulk” na fase líquida externa à partícula (mg/mL).

O Biot de massa relativo ao processo, o qual estabelece a razão entre a resistência à transferência de massa localizada na região interna e a resistência à transferência de massa na região externa à partícula, é definido por:

$$\text{Bi} = \frac{K_{\text{conv}} R}{D_{\text{ef}}} \quad (4.2)$$

As condições e equações apresentadas para o modelo foram resolvidas pelo método de volumes finitos, levando-se em conta, durante os cálculos computacionais, os critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento do balanço de massa. A implementação computacional foi realizada por Quadri (2005).

4.2.3 Isotermas de adsorção em batelada

A capacidade adsortiva dos materiais selecionados foi estudada com o intuito de determinar a massa ideal de cada adsorvente a ser utilizada para obter máximo desempenho na purificação do biodiesel etílico.

4.2.3.1 Procedimentos

Em béqueres de 100 mL foram adicionados 40 mL de biodiesel etílico a diferentes massas de adsorvente, cujos valores foram 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 gramas. Esse sistema foi submetido à agitação em agitador magnético, à temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$). Após os sistemas atingirem o equilíbrio (120 minutos), a agitação foi interrompida e o líquido sobrenadante foi submetido à filtração a vácuo, em funil de Büchner e papel filtro simples, para remoção dos adsorventes.

Os teores de GL foram determinados para todos os pontos experimentais e ajustados segundo as isotermas de Langmuir e de Freundlich, apresentadas na seção seguinte. O teor de GT e o IA foram determinados para as amostras provenientes dos ensaios realizados com 0,5, 2 e 3 g de adsorvente.

As análises de GL e GT e IA foram realizadas conforme descrito nas seções 4.6.1.1 e 4.6.1.3 (p. 85 e 86, respectivamente).

4.2.3.2 Modelos para descrição das isotermas

4.2.3.2.1 *Isoterma de Langmuir*

A clássica isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada, sendo muito utilizada pela sua simplicidade e por servir como ponto de partida para muitas formulações de expressões cinéticas. Sua formulação é baseada nas hipóteses de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio é definido e pode ser ocupado por apenas uma molécula (LANGMUIR, 1916).

A expressão da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação (4.3):

$$Q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e}, \quad (4.3)$$

onde Q_e (mg/g) é a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorbente no equilíbrio, q_0 (mg/g) representa a máxima capacidade de adsorção da monocamada, b (mL/mg) é o parâmetro de afinidade e, C_e (mg/mL), a concentração na fase líquida no equilíbrio.

A Equação (4.3) pode ser rearranjada, obtendo-se assim a seguinte forma linearizada:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0}, \quad (4.4)$$

onde podemos obter facilmente os parâmetros de Langmuir q_0 e b pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

Para prever as características essenciais da isoterma de Langmuir podemos utilizar o fator de separação adimensional RL, também chamado de parâmetro de equilíbrio (HALL *et al*, 1966), apresentado na Equação (4.5). O valor de RL indica o tipo de isoterma de adsorção obtido, conforme apresentado na Tabela 4.4 (HALL *et al*, 1966).

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.5)$$

Tabela 4.4: Tipo de isoterma de acordo com o valor do fator de separação RL.

RL	Tipo de isoterma
$RL > 1$	Equilíbrio desfavorável
$RL = 1$	Caso linear
$0 < RL < 1$	Equilíbrio favorável
$RL = 0$	Caso irreversível

4.2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo também muito utilizado na descrição das isotermas é o modelo empírico de Freundlich, apresentado na Equação (4.6). É a mais antiga equação conhecida para descrever processos de sorção (FREUNDLICH, 1906).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F}, \quad (4.6)$$

onde K_F é a constante de Freundlich (mL/g) relacionada à energia de ligação e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade. O parâmetro n_F é uma medida do desvio da linearidade da adsorção, conforme apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Tipo de isoterma de acordo com o valor do parâmetro n_F (CRINI *et al.*, 2007).

Valor de n_F	Tipo de isoterma
$n_F = 1$	Adsorção linear
$n_F < 1$	Adsorção química
$n_F > 1$	Adsorção física e favorável

A Equação (4.6) pode ser linearizada, de maneira que os parâmetros de Freundlich possam ser determinados pelos coeficientes angular e linear:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (4.7)$$

A isoterma de Freundlich considera adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas. Sua aplicação também sugere que a energia de sorção decresce exponencialmente com a ocupação dos sítios ativos do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; CRINI *et al.*, 2007). A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry em concentrações próximas de zero (FRITZ e SCHLUNDER, 1981).

4.2.4 Lavagem aquosa dos ésteres

Foram testadas lavagens com água destilada nas temperaturas ambiente (27°C) e 50°C, mantendo uma razão água/biodiesel etílico de 0,5:1 (20 mL de água e 40 mL de biodiesel).

O sistema foi submetido à agitação magnética e a temperatura foi mantida constante com a utilização de um banho termostático. Os tempos de lavagem foram de 10 e 60 minutos, após o qual o biodiesel foi separado por decantação por 120 minutos, necessitando ainda ser

centrifugado por 15 minutos a 10000 rpm, à temperatura de 20°C, para que a água fosse adequadamente removida.

As determinações de GL e GT e IA foram realizadas conforme descrito nas seções 4.6.1.1 e 4.6.1.3 (p. 85 e 86, respectivamente).

4.2.5 Dessorção em batelada

Os experimentos de dessorção em batelada foram realizados com o objetivo de selecionar um solvente para a regeneração dos adsorventes, metanol ou etanol.

Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (aproximadamente 27°C).

Em béqueres de 100 mL foram adicionadas massas de 1,0 g de adsorvente saturado e 40 mL de solvente (metanol ou etanol). Cada sistema foi tampado com plástico parafinado (*parafilm*) e submetido à agitação em agitador magnético e, após tempos pré-determinados (1, 5, 10, 30, 60, 120 ou 180 minutos), a agitação foi interrompida e esperou-se o adsorvente decantar por uma hora. Após isso, uma amostra do líquido sobrenadante foi centrifugada para completa remoção do adsorvente.

Os teores de GL foram determinados conforme descrito na seção 4.6.1.1 (p. 85).

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Como os adsorventes alternativos estudados apresentam-se sob a forma de pós de granulometria muito baixa, sua utilização em processos contínuos torna-se inviável devido a problemas de fluxo.

Uma maneira de contornar esse problema é peletizá-los, fixando os adsorventes na superfície de um polímero (LOPES *et al.*, 2006). O Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) foi selecionado para esse fim por ter baixa temperatura de amolecimento e por ser resistente ao biodiesel (LOPES, 2006).

O EVA utilizado foi fornecido por Politenio Ind. Com. S.A., hoje administrada por Braskem S.A., sendo designado por HM150 e constituído por partículas de aproximadamente 3 mm de diâmetro e teor médio de acetato de vinila de 20%.

Em placas de Petri foram adicionadas camadas sucessivas e alternadas de adsorvente (bentonita ou diatomita A) e partículas de EVA

até completo preenchimento. As placas foram mantidas sob aquecimento em estufa nas temperaturas de 110, 125 e 140°C, por períodos de tempo entre 60 e 120 minutos. Em seguida, o conteúdo das placas foi peneirado para separar os *pellets* das partículas de adsorvente não fixadas.

4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO

4.4.1 Sistema experimental para sorção em fluxo contínuo

Na Figura 4.15 é apresentado o sistema experimental utilizado nos ensaios de adsorção e dessorção em fluxo contínuo usando biodiesel etílico, constituído por bomba peristáltica, coluna de adsorção (8 cm de altura e 1,7 cm de diâmetro interno) e coletor automático de frações.



Figura 4.5: Sistema experimental para sorção em fluxo contínuo usando biodiesel etílico

Durante o período de mobilidade de Doutorado realizado na *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC, Barcelona, Espanha), utilizou-se biodiesel metílico e os experimentos foram realizados em sistema composto por coluna de aço inoxidável (2,3 cm de diâmetro interno e 6,0 cm de altura) e bomba peristáltica.

4.4.2 Adsorção em fluxo contínuo

Em cada ensaio, preencheu-se a coluna de forma que aproximadamente 1,0g de adsorvente estivesse presente (desconsiderando a massa do EVA). Foram utilizadas esferas de vidro para completar o volume da coluna, quando necessário. Em todos os ensaios, o fundo e o topo da coluna foram forrados com uma camada de Bidin[®] (aproximadamente 1,5 mm de espessura), de maneira a proporcionar maior imobilidade ao leito. Após a montagem do leito, o biodiesel foi então alimentado à coluna.

Os experimentos com biodiesel etílico foram realizados em diferentes vazões (1, 2 e 3 mL/min), enquanto que os experimentos com biodiesel metílico foram realizados apenas na vazão de 3 mL/min, todos à temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$). Amostras foram coletadas a cada 15 minutos e os teores de GL foram determinados por cromatografia gasosa, conforme descrito na seção 4.6.1.2 (p. 86).

4.4.3 Dessorção em fluxo contínuo

Após cada experimento de adsorção em fluxo contínuo procedeu-se a dessorção, apenas trocando o líquido de alimentação (biodiesel) por etanol absoluto, solvente de regeneração previamente selecionado. As condições experimentais dos ensaios de dessorção foram as mesmas da adsorção: vazões de 1, 2 e 3 mL/min nos ensaios com biodiesel etílico, vazão de 3 mL/min nos ensaios com biodiesel metílico e temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$), com coleta de amostras a cada 5 minutos. Os teores de GL foram determinados por cromatografia gasosa, conforme descrito na seção 4.6.1.2 (p. 86).

4.4.4 Cálculo da massa de GL adsorvida e desorvida

A massa de GL adsorvida nos experimentos em fluxo contínuo foi calculada pela concentração média de soluto presente em cada amostra coletada, conforme a Equação (4.8):

$$m_{\text{GL}} = \sum_{i=1}^p \frac{(C_0 - C_i) + (C_0 - C_{i+1})}{2} (V_{i+1} - V_i), \quad (4.8)$$

onde m_{GL} é a massa de GL adsorvida; C_0 é a concentração inicial de GL do biodiesel; $(C_i + C_{i+1})/2$ é a concentração média de GL da amostra i ;

$(V_{i+1} - V_i)$ é o volume da amostra i e p é o número de amostras coletadas.

Para o cálculo da massa de GL desorvida foi utilizada a Equação (4.9):

$$m_{GL} = \sum_{i=1}^p \frac{(C_i + C_{i+1})}{2} (V_{i+1} - V_i) \quad (4.9)$$

4.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DA RESINA PUROLITE® PD206 UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EM FLUXO CONTÍNUO

Devido às excelentes propriedades de transferência de massa e calor associadas aos fluidos supercríticos, foi realizado um estudo de regeneração em meio supercrítico.

No momento de selecionar um adsorvente para esse estudo, considerou-se a boa resistência à temperatura e a alta resistência mecânica da resina Purolite® PD206, que a tornam adequada para aplicações em condições supercríticas. A bentonita e a diatomita não puderam ser utilizadas porque sob a forma de pó ocasionariam problemas de fluxo e, sob a forma de pellets, o EVA não suportaria a temperatura utilizada no processo.

A saturação da resina foi realizada com biodiesel metílico adicionado de glicerol P.A., em batelada, com agitação mecânica.

4.5.1 Sistema experimental para desorção com fluidos supercríticos em modo contínuo

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam o diagrama e uma fotografia do sistema experimental utilizado nos experimentos de desorção utilizando fluidos supercrítico.

Primeiramente foi realizada a montagem do sistema, que consistiu em estabelecer conexão adequada entre os seus componentes: cilindros de CO₂ (1) e de mistura etanol/CO₂ (2), válvulas on-off (2 e 5), válvulas de retenção (3 e 6), manômetros (7 e 15), bomba dosadora (9), serpentina de resfriamento de gases e banho criostático (8), câmara de extração (12 a 17), recipiente de coleta de amostras, rotâmetro e saída de gases. Após a montagem foram realizados testes de verificação de vazamentos, usando CO₂.

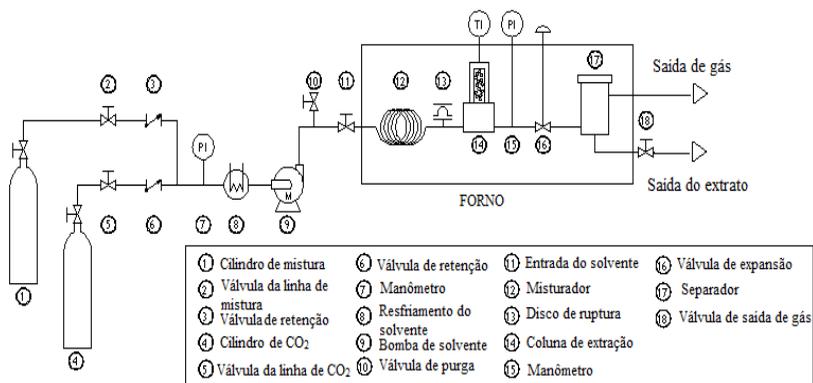


Figura 4.6: Diagrama do sistema experimental utilizado para dessorção supercrítica.



Figura 4.7: Fotografia do sistema experimental utilizado para dessorção supercrítica.

4.5.2 Procedimentos experimentais dos ensaios de dessorção com fluidos supercríticos

Nos experimentos de regeneração da resina o fluido (CO₂ puro ou mistura etanol/CO₂) foi inicialmente resfriado e então bombeado através da coluna de aço inoxidável de 3,2 cm de diâmetro interno e 6 cm de altura preenchida com resina saturada. A pressão do extrator foi controlada por uma válvula de expansão e a temperatura no interior da coluna de extração foi monitorada com um termopar. A vazão mássica de cada ensaio foi determinada usando uma balança conectada a um computador. A massa do cilindro de fluido foi enviada para o computador em intervalos de 1 segundo.

As condições experimentais de temperatura e pressão foram selecionadas com base na determinação das condições críticas teórica pelo método de Chueh- Prausnitz (REID *et al.*, 1987) e no limite superior de temperatura para a aplicação de resina PD206 (150°C).

Os experimentos foram realizados na pressão de 140 bar, nas faixas de temperatura e fluxo de 106 a 134 °C e 6 a 34 g/min, respectivamente. A massa de amostra utilizada em cada experimento foi de 40 g (resina + glicerol + traços de biodiesel). As amostras foram coletadas em 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30 minutos de experimento. Os teores de GL foram determinados por cromatografia gasosa, conforme descrito na seção 4.6.1.2 (p. 86).

4.5.3 Planejamento experimental e otimização das condições do processo

O efeito dos parâmetros de processo na dessorção de glicerol e as condições ótimas para a regeneração da resina com fluidos supercríticos foram estudadas utilizando Planejamento Composto Central (CCD – *Central Composite Design*) e a Metodologia de Superfícies de Resposta (RSM – *Response Surface Methodology*).

O estudo consistiu de duas variáveis independentes (fatores) e cinco níveis ($\alpha = 1,414$). As variáveis estudadas foram temperatura (A) e vazão mássica (B). Onze experimentos foram realizados: quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e três pontos centrais. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores reais e codificados das variáveis.

Tabela 4.6: Parâmetros do Planejamento Composto Central - valores reais e codificados.

Variáveis	Variáveis codificadas	Níveis				
		-1,414	-1	0	+1	+1,414
Temperatura (°C)	X ₁	106	110	120	130	134
Vazão (g/min)	X ₂	6	10	20	30	34

As respostas do processo de dessorção (Y) foram utilizadas para desenvolver um modelo polinomial de segunda ordem que relaciona o tempo de regeneração da resina em função dos fatores (variáveis) e suas interações, como mostrado na equação (4.10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2, \quad (4.10)$$

onde: Y é o tempo de regeneração previsto (resposta); X₁ e X₂ são as variáveis codificadas, β_0 é a intercepto, β_1 e β_2 são os coeficientes lineares, β_{11} e β_{22} são os coeficientes quadráticos e β_{12} é o coeficiente de interação entre as variáveis X₁ e X₂. A qualidade e significância estatística do modelo foram avaliadas pelo valor do coeficiente de correlação (R²) e por análise de variância (ANOVA).

4.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.6.1 Métodos de caracterização do biodiesel e soluções de dessorção

4.6.1.1 Determinação dos teores de glicerol livre (GL) e total (GT) por titulação iodométrica

Os teores de GL e GT nas amostras de biodiesel provenientes dos ensaios em batelada foram determinados pelo método AOCS Ca 56-14, que envolve a transesterificação total dos monoglicerídios, diglicerídios e triglicerídios em refluxo com KOH; extração líquido-líquido da glicerina formada com água; posterior reação dessa glicerina com ácido periódico em excesso e determinação iodométrica da porcentagem de glicerol por titulação com tiosulfato de sódio utilizando goma de amido como indicador para o ponto final.



Figura 4.8: Determinação de GL por titulação iodométrica – (a) Separação de fases; (b) adição de solução de iodeto de potássio; (c) titulação; (d) ponto final da titulação.

4.6.1.2 Determinação dos teores de glicerol livre (GL), glicerol total (GT), mono-, di- e triglicerídeos por cromatografia gasosa

As determinações de GL, GT, mono-, di- e triglicerídeos em amostras provenientes de ensaios em fluxo contínuo foram realizadas conforme a norma EN 14105 (CEN, 2010), durante o período de mobilidade internacional realizado na *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC, Barcelona, Espanha).

Foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu modelo GC-2010, equipado com injetor PTV/*On-Column* OCI 2010 da marca Shimadzu e coluna TRB-Biodiesel com pré-coluna e conector da marca Teknokroma (10 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura de filme).

Para a preparação das curvas de calibração conforme indicado na norma foram utilizados padrões dissolvidos em piridina e derivatizante MSTFA da marca Restek. Para preparação de padrões para análises de rotina no laboratório foram adquiridos piridina, butanetriol e tricaprina puros, da marca Sigma-Aldrich.

4.6.1.3 Determinação do índice de acidez (IA)

Nas amostras provenientes de ensaios de adsorção em batelada, o IA foi determinado pelo método AOCS Cd 3d-63, que envolve a dissolução da amostra e sua titulação com NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador, até o aparecimento de uma coloração rósea.

Nos demais experimentos, a determinação foi realizada em laboratórios credenciados pelo método EN 14104 (CEN, 2010).

4.6.2 Métodos de caracterização dos adsorventes

4.6.2.1 Análise química

As análises químicas dos adsorventes foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM, SENAI-SC, Criciúma), por espectrometria de fluorescência de raios X.

A primeira etapa da análise foi a preparação do disco de vidro que será analisado. Para a formação do disco, 10 g de tetraborato de lítio foram adicionados a 1 g de amostra e essa mistura foi então fundida numa máquina de fusão (também conhecida como perolizadora), em cadinhos de platina. A preparação do disco de vidro é necessária para eliminar um interferente grave na análise: o efeito de matriz, provocado pela matriz mineralógica da amostra (materiais cristalinos). Como o vidro é amorfo, elimina-se assim o efeito de matriz.

Após a preparação do disco de vidro, os elementos inorgânicos foram quantificados utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de onda WDXRF da marca Phillips, modelo PW2400, com tudo de ânodo de ródio de 3 kW.

A diferença básica entre as técnicas de absorção e fluorescência atômica é que uma usa chama e a outra, raios X. Como os raios X são mais potentes que a chama, na técnica de fluorescência de raios X elétrons são deslocados das camadas mais internas do átomo (K ou L). Já a absorção atômica desloca elétrons das camadas mais externas do átomo. Quanto maior o número atômico, maior a facilidade de aplicação da técnica de raios X para fins de quantificação, porque maior será a radiação emitida pelo elemento. Para elementos de número atômico muito pequeno não é possível realizar quantificação, somente identificação, pois há pouca energia liberada e extrapola-se o limite de sensibilidade do equipamento. Cada elemento emite a fluorescência num comprimento de onda bem definido, então a técnica é muito segura em termos de identificação do átomo.

4.6.2.2 Difração de raios X (DRX) da bentonita

A análise de DRX da bentonita foi realizada no Departamento de Engenharia mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC, Joinville, SC) utilizando difratômetro da marca Shimadzu,

modelo LabX XRD – 6000.

Foram realizadas análises da amostra de bentonita total (finos + grossos), dos finos da amostra peneirada, dos grossos da amostra peneirada, de amostra glicolada e ainda de amostra calcinada.

Primeiramente, foi separada uma porção de bentonita para realização da análise da amostra total. Após, cerca de 100 g de bentonita foi peneirada em peneira mesh 325 (série Tyler) para realizar a separação entre os grossos e os finos da amostra. Na porção dos grossos está contida a maior parte dos óxidos, feldspatos e quartzo que podem constituir a bentonita, cujos picos atrapalham a identificação dos argilominerais. Na porção dos finos estão os argilominerais.

Após o peneiramento, a porção grossa foi lavada com água corrente para que os finos remanescentes fossem retirados. Em seguida, uma amostra dos grossos foi colocada na placa de análise, secada com um secador de cabelos e devidamente acondicionada com o auxílio de lamínula de vidro. Essa amostra foi então analisada no difratômetro.

Uma amostra da porção fina foi então compactada na placa e analisada no difratômetro.

Para realização das análises das amostras calcinada e glicolada, água deionizada foi adicionada aos finos. Após decantação, o sobrenadante foi acondicionado em lamínulas de vidro. Após a evaporação da água, uma amostra foi calcinada a 500°C e analisada (amostra calcinada). Sobre outra amostra pingou-se uma gota de etilenoglicol, que após seca foi analisada (amostra glicolada).

4.6.2.3 Capacidade de troca catiônica da bentonita

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita foi realizada por absorção atômica, no LDCM (SENAI-SC, Criciúma).

Primeiramente, as amostras foram secas em estufa (110-150° C) por 12 horas para remover a umidade.

Após a secagem, as amostras foram adicionadas a uma solução de cloreto de bário, agitadas por 6 h em chapas de agitação magnéticas e então filtradas. Em seguida, foram preparadas diluições para a realização da análise de absorção atômica.

A análise de absorção atômica foi realizada em um equipamento da Marca Unicam modelo Solar 969. Nas determinações de Na, Ca e Mg foi utilizada chama de ar acetileno e, para a determinação de K, foi utilizada chama de óxido nitroso.

4.6.2.4 Índice de inchamento da bentonita

A determinação do índice de inchamento da bentonita foi realizada no LDCM (SENAI-SC, Criciúma).

Primeiramente, adicionaram-se 85 mL de água deionizada a uma proveta de 100 mL. Em seguida, foram adicionados 0,1 g de bentonita à proveta a cada 10 minutos, até que se completasse a transferência de 2 g de amostra. Então o volume da proveta foi completado para 100 mL com água deionizada. Após 12 horas de decantação, a altura da fase de bentonita decantada na proveta foi verificada, em mililitros.

4.6.2.5 Distribuição granulométrica

As determinações da distribuição granulométrica e do diâmetro médio de partícula da bentonita e das diatomitas foram realizadas no LDCM (SENAI-SC, Criciúma).

Primeiramente a amostra foi agitada com água deionizada por 15 minutos. Em seguida, a solução foi analisada utilizando um analisador de tamanho de partículas a laser da marca Cilas, modelo 1064 (escala de leitura: 0,04 – 500 μm).

À medida que a solução contendo a amostra é bombeada no equipamento, o laser é incidido sobre as partículas. Quanto mais laser uma partícula desvia, maior o seu tamanho. Este método é bastante preciso para fornecer o diâmetro médio, porque a solução de amostra recircula pelo equipamento várias vezes, de maneira que uma partícula que não seja completamente esférica ora mostra uma face, ora mostra outra.

4.6.2.6 Adsorção de nitrogênio

As análises de adsorção de nitrogênio foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos da UFSC (Florianópolis, SC), em um equipamento Autosorb-1 (Quantachrome). Este equipamento tem precisão para determinar volumes de nitrogênio adsorvidos e/ou desorvidos a pressões relativas (P/P_0) na faixa de 0,001 a 1,0.

Além da estimativa da área superficial BET, utilizaram-se dois métodos para o cálculo de largura de poros e volume de microporos de microporos: o método DR (Dubinin-Radushkevich), que fornece os valores de volume de microporos baseados no potencial de Polanyi e o método HK (Horvath-Kawazoe), que permite obter a distribuição de

largura de poros na região de microporos, baseado no potencial de adsorção derivado do potencial de Lennard-Jones (QUANTACHROME, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos adsorventes alternativos e dos ensaios experimentais de purificação de biodiesel: sorção em batelada, lavagem aquosa em batelada, sorção em fluxo contínuo e estudo de regeneração usando fluidos supercríticos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS

5.1.1 Argila bentonita

As análises de composição química, difração de raios X (DRX), capacidade de troca catiônica, índice de inchamento, distribuição granulométrica, porosidade e adsorção de nitrogênio da bentonita são apresentadas nas seções seguintes.

5.1.1.1 Análise química da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

A determinação da composição química da bentonita foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM, SENAI-SC, Criciúma), por espectrometria de fluorescência de raios X, conforme o método apresentado na seção 4.6.2.1 (p. 87).

Os resultados são apresentados na Tabela 5.1. A composição obtida para a bentonita Tonsil Terrana 580 FF está de acordo com as obtidas por Lopes (2006), que utilizou a mesma bentonita na purificação de antocianinas, em trabalho desenvolvido em nosso grupo de pesquisa.

Tabela 5.1: Análise química da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

Compostos	% em Massa
Óxido de Silício (SiO ₂)	50,39
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	19,36
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	8,50
Óxido de Cálcio (CaO)	3,60
Óxido de Magnésio (MgO)	3,08
Óxido de Manganês (MnO)	0,17
Óxido de Titânio (TiO ₂)	0,88
Óxido de Potássio (K ₂ O)	3,47
Óxido de Fósforo (P ₂ O ₅)	0,33
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,13
Perda ao fogo	10,10
Total	100,0

5.1.1.2 Difração de raios X (DRX) da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

As análises de DRX da bentonita foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da UDESC (Joinville, SC), conforme descrito na seção 4.6.2.2 (p. 87). Na Figura 5.1 é apresentado o difratograma para a amostra total (sem separação entre finos e grossos).

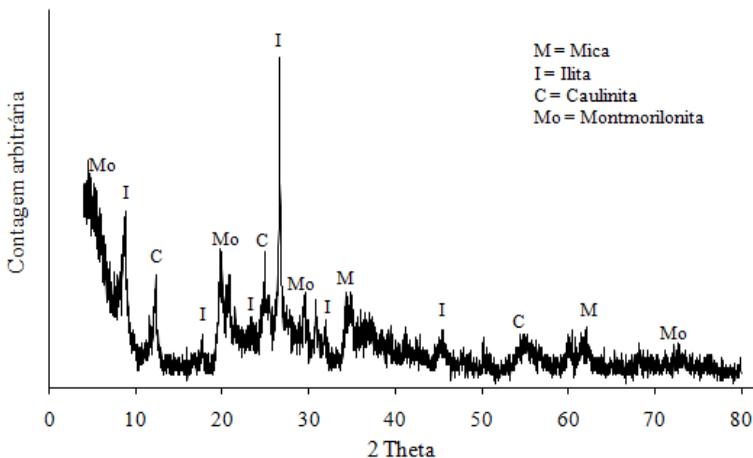


Figura 5.1: Difratograma da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

A análise conjunta da composição química e do difratograma da bentonita permitiu identificar a presença das seguintes fases cristalinas: montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – JCPDS 12-0219), illita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ – JCPDS 26-0911), caulinita-montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – JCPDS 29-1490) e mica ($\text{K-Mg-Fe-Al-Si-O-H}_2\text{O}$ – JCDPS 02-0227). Na Figura 5.1 são indicados os principais picos que demonstram a presença desses minerais. O alto teor de óxido de ferro na análise química da bentonita reforça a constatação da presença de mica (SANTOS, 1989).

Também foram realizadas análises de DRX para amostras de bentonita calcinada e glicolada (adicionada de etilenoglicol).

Analisando o difratograma da amostra glicolada constatou-se que os picos identificados como montmorilonita e caolinita não mudam de posição, confirmando a presença desses argilominerais.

Na análise do difratograma da amostra calcinada foi confirmada a presença de illita e de pequena quantidade de dolomita rica em ferro, que não se decompõem no processo de aquecimento a 500°C.

Também se observou que se trata de uma bentonita rica em argilominerais, que apresenta pouca presença de quartzo e feldspatos.

5.1.1.3 Capacidade de troca catiônica e índice de inchamento da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

As determinações de capacidade de troca catiônica e de índice de inchamento da bentonita foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM, SENAI-SC, Criciúma), conforme os métodos descritos nas seções 4.6.2.3 e 4.6.2.4 (p. 88 e 89, respectivamente).

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados de capacidade de troca catiônica, determinados por espectrometria de absorção atômica.

O índice de inchamento da bentonita foi de 4,5 mL/2g.

Houve maior troca de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} e foi obtido um valor de índice de inchamento relativamente baixo, considerando que uma bentonita expansiva pode aumentar seu volume em até 20 vezes quando imersa em água. Esses resultados indicam que a bentonita utilizada neste estudo é do tipo que não incha (GOMES, 1986).

Tabela 5.2: Capacidade de troca catiônica da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

Íons	Concentração
Na ⁺	0,73
K ⁺	1,93
Mg ²⁺	10,53
Ca ²⁺	33,83
Total	47,02

5.1.1.4 Distribuição granulométrica da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

Na Figura 5.2 é apresentada a distribuição granulométrica da bentonita, determinada por difração de laser no LDCM (SENAI-SC, Criciúma), como descrito na seção 4.6.2.5 (p. 89). De acordo com os valores cumulativos apresentados, 50% das partículas de bentonita têm diâmetro igual ou inferior a 4,4 μm , o que confere às partículas características coloidais (BRADY, 1989). 10% das partículas têm diâmetro igual ou inferior a 1,26 μm e 90% têm diâmetro igual ou inferior a 12,57 μm . O diâmetro médio de partícula obtido foi de 5,83 μm .

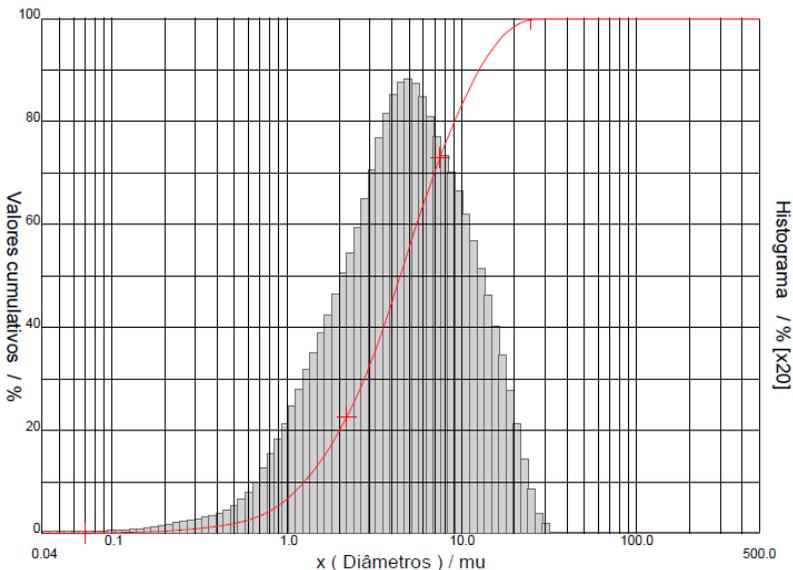


Figura 5.2: Distribuição de tamanho de partículas da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

5.1.1.5 Determinação da porosidade da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

Na Tabela 5.3 são apresentadas a massa específica real, a massa específica aparente e a porosidade da bentonita.

A massa específica real (ρ_{real}) foi determinada por picnometria com gás Hélio, no Laboratório de Novos Materiais (Departamento de Física, UNESP, Rio Claro - SP).

A massa específica aparente (ρ_{ap}) foi determinada por porosimetria por injeção de mercúrio, no Departamento de Engenharia Química da *Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC, Barcelona, Espanha). A porosidade (ε_p) é calculada pela Equação (5.1):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (5.1)$$

Tabela 5.3: Porosidade da bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

Propriedades	Valor
Massa específica aparente, ρ_{ap} (kg/m ³)	876 ± 20
Massa específica real, ρ_{real} (kg/m ³)	2.509 ± 5
Porosidade, ε_p	0,64

5.1.1.6 Análise de adsorção de nitrogênio da bentonita Tonsil Terrana 580 FF

A análise de adsorção de nitrogênio foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC (Florianópolis, SC), conforme descrito na seção 4.6.2.6 (p. 89).

Na Figura 5.3 é apresentada a isoterma obtida e na Figura 5.4 são apresentados os tipos de isotermas de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming & Teller, ou classificação BDDT (BRUNAUER *et al.*, 1940).

É possível observar que a isoterma obtida aproxima-se mais do tipo II. As isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas nestas isotermas correspondem à formação da primeira camada adsorvida (monocamada) e a progressão para multicamada. Este resultado está de acordo com o obtido por Lopes (2006) para a bentonita Tonsil Terrana 580 FF.

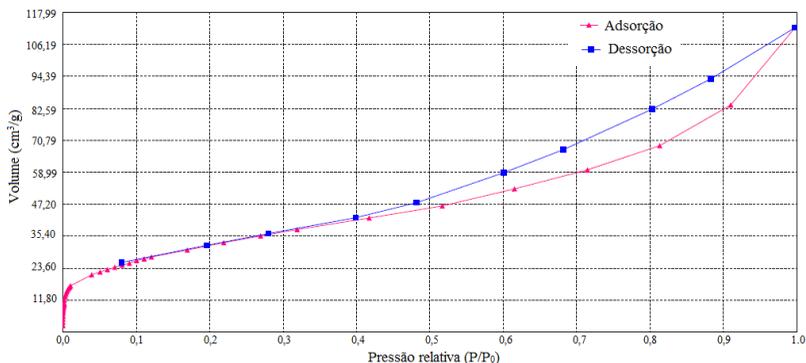


Figura 5.3: Isothermas de adsorção e dessorção N_2 obtidas para a bentonita.

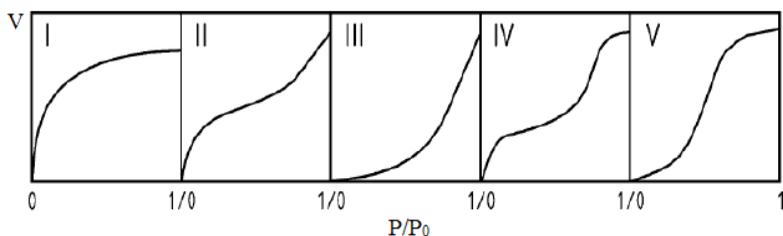


Figura 5.4: Os cinco tipos de isothermas da classificação BDDT (BRUNAUER *et al.*, 1940).

Na Tabela 5.4 são apresentadas as propriedades obtidas pela análise de adsorção de N_2 da bentonita.

Tabela 5.4: Propriedades da bentonita obtidas pela análise de adsorção de N_2 .

Propriedades	Valores
Área superficial - método BET (m^2/g)	119,5
Volume de microporos - método DR (cm^3/g)	0,046
Largura dos poros - método HK (Å)	7,375

Os valores apresentados na Tabela 5.4 estão próximos aos obtidos por Lopes (2006) para esse mesmo material, os quais foram: área superficial de $120,1 m^2/g$; volume de microporos de $0,047 cm^3/g$ e largura de poros de $7,525 \text{Å}$.

5.1.2 Diatomita A

As análises de composição química, difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica, porosidade e adsorção de nitrogênio da diatomita A são apresentadas nas seções seguintes.

5.1.2.1 Análise química da diatomita A

A composição química da diatomita A foi determinada no LDCM (SENAI-SC, Criciúma), por espectrometria de fluorescência de raios X (seção 4.6.2.1, p. 87).

Os resultados são apresentados na Tabela 5.5, e estão de acordo com a composição química típica de diatomitas (FRANÇA *et al.*, 2005).

Tabela 5.5: Análise química da diatomita.

Compostos	% em Massa
Óxido de Silício (SiO ₂)	89,6
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	4,9
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	2,1
Óxido de Cálcio (CaO)	0,4
Óxido de Magnésio (MgO)	1,2
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,3
Perda ao fogo	1,5
Total	100,0

5.1.2.2 Difração de raios X (DRX) da diatomita A

A análise de DRX da diatomita A foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM, Dep. de Eng. Mecânica, UFSC, Florianópolis - SC) em difratômetro Philips modelo X'Pert.

Na Figura 5.5 é apresentado o difratograma da diatomita A.

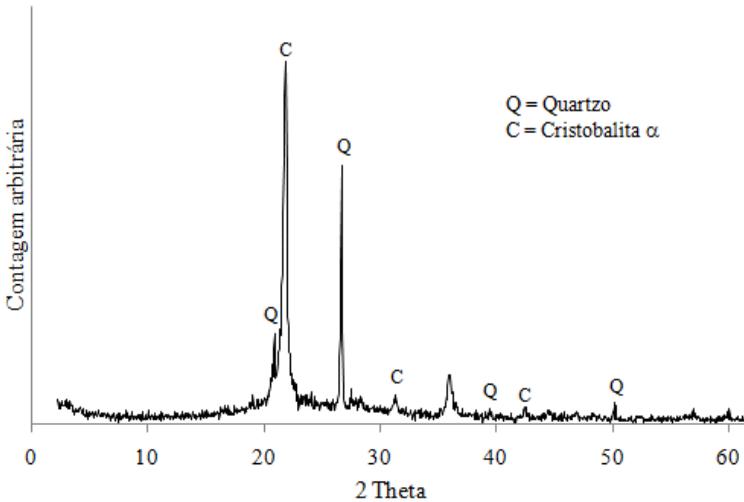


Figura 5.5: Difratograma da diatomita A.

A diatomita A apresenta em sua composição sílica na forma cristalina. Segundo Niosh (1974), o processo de fabricação da diatomita a partir de terras datomáceas pode produzir sílica cristalina quando a sílica amorfa é aquecida a temperaturas elevadas. De acordo com Bon (2006), isso ocorre devido à falta de controle na operação de calcinação do material (processo que ocorre em temperaturas entre 800 e 1000° C).

5.1.2.3 Distribuição granulométrica da diatomita A

Na Figura 5.6 é apresentada a distribuição granulométrica da diatomita A, determinada por difração de laser no LDCM (SENAI-SC, Criciúma), conforme descrito na seção 4.6.2.5 (p. 89).

De acordo com os valores cumulativos obtidos, 50% das partículas da diatomita A têm diâmetro igual ou inferior a 23,73 μm , 10% das partículas têm diâmetro igual ou inferior a 5,73 μm e 90% têm diâmetro igual ou inferior a 50,95 μm .

O diâmetro médio de partícula obtido foi de 26,44 μm .

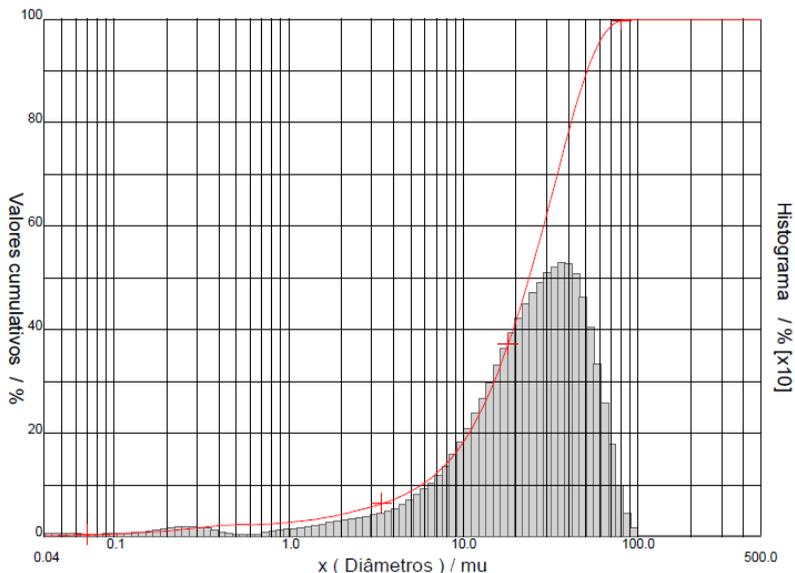


Figura 5.6: Distribuição de tamanho de partículas da diatomita A.

5.1.2.4 Determinação da porosidade da diatomita A

Na Tabela 5.6 são apresentadas as massas específicas real e aparente e a porosidade da diatomita A. A massa específica real foi determinada por picnometria com gás Hélio, no Laboratório de Novos Materiais (Dep. de Física, UNESP, Rio Claro, SP). A massa específica aparente foi determinada por porosimetria por injeção de mercúrio, no Dep. de Eng. Química da UPC (Barcelona, Espanha). A porosidade é calculada pela Equação (5.1) (p. 95).

Tabela 5.6: Porosidade da diatomita.

Propriedades	Valor
Massa específica aparente, ρ_{ap} (kg/m ³)	338 ± 15
Massa específica real, ρ_{real} (kg/m ³)	2.370 ± 5
Porosidade, ϵ_p	0,86

O alto valor obtido para a porosidade da diatomita é uma das características inerentes a esse tipo de material (BREESE, 1974).

5.1.2.5 Análise de adsorção de nitrogênio da diatomita A

A análise foi realizada na Central de Análises do Dep. de Eng. Química e Eng. de Alimentos da UFSC (Florianópolis, SC), conforme descrito na seção 4.6.2.6 (p. 89). Na Figura 5.7 é apresentada a isoterma obtida.

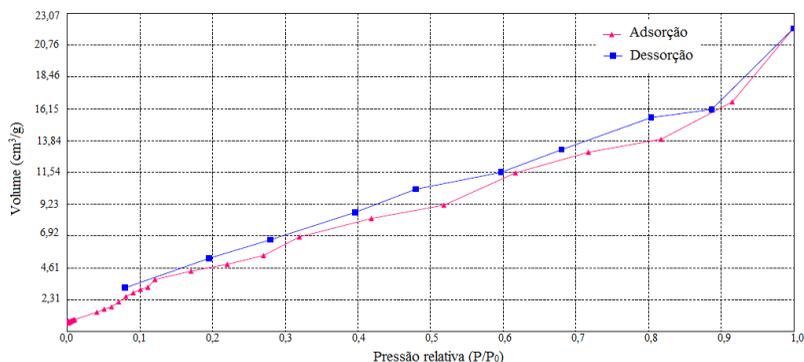


Figura 5.7: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para a diatomita A.

Comparando as Figuras 5.7 e 5.4 (p. 96) observa-se que a isoterma de adsorção obtida para a diatomita A não é semelhante a nenhum dos tipos da classificação BDDT. Seu comportamento é mais próximo ao da isoterma tipo VI (Figura 5.8), que foi identificada por Sing (1982) e que geralmente representa adsorção em multicamadas em superfícies uniformes não-porosas. Cada inflexão representa uma camada de adsorbato que é adsorvida, geralmente ocorrendo duas ou três camadas. Trata-se de um processo cooperativo onde cada camada adsorvida atua positivamente para a formação da camada seguinte. Entretanto, a diatomita é um sólido altamente poroso e não se sabe ao certo o que ocasionou este tipo de isoterma.

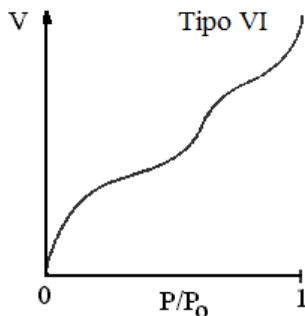


Figura 5.8: Isoterma tipo VI.

Na Tabela 5.7 são apresentadas as propriedades obtidas pela análise de adsorção de N_2 da diatomita A. Segundo Breese (1994), a calcinação promove a redução da área superficial da diatomita, devido à formação de aglomerados de partículas durante o processo.

Tabela 5.7: Propriedades da diatomita A obtidas pela análise de adsorção de N_2 .

Propriedades	Valores
Área superficial - método BET (m^2/g)	31,70
Volume de microporos - método DR (cm^3/g)	0,006
Largura dos poros - método HK (Å)	8,575

5.1.3 Diatomita B

As análises de composição química, difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica, porosidade e adsorção de nitrogênio da diatomita B são apresentadas nas seções seguintes.

5.1.3.1 Análise química da diatomita B

Na Tabela 5.8 é apresentada a análise química, a qual foi fornecida pelo fabricante.

Tabela 5.8: Análise química da diatomita B.

Compostos	% em Massa
SiO ₂	94,6
Al ₂ O ₃	3,38
Fe ₂ O ₃	0,23
CaO	0,42
MgO	0,44
TiO ₂	0,21
K ₂ O (Máximo)	0,11
Na ₂ O (Máximo)	0,18
MnO	0,01
P ₂ O ₆	0,01
Perda ao fogo	0,43
Total	100,0

5.1.3.2 Difração de raios X (DRX) da diatomita B

A análise de DRX da diatomita B foi realizada no LCM (UFSC, Florianópolis - SC) em difratômetro Philips modelo X'Pert. O difratograma é apresentado na Figura 5.9.

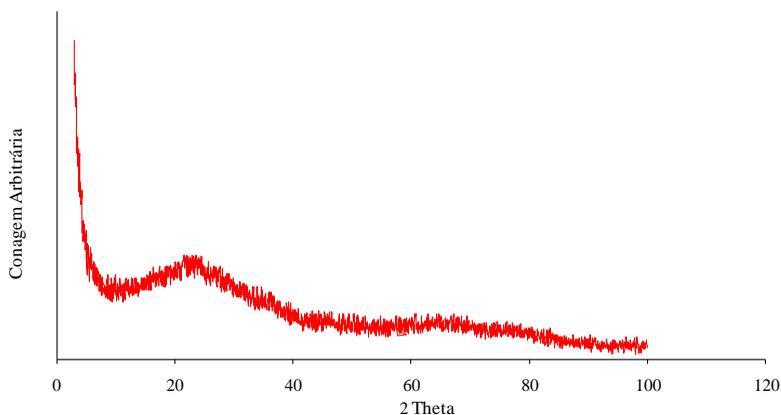


Figura 5.9: Difratograma da diatomita B.

Pode-se observar no difratograma a ausência de picos, os quais, quando presentes, correspondem à banda cristalina de uma amostra. A curva suave indica que a diatomita B apresenta-se no estado amorfo.

5.1.3.3 Distribuição granulométrica da diatomita B

Na Figura 5.10 é apresentada a distribuição granulométrica da diatomita B, determinada por difração de laser no LDCM (SENAI-SC, Criciúma), conforme descrito na seção 4.6.2.5 (p. 89).

De acordo com os valores cumulativos apresentados, 50% das partículas têm diâmetro igual ou inferior a 9,74 μm , 10% das partículas têm diâmetro igual ou inferior a 2,04 μm e 90% têm diâmetro igual ou inferior a 22,57 μm .

O diâmetro médio de partícula obtido foi de 11,24 μm .

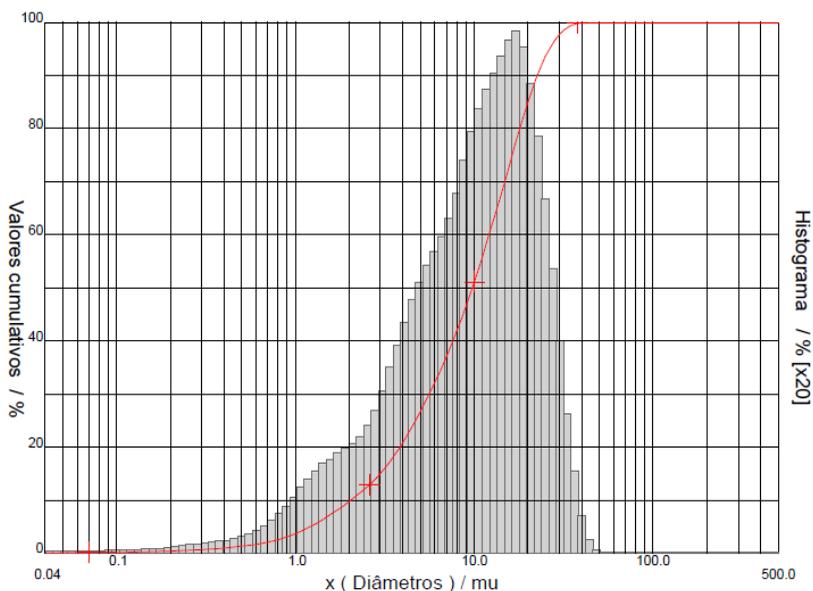


Figura 5.10: Distribuição de tamanho de partículas da diatomita B.

5.1.3.4 Determinação da porosidade da diatomita B

Na Tabela 5.9 são apresentadas as massas específicas real e aparente e a porosidade da diatomita B. A massa específica real foi

μm

determinada por picnometria com gás Hélio (Dep. de Física, UNESP, Rio Claro, SP) e, a aparente, por porosimetria por injeção de mercúrio (UPC, Barcelona, Espanha). A porosidade é calculada pela equação (5.1) (p. 95).

Tabela 5.9: Porosidade da diatomita B.

Propriedades	Valor
Massa específica aparente, ρ_{ap} (kg/m ³)	846 ± 12
Massa específica real, ρ_{real} (kg/m ³)	2.120 ± 5
Porosidade, ε_p	0,60

5.1.3.5 Análise de adsorção de nitrogênio da diatomita B

A análise foi realizada na Central de Análises do Dep. de Eng. Química e Eng. de Alimentos da UFSC (Florianópolis, SC), conforme descrito na seção 4.6.2.6 (p. 89).

Na Tabela 5.10 são apresentadas as propriedades obtidas pela análise de adsorção de N₂ da diatomita B.

Tabela 5.10: Propriedades da diatomita B obtidas pela análise de adsorção de N₂.

Propriedades	Valores
Área superficial - método BET (m ² /g)	23,27
Volume de microporos - método DR (cm ³ /g)	0,012
Largura dos poros - método HK (Å)	17,3

5.2 ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM BATELADA

5.2.1 Cinéticas de adsorção em batelada

Os estudos cinéticos de adsorção em batelada foram realizados conforme descrito na seção 4.2.2.1 (p. 73). De modo geral, em béqueres de 100 mL foram adicionados 2,0 g de adsorvente e 40 mL de biodiesel. Cada sistema foi submetido a agitação por intervalos de tempo de 1, 5, 10, 30, 60, 120 ou 180 minutos.

5.2.1.1 Redução do GL presente no biodiesel etílico em função do tempo de adsorção

Os teores de GL foram determinados para todos os pontos experimentais e os dados obtidos foram simulados de acordo com o modelo de transferência de massa no filme e no poro (seção 4.2.2.2, p. 74). Esses resultados podem ser observados nas Figuras 5.11 a 5.14, que apresentam a adsorção de GL presente no biodiesel em argila bentonita, diatomita A, diatomita B e resina Purolite® PD206, respectivamente.

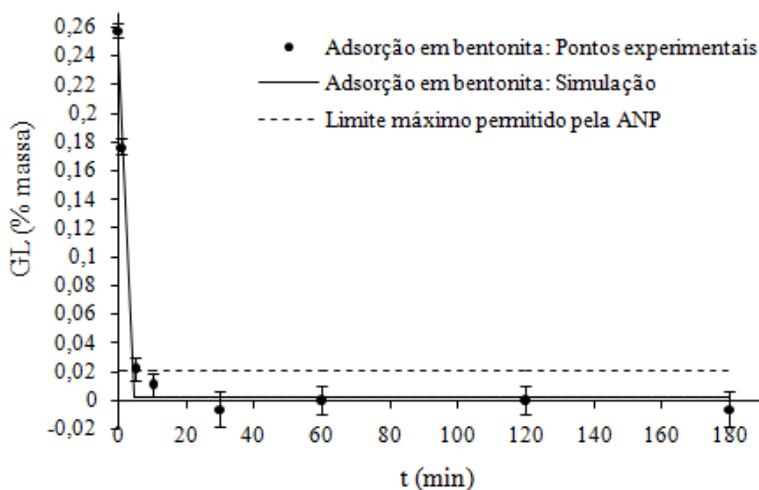


Figura 5.11: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em bentonita.

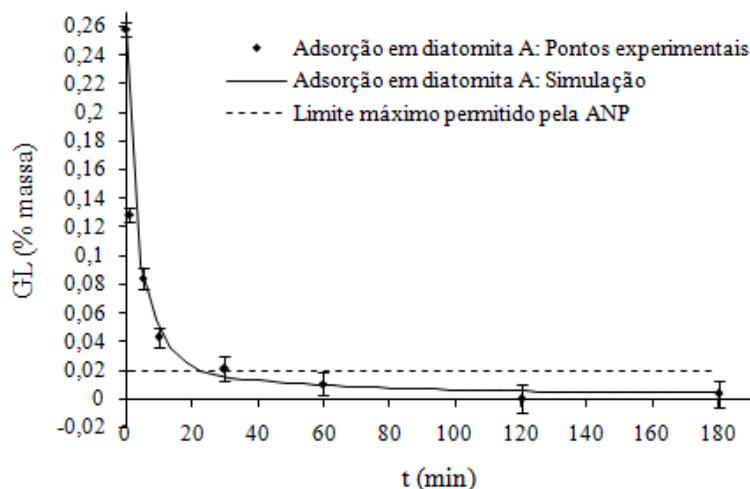


Figura 5.12: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em diatomita A.

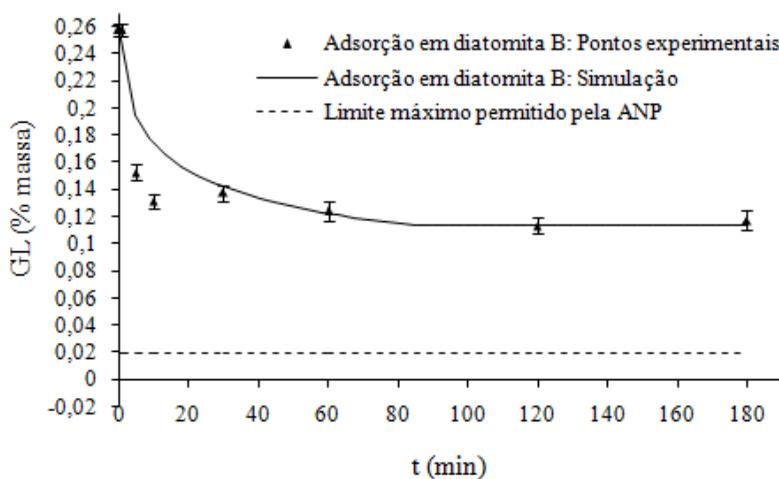


Figura 5.13: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em diatomita B.

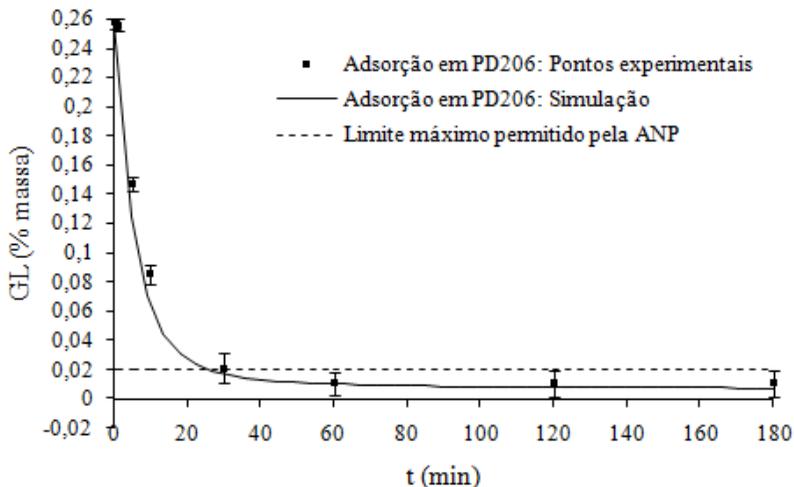


Figura 5.14: Cinética de adsorção de GL presente no biodiesel etílico em Purolite® PD206.

Observando as Figuras 5.11 a 5.14, pode-se concluir que apenas a diatomita B não apresentou desempenho satisfatório quanto à remoção do GL presente no biodiesel etílico, visto que mesmo após 180 minutos de adsorção o percentual em massa atingido (0,11%) encontrou-se muito acima do máximo estabelecido pela ANP (0,02%). Tal fato possivelmente é devido à baixa área superficial da mesma ($23,27 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tanto para a diatomita A quanto para a resina PD206, o limite da ANP foi alcançado em cerca de 60 minutos, considerando a amplitude dos erros associados às medidas de GL.

A argila apresentou a cinética mais acelerada dentre os adsorventes testados: em apenas 10 minutos de adsorção o limite da ANP foi atendido. Entretanto, foram determinados dois valores negativos para o percentual de GL. De fato, determinações titulométricas que utilizam observação visual da cor são suscetíveis a erros e o método AOCS Ca 56-14 requer uma série de procedimentos manuais. Para análise quantitativa de traços, o método mais indicado seria a cromatografia gasosa, que foi utilizado para determinar os teores de GL e GT nos experimentos em fluxo contínuo.

É importante observar que, apesar da resina PD206 ser um produto especialmente desenvolvido para a purificação do biodiesel, seu desempenho quanto à remoção do GL não foi superior ao obtido com a bentonita e a diatomita A.

Na Tabela 5.11 são apresentados os parâmetros ajustados na simulação, K_{conv} e D_{ef} , e os respectivos valores do Biot de massa (Bi), calculados pela Equação (4.2). É também apresentado o erro percentual acumulado no balanço de massa (e) para cada simulação.

Tabela 5.11: Parâmetros ajustados ao modelo proposto.

Parâmetro	Bentonita	Diatomita A	Diatomita B	Purolite® PD206
K_{conv} (cm s^{-1})	6×10^{-4}	7×10^{-6}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1×10^{-7}	5×10^{-10}	3×10^{-8}	2×10^{-5}
Bi	2,10	6,65	9,83	0,75
e (%)	2,51	0,43	4,08	0,15

Segundo Cremasco (2002), quando $Bi \rightarrow \infty$, diz-se que a resistência externa ao fenômeno de transferência de massa é desprezível frente ao fenômeno difusivo. Na situação em que $Bi \rightarrow 0$, diz-se que o processo que rege a transferência de massa está situado externamente ao meio onde há o fenômeno difusivo”, ou seja, a resistência à transferência de massa interna é desprezível frente à externa. Nos processos adsorptivos em estudo, apesar de pequenos, os valores de Bi obtidos não correspondem a nenhuma das situações extremas apontadas. Assim, pode-se afirmar que tanto a resistência à transferência de massa externa quanto a interna são importantes para o processo.

5.2.1.2 Variação do GT e do Glicerol Ligado (GLig) em função do tempo de adsorção

Os percentuais em massa de GT foram determinados para as amostras submetidas à adsorção por 30, 60 e 120 minutos. O GLig representa a soma dos mono-, di- e triglicerídeos presentes e pode ser calculado, a partir dos valores de GL e de GT, pela Equação (3.5) (p. 51). Esses resultados podem ser observados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Efeito do tempo de adsorção e tipo de adsorvente sobre os teores de GT e GLig.

Adsorvente	GT (% massa)			GLig (% massa)		
	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min
Bentonita	0,88	0,87	0,88	0,89	0,87	0,88
Diatomita A	0,90	0,82	0,80	0,88	0,81	0,80
Diatomita B	1,04	1,02	1,01	0,92	0,91	0,91
PD206	0,92	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89

Os teores de GT e GL iniciais do biodiesel são 1,16 e 0,26%, respectivamente (Tabela 4.1). Assim, o valor percentual de GLig do biodiesel não purificado é 0,90%.

A diatomita A foi o adsorvente mais eficiente na redução do GT do biodiesel etílico, mas nenhum dos adsorventes alcançou o limite máximo permitido pela ANP, 0,25% em massa.

O GLig está diretamente relacionado à eficiência do processo de transesterificação: mono- e diglicerídeos são produtos intermediários provenientes de reação incompleta; os triglicerídeos remanescentes nem chegaram a reagir. Pode-se observar que os percentuais de GLig sofreram pouca ou nenhuma variação quando comparados ao do biodiesel não purificado. Isso significa que as reduções de GT observadas são principalmente devidas à remoção do GL, praticamente não havendo remoção de mono-, di- e triglicerídeos. Mesmo a diatomita A, que apresentou melhor desempenho, ocasionou uma redução de apenas 11% no GLig. Tal fato pode ter ocorrido porque a amostra de biodiesel utilizada nos experimentos apresenta um teor de GT muito elevado, quase 5 vezes superior ao máximo estabelecido pela ANP, sobrecarregando a purificação final. A escolha de uma amostra de biodiesel etílico fora da especificação foi intencional, visto que o objetivo desse estudo é a purificação final, mas do ponto de vista econômico é mais sensato conduzir a reação a conversões mais elevadas do que investir em processos de purificação final para remover grandes quantidades de matéria-prima não-reagida.

5.2.2 Isotermas de adsorção em batelada

As capacidades adsorptivas da argila bentonita, diatomita A, diatomita B e Purolite® PD206 foram investigadas segundo descrito na

seção 4.2.3.1 (p. 76). De modo geral, em béqueres de 100 mL foram adicionados 40 mL de biodiesel a diferentes massas de adsorvente, cujos valores foram 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 gramas. Cada sistema foi submetido à agitação por 120 minutos, tempo suficiente para garantir que as amostras atingissem o equilíbrio.

5.2.2.1 Redução do GL presente no biodiesel etílico em função da massa de adsorvente

Os teores de GL foram determinados para todos os pontos experimentais e ajustados segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Freundlich apresenta uma singularidade matemática quando a concentração de adsorbato no fluido, no equilíbrio, é igual a zero ($C_e = 0$). A argila bentonita, a diatomita e a Purolite[®] PD206 atingiram concentrações de GL no equilíbrio iguais a zero. Para contornar essa singularidade, nesses casos, considerou-se $C_e = 0,00001$ mg/mL.

Os pontos experimentais e ajustes segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich são apresentados nas Figuras 5.15 a 5.18.

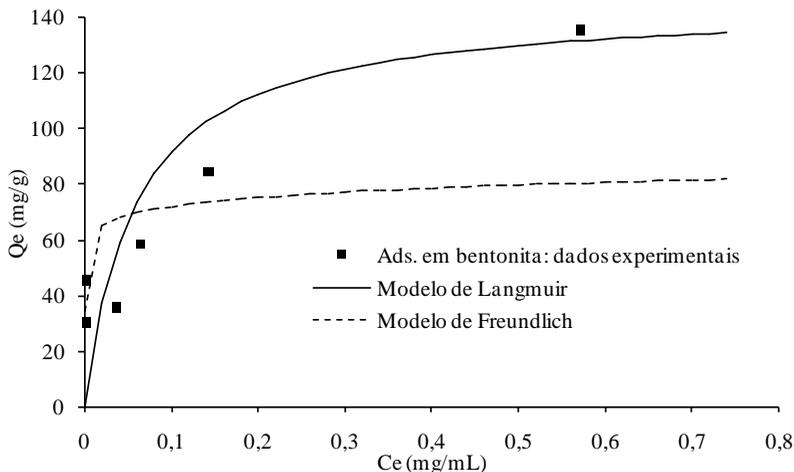


Figura 5.15: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em bentonita.

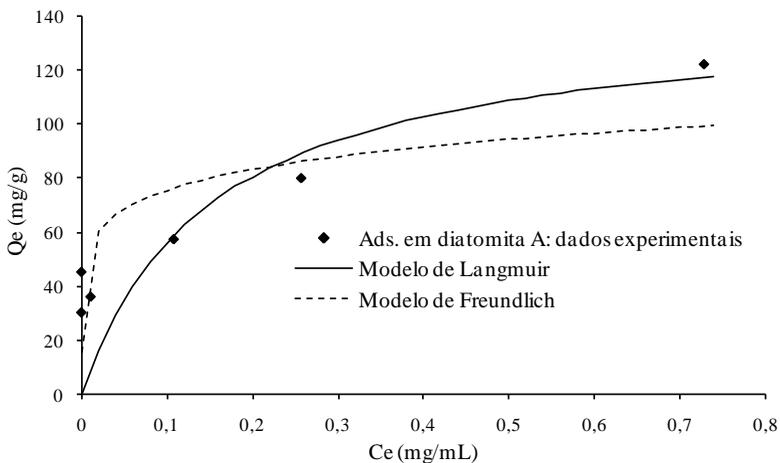


Figura 5.16: Isotherma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em diatomita A.

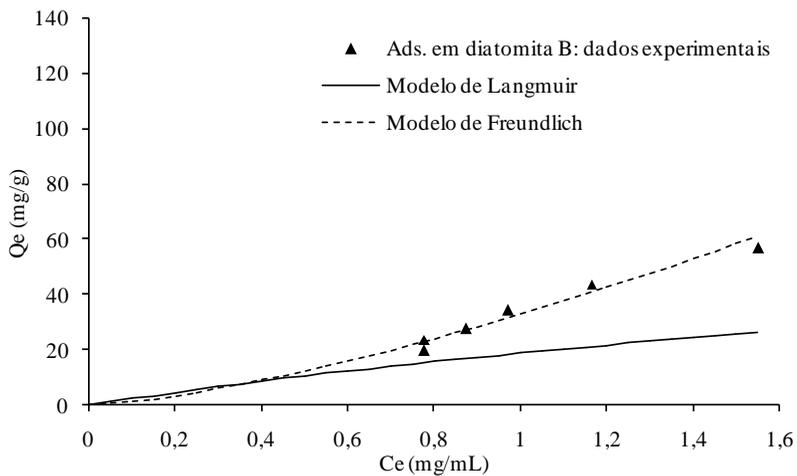


Figura 5.17: Isotherma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em diatomita B.

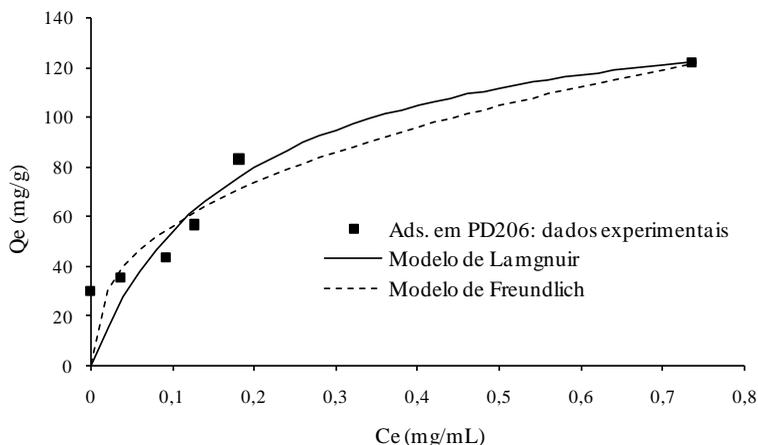


Figura 5.18: Isoterma de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em Purolite® PD206.

Na Tabela 5.13 são apresentados os valores de massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) para cada ponto das isotermas apresentadas na Figuras 5.15 a 5.18.

Tabela 5.13: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente para cada ponto das isotermas.

m_{ads} usada no ensaio (g)	m_{GL}/m_{ads} (g/g)			
	Bentonita	Diatomita A	Diatomita B	Resina PD206
0,5	0,135	0,122	0,056	0,122
1,0	0,084	0,080	0,043	0,083
1,5	0,058	0,057	0,034	0,056
2,0	0,045	0,045	0,027	0,043
2,5	0,035	0,036	0,023	0,035
3,0	0,030	0,030	0,020	0,030

Podemos observar que as maiores concentrações mássicas de GL ocorreram nos ensaios com 0,5 g de adsorvente. Isso ocorre porque nesses ensaios havia maior disponibilidade de GL por massa de

adsorvente, aumentando a possibilidade de colisão entre as moléculas de GL e asos sítios ativos dos adsorventes. À medida que se aumenta a massa de adsorvente dos ensaios, há menor disponibilidade de GL por massa de adsorvente. O uso de bentonita, diatomita A e resina PD206, por exemplo, resultou em concentrações de GL no biodiesel muito próximas ou iguais a zero nos ensaios com 1,5 a 3 g de adsorvente, de modo que não foi possível alcançar maiores concentrações mássicas de GL nesses adsorventes por não haver mais GL disponível nas amostras de biodiesel.

A capacidade máxima de adsorção de GL da resina PD206 anunciada pelo fabricante é de 1,5 g/g. O valor máximo obtido nos experimentos em batelada (0,122 g/g) foi muito inferior ao anunciado, mas deve-se considerar que o material foi desenvolvido para uso em fluxo contínuo.

As capacidades adsortivas experimentais alcançadas com a bentonita, a diatomita A e a resina PD206 quanto ao GL, em geral, foram da mesma ordem de grandeza em relação às obtidas por Faccini *et al.* (2010) para a sílica gel (0,10 g/g), por De Paula *et al.* (2010) para a atapulgita (0,123 g/g) e por Suppalakpanya *et al.* (2010) para argilas branqueadoras (0,146 g/g), em estudos em batelada. O desempenho obtido com a bentonita neste trabalho foi superior ao obtido por De Paula *et al.* (2010), no qual a capacidade adsortiva encontrada foi de 0,088 g/g.

Na Tabela 5.14 são apresentados os valores de capacidade de adsorção da monocamada (q_0), parâmetro de afinidade (b) e fator de separação adimensional (RL, Equação 4.7) resultantes da aplicação do modelo de Langmuir aos dados de adsorção em argila, diatomita e PD206.

Tabela 5.14: Parâmetros do modelo de Langmuir (q_0 e b) e fator de separação (RL)

Parâmetro	Argila bentonita	Diatomita A	Diatomita B	Purolite® PD206
q_0 (mg/g)	144,93	141,71	90,90	152,71
b (mL/mg)	17,25	6,58	0,26	5,48
RL	0,025	0,06	0,627	0,07
R^2	0,95	0,95	0,49	0,96

Os valores de R^2 obtidos para os ajustes com o modelo de Langmuir foram satisfatórios, exceto para a diatomita B, de modo que o valor de RL para este adsorvente não deve ser considerado. Como se pode observar, o adsorvente que apresenta a maior capacidade de adsorção na monocamada é a resina PD206, mas todos os 3 adsorventes apresentam valores de mesma grandeza tanto para q_0 quanto para b , ou seja, possuem capacidades adsorptivas semelhantes quanto ao GL presente no biodiesel. Todos os valores de RL estão situados entre 0 e 1, indicando equilíbrios favoráveis, isto é, o GL tende a migrar para as fases sólidas (HALL *et al*, 1966).

Na Tabela 5.15 são apresentados os parâmetros resultantes da aplicação do modelo de Freundlich.

Tabela 5.15: Parâmetros do modelo de Freundlich (K_F e n_F).

Parâmetro	Bentonita	Diatomita A	Diatomita B	Purolite® PD206
K_F	83,53	103,62	32,85	136,86
n_F	15,63	7,25	0,71	2,60
R^2	0,48	0,83	0,94	0,93

A adsorção de bentonita não foi bem representada pelo modelo de Freundlich, de modo que os parâmetros não devem ser considerados. Para a diatomita A e para a resina PD206 o valor de n_F é maior que 1, indicando adsorção física e favorável, em concordância com a análise de RL. Para a diatomita B, o valor de n_F indica uma possível adsorção química.

Na Figura 5.19 podemos observar com mais clareza a redução do teor de GL do biodiesel em função do aumento das massas de bentonita, diatomita A, diatomita B e Purolite® PD206.

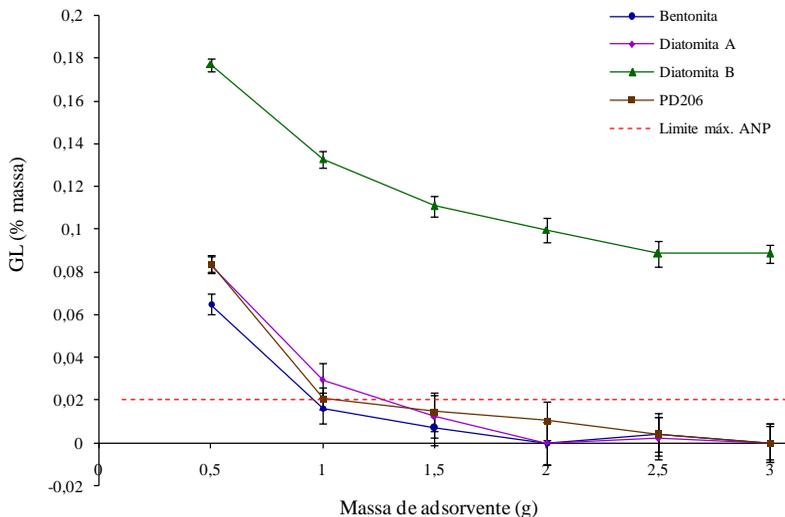


Figura 5.19: Redução do GL em função do aumento das massas de adsorvente.

Podemos observar novamente o desempenho insatisfatório da diatomita B quanto à remoção do GL do biodiesel etílico, o que possivelmente ocorreu devido à sua baixa área superficial. A bentonita, a diatomita A e a PD206 obtiveram bons resultados. Para a bentonita, o limite máximo da ANP (0,02% em massa) foi assegurado utilizando uma massa de 1,5 g do adsorvente (ou 4,3% em massa). Com a diatomita e a PD206, foram necessários 2 g (ou 5,7% em massa).

5.2.2.2 Variação do GT e do GLlig em função da massa de adsorvente

Os percentuais em massa de GT foram determinados para as amostras provenientes dos ensaios realizados com 0,5, 2 e 3 g de adsorvente. O GLlig representa a soma dos mono-, di- e triglicerídeos presentes e pode ser calculado, a partir dos valores de GL e de GT, pela Equação (3.5), p. 51. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.16.

Os teores de GT e GLlig do biodiesel não purificado são 1,16 e 0,90%, respectivamente.

Pode-se observar que o aumento da massa de adsorvente de 2 para 3 g não apresentou efeito sobre os valores percentuais de GT e GLlig. Tal como na seção 5.2.1.2, a diatomita A foi o adsorvente que

mais reduziu o GT do biodiesel etílico, mas nenhum dos adsorventes alcançou o limite máximo permitido pela ANP, 0,25% em massa.

Tabela 5.16: Efeito da massa e tipo de adsorvente sobre os teores de GT e GLig.

Adsorvente	GT (% massa)			GLig (% massa)		
	m = 0,5 g	m = 2 g	m = 3 g	m = 0,5 g	m = 2 g	m = 3 g
Bentonita	0,94	0,88	0,87	0,88	0,88	0,87
Diatomita A	0,89	0,80	0,80	0,81	0,80	0,80
Diatomita B	1,08	1,01	1,01	0,90	0,91	0,92
PD206	0,99	0,90	0,92	0,91	0,89	0,92

Novamente pode-se observar que os percentuais de GLig sofreram pouca ou nenhuma variação quando comparados ao do biodiesel não purificado, mesmo com o aumento das massas de adsorvente de 0,5 para 3 g. Pode-se concluir que as reduções de GT observadas par a bentonita, a diatomita B e a resina comercial Purolite® PD206 são devidas à remoção do GL, ou seja, nenhum desses 3 adsorventes foi capaz de reduzir o teor de mono-, di- e triglicerídeos presentes no biodiesel etílico.

A diatomita A foi o único adsorvente que promoveu redução no percentual de GLig do biodiesel, mas tal redução não foi proporcional ao aumento da massa de adsorvente: os teores obtidos utilizando de 0,5 a 3 g de adsorvente mantiveram-se os mesmos. Esse fato pode indicar pouca afinidade ou ainda saturação do adsorvente, visto o elevado teor inicial de GLig presente no biodiesel utilizado nos ensaios.

5.2.2.3 Variação do índice de acidez (IA) do biodiesel etílico em função da massa de adsorvente

O IA foi determinado para as amostras provenientes dos ensaios realizados com 0,5, 2 e 3 g de adsorvente. O IA do biodiesel não purificado utilizado nos ensaios de adsorção é igual a 2,81 mg KOH/g. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.17.

O IA máximo estabelecido pela ANP é de 0,50 mg KOH/g. Essa propriedade está intimamente relacionada com a quantidade de ácidos graxos livres presentes no biodiesel e representa, dentre outros aspectos, o seu estado de conservação, visto que a acidez livre decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 5.17: Efeito da massa e do tipo de adsorvente sobre o IA do biodiesel etílico.

Adsorvente	IA (mg KOH/g)		
	m = 0,5 g	m = 2 g	m = 3 g
Bentonita	3,09 ± 0,09	3,15 ± 0,07	3,30 ± 0,06
Diatomita A	2,89 ± 0,10	2,91 ± 0,12	2,90 ± 0,12
Diatomita B	2,82 ± 0,09	2,82 ± 0,08	2,83 ± 0,07
PD206	2,89 ± 0,08	2,89 ± 0,09	2,90 ± 0,09

Por ser proveniente de uma matéria-prima residual com alto índice de acidez devido à exposição à luz, umidade e aquecimento, o biodiesel obtido acabou por apresentar tal deficiência no IA, indicando que a etapa de transesterificação com catálise ácida não foi eficiente.

O leve aumento de IA observado nas adsorções em diatomita A, diatomita B e PD206 estão dentro do erro associado às determinações analíticas. Já o aumento um pouco superior observado nas adsorções em bentonita é provavelmente devido ao caráter ácido da mesma.

Os adsorventes testados não foram capazes de corrigir o IA do biodiesel etílico. No entanto, esta deficiência deve ser abordada como um problema de produção, e não de purificação. Uma maneira de evitar que o biodiesel apresente alto IA é realizar a otimização da etapa com catálise ácida, de modo que os ácidos graxos livres presentes no óleo/gordura sejam eficientemente convertidos em biodiesel.

5.2.3 Lavagem aquosa dos ésteres

A lavagem aquosa dos ésteres, método tradicional de purificação de biodiesel, foi testada em dois tempos e duas temperaturas, utilizando uma razão volumétrica de água para biodiesel de 1:2 (20 mL de água e 40 mL de biodiesel).

Os resultados são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Resultados dos testes de lavagem aquosa dos ésteres.

T (°C)	t (min)	GL (% massa)	GT (% massa)	GLig (% massa)	IA (mg KOH/g)
27	10	0,018 ± 0,008	0,90	0,88	2,84
27	60	0,010 ± 0,009	0,89	0,88	2,83
50	10	0,015 ± 0,007	0,88	0,87	2,83
50	60	0,005 ± 0,008	0,88	0,88	2,81

Para remover a água do biodiesel após a lavagem, inicialmente pensou-se em utilizar apenas decantação. Porém, em um teste preliminar, mesmo após 14 horas de decantação a fase rica em biodiesel ainda apresentava-se turva, indicando presença de água. Assim, após 120 minutos de decantação, todas as amostras necessitaram ser centrifugadas por 15 minutos a 10.000 rpm.

Podemos observar que a opção mais econômica, lavagem por 10 minutos à temperatura ambiente, pode ser capaz de gerar um biodiesel dentro da especificação da ANP quanto ao GL, mas considerando os erros associados às medidas de GL, a opção mais segura é a lavagem por 60 minutos. A utilização de uma temperatura acima da ambiente não se mostrou necessária.

Assim como ocorreu com os adsorventes, o GLig não foi removido pela lavagem aquosa, conseqüentemente o GT não foi reduzido ao nível desejado. O IA também se manteve o mesmo do biodiesel não purificado (2,81 mg KOH/g).

Resultado semelhante foi obtido por Berrios e Skelton (2008) no estudo da purificação de biodiesel metílico com adsorventes comerciais e lavagem aquosa, no qual os tratamentos investigados não foram capazes de reduzir o IA e o percentual de glicérides em nenhum dos experimentos.

5.2.4 Cinéticas de dessorção em batelada utilizando metanol e etanol como solventes

Os experimentos de dessorção em batelada foram realizados conforme descrito na seção 4.2.5 (p. 79), com o objetivo de selecionar um solvente para a regeneração dos adsorventes. Em cada ensaio utilizou-se 1,0 g de adsorvente saturado e 40 mL de solvente (etanol ou metanol), submetidos a agitação por intervalos de tempo entre 1 e 180 minutos. As cinéticas de dessorção são apresentadas nas Figuras 5.10 e 5.11, onde m_{ads} é a massa de GL previamente adsorvida e m_{des} é a massa de GL dessorvida pelo solvente.

Como a regeneração de todos os adsorventes ocorreu em no máximo 60 minutos, os pontos experimentais referentes a ensaios com tempo superior a esse não foram apresentados, para que se tenha uma melhor visualização da dinâmica da dessorção.

Nas Figuras 5.20 e 5.21 é possível observar que não houve diferença significativa entre as dessorções utilizando etanol e metanol. Em todos os casos foi possível atingir a regeneração dos adsorventes, ou seja, a dessorção de praticamente 100% do GL previamente adsorvido.

A alta afinidade do glicerol com ambos os solventes, etanol e metanol, é explicada pelo fato de todos serem compostos polares. No entanto, devido ao etanol ser de procedência renovável e possuir menor toxicidade, foi o álcool selecionado para realizar a regeneração dos adsorventes nos ensaios em fluxo contínuo.

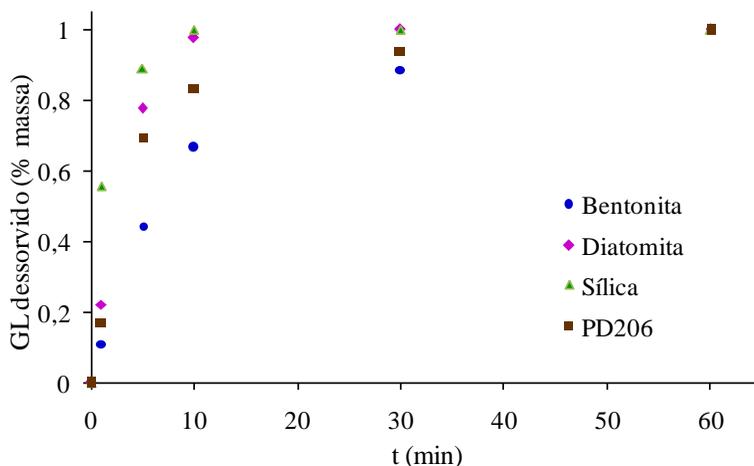


Figura 5.20: Cinéticas de dessorção de GL em batelada utilizando etanol como solvente.

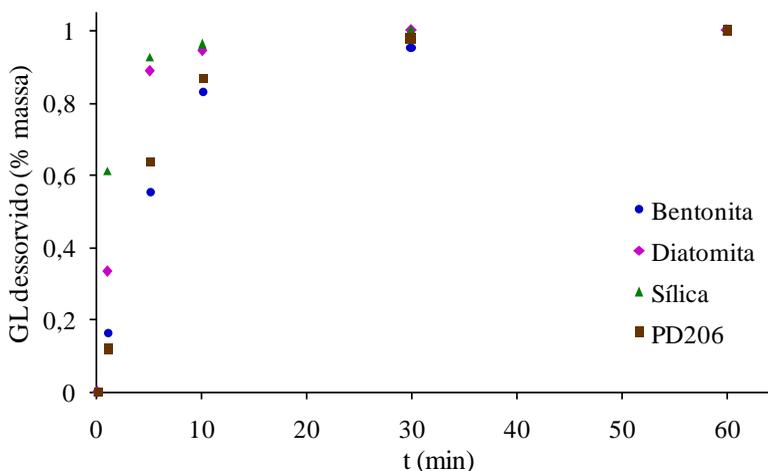


Figura 5.21: Cinéticas de dessorção de GL em batelada utilizando metanol como solvente.

5.3 PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Como a bentonita e a diatomita A se apresentam sob a forma de pós de granulometria muito baixa, esses adsorventes foram pelletizados para viabilizar sua utilização em processos de sorção em fluxo contínuo.

A pelletização foi realizada fixando-se os adsorventes na superfície de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), aplicando a metodologia desenvolvida por Lopes *et al.* (2006). Os procedimentos experimentais realizados para a pelletização estão descritos na seção 4.3 (p. 79).

Nos experimentos de fixação de bentonita e diatomita em EVA foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19: Fixação de bentonita e diatomita A em EVA.

Ensaio	T (°C)	t (min)	Fixação de diatomita (g bentonita/g <i>pellet</i>)	Fixação de bentonita (g diatomita/g <i>pellet</i>)
1	140°C	120	Não determinada*	Não determinada*
2	140°C	90	Não determinada*	Não determinada*
3	125°C	120	0,135	0,122
5	125°C	90	0,135	0,117
5	110°C	120	0,129	0,119
6	110°C	90	0,124	0,119
7	110°C	60	0,126	0,118
8	110°C	60	0,132	0,125
9	110°C	60	0,137	0,115

*Partículas fundidas e aglomeradas, inviabilizando a pesagem final.

Em todos os ensaios a 140°C as partículas de EVA ficaram totalmente fundidas e aglomeradas, indicando que esta temperatura é excessiva para essa aplicação.

A 110 e 125°C houve boa fixação dos adsorventes no polímero, não ocorrendo aglomeração ou fusão de partículas de EVA. Pela semelhança entre os resultados obtidos utilizando 110 e 125°C, nos diferentes tempos testados, adotou-se a condição mais econômica: aquecimento a 110°C por 60 minutos. Nessas condições, verificou-se uma fixação média de 0,119 g de diatomita A em 1g de *pellets* e de 0,132 g de bentonita em 1 g de *pellets*. A fixação de maior massa de bentonita no EVA pode ser explicada pela maior densidade da bentonita

(2.509 kg/m^3) quando comparada à densidade da diatomita (2.370 kg/m^3).

Os pellets obtidos são apresentados nas Figuras 5.22 e 5.23. O diâmetro médio dos pellets, obtido por peneiramento, é de 2,8 mm.



Figura 5.22: Pellets de bentonita obtidos.



Figura 5.23: Pellets de diatomita obtidos.

5.4 ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO USANDO BIODIESEL ETÍLICO

Após a peletização dos adsorventes alternativos que resultaram em melhor desempenho nos testes em batelada (bentonita e diatomita A), foram realizados os ensaios de adsorção e dessorção do GL presente no biodiesel etílico em fluxo contínuo.

As curvas de ruptura (adsorção) e eluição (dessorção) serão analisadas em tópicos separados para melhor visualização e interpretação dos dados experimentais obtidos.

5.4.1 Adsorção de GL em fluxo contínuo usando biodiesel etílico

Os ensaios de adsorção do GL presente no biodiesel etílico em *pellets* de bentonita, *pellets* de diatomita A e resina Purolite PD206, em fluxo contínuo, foram realizados conforme descrito na seção 4.4.2 (p. 81). As propriedades do biodiesel etílico utilizado são apresentadas na Tabela 4.1 (p. 68). O sistema experimental composto por bomba peristáltica, coluna e coletor automático de frações é apresentado na seção 4.4.1 (p. 80). Em cada ensaio foi utilizada uma massa de adsorvente (m_{ads}) de aproximadamente 1 g.

Na Figura 5.24 são apresentadas as curvas de ruptura de GL para diferentes vazões (Q) de biodiesel alimentado à coluna. A saturação do leito ocorre quando não há mais adsorção de GL, isto é, quando o teor de GL das amostras na saída da coluna é igual ao teor de GL inicial do biodiesel (0,27%).

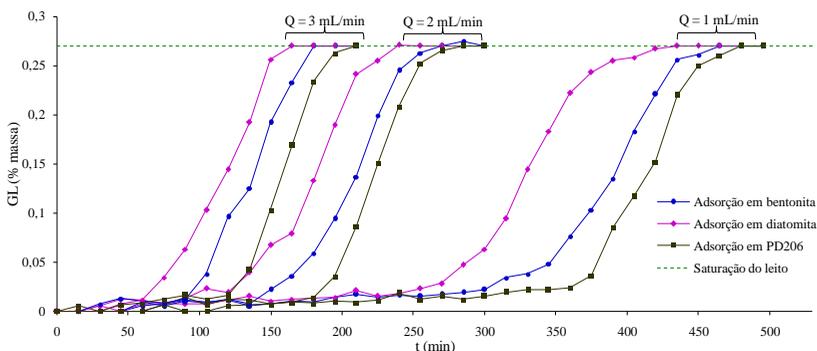


Figura 5.24: Curvas de ruptura de GL para diferentes vazões de biodiesel ($Q = 1, 2$ ou 3 mL/min, $m_{ads} \approx 1$ g).

O primeiro adsorvente a saturar-se foi a diatomita A, seguido pela bentonita e pela PD206, nas três vazões investigadas. É possível observar que a resina PD206 obteve o melhor desempenho quanto à remoção de GL do biodiesel, pois manteve amostras com baixos teores de GL por mais tempo. O aumento da vazão ocasionou saturações dos leitos mais rápidas, para os três adsorventes estudados. Entretanto, é preciso verificar se a massa de GL adsorvida nos ensaios não foi prejudicada pelo aumento da vazão.

Na Tabela 5.20 são apresentados os valores de massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e o tempo necessário para a saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio apresentado na Figura 5.24.

Tabela 5.20: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e tempo de saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio.

Propriedades dos ensaios	Q (mL/min)	Bentonita	Diatomita A	PD206
m_{GL} (g)	1	0,88	0,75	0,94
	2	0,95	0,81	1,03
	3	0,94	0,80	1,06
m_{ads} (g)	1	1,08	0,99	1,00
	2	1,07	1,01	1,00
	3	1,05	1,00	1,00
m_{GL}/m_{ads} (g/g)	1	0,81	0,76	0,94
	2	0,89	0,80	1,03
	3	0,90	0,80	1,06
t_{sat} (min)	1	465	435	480
	2	270	240	285
	3	180	165	210

Observando os valores de m_{GL}/m_{ads} e t_{sat} , conclui-se que o uso da vazão de 3 mL/min é vantajoso quando o objetivo é saturar os adsorventes, visto que os ensaios são finalizados em menores tempos, sem prejuízo às massas de GL adsorvidas. No estudo de adsorção de antocianinas do repolho roxo em bentonita realizado por Lopes (2006), o aumento da vazão afetou negativamente a capacidade adsorptiva por diminuir o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, prejudicando a transferência de massa. Entretanto, neste estudo, como a concentração de GL inicial do biodiesel é baixa (0,27%) e a migração do adsorbato para os adsorventes é rápida (conforme constatado nas cinéticas de

adsorção em batelada), foi possível aumentar a vazão consideravelmente sem que isso prejudicasse a capacidade adsorviva do leito.

As capacidades adsorvivas (m_{GL}/m_{ads}) obtidas no processo de adsorção em fluxo contínuo foram muito superiores às obtidas no processo em batelada (Tabela 5.13, p. 112). Reconhecidamente, o processo em fluxo contínuo apresenta vantagens sobre o processo em batelada, como o controle da vazão, melhor contato entre fluido e adsorvente e maior disponibilidade de adsorbato, visto que o fluido alimentado à coluna é rico em adsorbato durante todo o processo (COULSON e RICHARDSON, 1982).

Nos ensaios em batelada a bentonita em pó apresentou capacidades adsorvivas levemente superiores às da resina PD206, que por sua vez apresentou capacidades adsorvivas similares às da diatomita em pó (Tabela 5.13, p. 112). Entretanto, nos ensaios em fluxo contínuo a resina PD206 obteve o melhor desempenho, seguida pela bentonita e pela diatomita peletizadas, respectivamente. Tal fato possivelmente foi ocasionado pelo processo de peletização utilizado, no qual se perde parte da área superficial do adsorvente em pó, devido à fração do material que se liga à superfície do polímero durante a produção dos *pellets*.

Mesmo empregada em fluxo contínuo, a resina PD206 não alcançou a capacidade adsorviva máxima anunciada pelo fabricante, que é de 1,5 g/g. As capacidades adsorvivas obtidas para a resina PD206 neste trabalho foram superiores às obtidas por Berrios e Skelton (2008), cujos valores foram entre 0,48 e 0,63 g/g, mas devem-se considerar as diferentes condições utilizadas no referido estudo (biodiesel metílico com teores de GL de 0,10 e 0,11%, coluna carregada com 80 g de adsorvente e vazão de 4,17 mL/min).

Na Figura 5.25 os dados já apresentados na Figura 5.24 são plotados em termos do volume de biodiesel contido no interior da coluna em cada experimento, denominado volume de poro, sendo que:

$$\text{Número de volumes de poro} = \frac{V}{V_0} = \frac{V}{V_T \varepsilon}, \quad (5.2)$$

onde:

V = volume de solução (biodiesel) escoado durante todo o experimento (mL);

V_0 = volume de solução contido no interior da coluna (mL);

V_T = volume total da coluna (mL);

ε = porosidade do leito adsorvente.

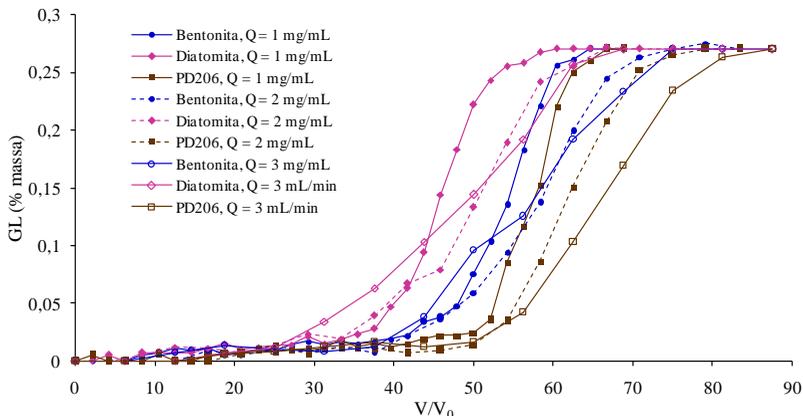


Figura 5.25: Curvas de ruptura de GL em termos do número de volumes de poro.

Observando a Figura 5.25 constata-se novamente que o aumento da vazão de biodiesel alimentado à coluna de 1 mg/mL para 3 mg/mL não foi prejudicial ao processo adsorptivo. O aumento da vazão apenas ocasionou uma maior dispersão da curva de ruptura, para todos os adsorventes, o que já era esperado.

Além de determinar as capacidades adsorptivas dos materiais, também é necessário verificar se o biodiesel purificado por estes atende às especificações da ANP. Nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28, os resultados já apresentados na Figura 5.24 são plotados em termos de porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, para cada vazão utilizada. Este modo de plotagem permite observar diretamente o volume de biodiesel que cada adsorvente foi capaz de purificar, considerando o limite máximo de GL estabelecido pela ANP (máx. 0,02% em massa).

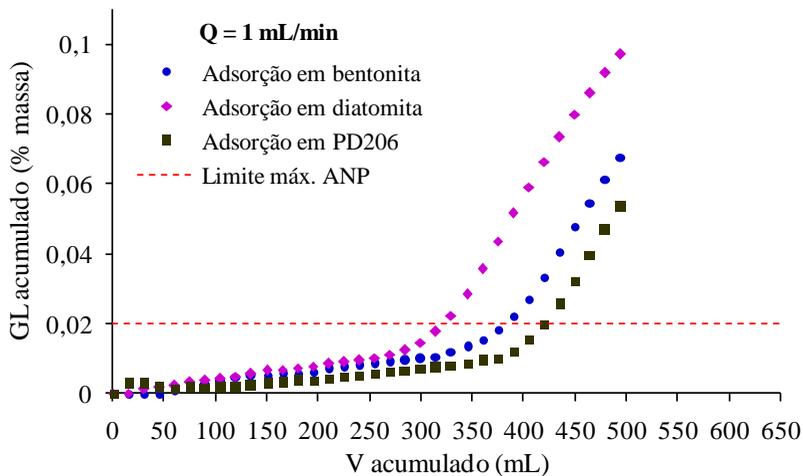


Figura 5.26: Porcentagem mássica acumulada de GL na saída da coluna em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 1 \text{ mL/min}$.

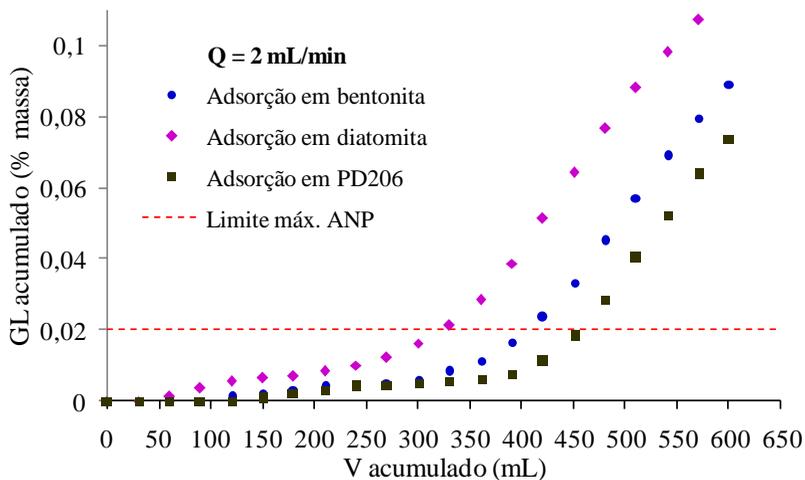


Figura 5.27: Porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 2 \text{ mL/min}$.

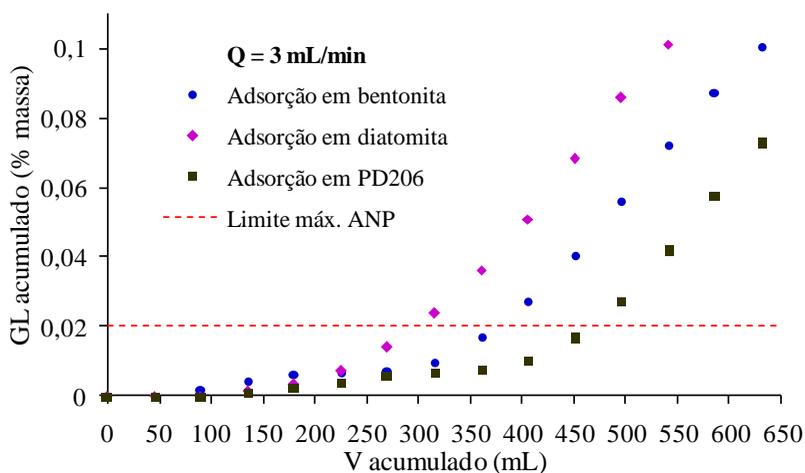


Figura 5.28: Porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 3 \text{ mL/min}$.

Na Tabela 5.21 são apresentados os valores de volume de biodiesel purificado para cada ensaio.

Tabela 5.21: Volume de biodiesel purificado (segundo limite máximo estabelecido pela ANP) e tempo necessário para a purificação em cada ensaio.

Resultado dos ensaios	Q (mL/min)	Bentonita	Diatomita A	PD206
Volume de biodiesel purificado (mL)	1	380	321	420
	2	402	319	453
	3	371	295	463
Tempo necessário para a purificação (min)	1	380	321	420
	2	201	160	227
	3	124	98	154

Como o teor de GL máximo em biodiesel permitido pela ANP é bastante reduzido, tal valor é atingido muito antes do momento da saturação dos adsorventes, de modo que o comportamento dinâmico inicial dos adsorventes é muito importante para que se obtenham

grandes volumes de biodiesel purificado numa única passagem pelo leito.

Ainda que a diatomita e a bentonita tenham apresentado maiores volumes de biodiesel purificado com o sistema operando às vazões de 1 e 2 mL/min, respectivamente, deve-se considerar que o tempo de purificação aumentou expressivamente com a redução da vazão. Também se deve considerar que em aplicações industriais é mais coerente empregar sistema formado por colunas em série e utilizar os adsorventes até a saturação, do que realizar a purificação com um único leito subaproveitado, que necessite ser regenerado antes de sua saturação.

5.4.2 Dessorção de GL em fluxo contínuo usando etanol

Após cada ensaio de adsorção, a dessorção do GL foi realizada usando etanol absoluto, conforme descrito na seção 4.4.3 (p. 81). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31.

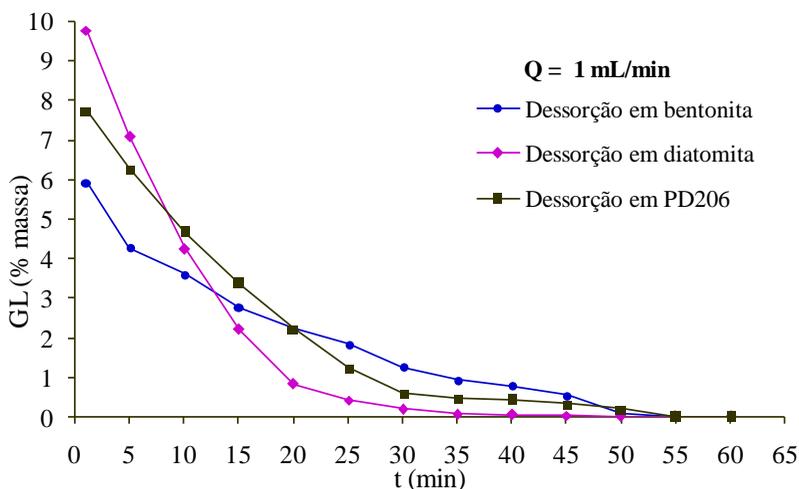


Figura 5.29: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 1$ mL/min.

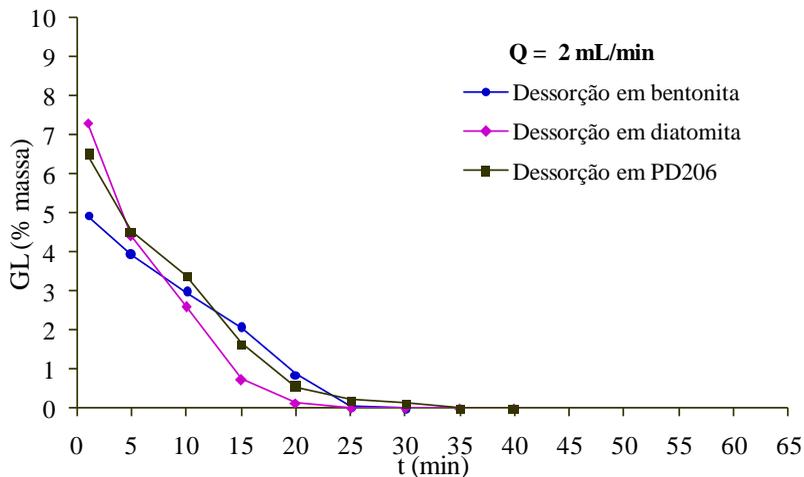


Figura 5.30: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 2 \text{ mL/min}$.

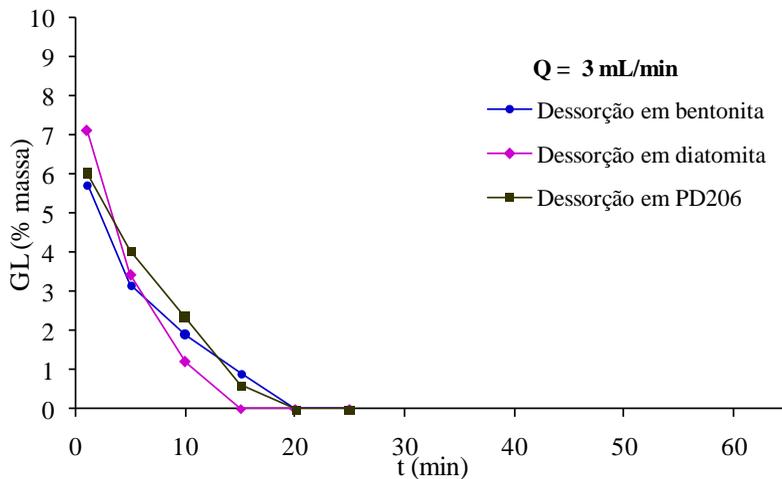


Figura 5.31: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel etílico, $Q = 3 \text{ mL/min}$.

Ao realizar a dessorção do GL com etanol, foram obtidas amostras com valores de teor de GL muito superiores ao teor inicial do biodiesel, para todos os adsorventes estudados. Isto ocorre porque a

substituição do biodiesel pelo etanol provoca grandes alterações nas características do meio, relacionadas à alteração da polaridade e da força iônica (STARR e PARLANGE, 1979; NOVY QUADRI, 1993; LOPES, 2006).

As velocidades de dessorção foram superiores às de adsorção (Fig. 5.24, p. 122) e as massas de GL adsorvidas (Tab. 5.20, p. 123) foram completamente dessorvidas, o que é explicado pela alta afinidade existente entre glicerol e etanol.

Na Tabela 5.22 são apresentados os tempos de regeneração aproximados e o volume de etanol consumido em cada regeneração.

Tabela 5.22: Tempo de regeneração e consumo de etanol em cada ensaio.

Resultado dos ensaios	Q (mL/min)	Bentonita	Diatomita A	PD206
Tempo necessário para a regeneração (min)	1	55	50	60
	2	30	25	35
	3	20	15	20
Volume de etanol consumido (mL)	1	55	50	60
	2	60	50	70
	3	60	45	60

Embora os adsorventes tenham apresentado dinâmicas de dessorção semelhantes, a diatomita apresentou regeneração mais rápida que a bentonita e a resina PD206 em todas as vazões estudadas, indicando que o glicerol se fixa de modo mais fraco a este adsorvente.

Observa-se que ao aumentar a vazão de etanol de 1 para 3 mL/min as dessorções são realizadas em menores tempos, sem que isso aumente significativamente o consumo de etanol dos ensaios. Deste modo, conclui-se que é vantajoso utilizar a vazão de 3 mL/min para realizar a dessorção de GL nas condições estudadas.

5.5 ENSAIOS DE SORÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO USANDO BIODIESEL METÍLICO

5.5.1 Adsorção em fluxo contínuo usando biodiesel metílico

Os ensaios de adsorção do GL presente no biodiesel metílico em *pellets* de bentonita, *pellets* de diatomita A e resina Purolite PD206, em fluxo contínuo, foram realizados conforme descrito na seção 4.4.2 (p. 81). As propriedades do biodiesel metílico utilizado são apresentadas na Tabela 4.2 (p. 69). Em cada ensaio foi utilizada uma massa de adsorvente (m_{ads}) de aproximadamente 1 g e vazão de biodiesel de 3 mL/min.

Na Figura 5.32 são apresentadas as curvas de ruptura de GL. A saturação do leito ocorre quando o teor de GL das amostras é igual ao teor de GL inicial do biodiesel metílico (0,12%).

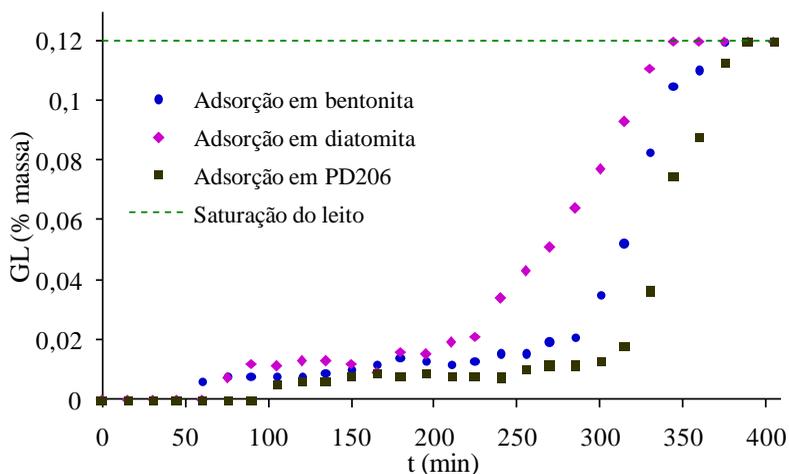


Figura 5.32: Curvas de ruptura de GL ($Q = 3$ mL/min, $m_{ads} \approx 1$ g).

De modo geral, as curvas de ruptura para a adsorção do GL presente em biodiesel metílico seguem a mesma tendência que as obtidas para adsorção de GL de biodiesel etílico (Figura 5.24, p. 122). O primeiro adsorvente a saturar-se foi a diatomita A, seguido pela bentonita e pela PD206, respectivamente, sendo que a resina PD206

obteve o melhor desempenho quanto à remoção de GL do biodiesel, mantendo amostras com baixos teores de GL por mais tempo.

Na Tabela 5.23 são apresentados os valores de massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e o tempo necessário para a saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio apresentado na Figura 5.32.

Tabela 5.23: Massa de GL adsorvida por massa de adsorvente (m_{GL}/m_{ads}) e tempo de saturação do leito (t_{sat}) em cada ensaio com biodiesel metílico ($Q = 3 \text{ mL/min}$).

Resultado dos ensaios	Bentonita	Diatomita A	PD206
m_{GL}/m_{ads} (g/g)	0,91	0,83	1,02
t_{sat} (min)	375	345	390

Nas condições experimentais utilizadas, não houve diferença significativa entre os resultados de capacidade adsorviva (m_{GL}/m_{ads}) obtidos para biodiesel metílico e biodiesel etílico (Tabela 5.20, p. 123). Os tempos necessários para a saturação do leito foram superiores nos ensaios utilizando biodiesel metílico devido à concentração de GL inicial neste (0,12%) ser consideravelmente inferior à do biodiesel etílico (0,27%).

Na purificação do biodiesel metílico, a resina PD206 novamente não atingiu a capacidade adsorviva máxima anunciada pelo fabricante (1,5 g/g). Porém, a capacidade obtida novamente foi consideravelmente superior às obtidas por Berrios e Skelton (2008), cujos valores variam entre 0,48 e 0,63 g/g. Entretanto, como comentado anteriormente, devem-se considerar as diferentes condições utilizadas no referido estudo (biodiesel metílico com teores de GL de 0,10 e 0,11%, coluna carregada com 80 g de adsorvente e vazão de 4,17 mL/min).

Na Figura 5.33 os resultados já apresentados na Figura 5.32 são plotados em termos de porcentagem mássica acumulada de GL em função do volume de biodiesel alimentado à coluna.

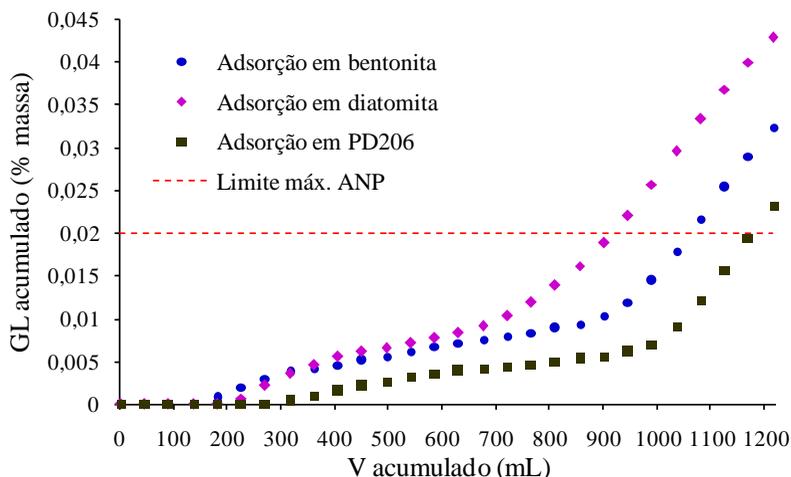


Figura 5.33: Porcentagem mássica acumulada de GL na saída da coluna em função do volume de biodiesel alimentado à coluna, $Q = 3 \text{ mL/min}$.

Assim como nos ensaios realizados com biodiesel etílico (Figuras 5.26 a 5.28, p. 126), a resina PD206 foi o material que purificou o maior volume de biodiesel (considerando a especificação da ANP para GL), seguido pela bentonita e pela diatomita A, respectivamente. Os volumes de biodiesel purificado foram superiores nos ensaios utilizando biodiesel metílico porque a concentração de GL inicial neste (0,12%) é consideravelmente menor que a do biodiesel etílico utilizado (0,27%).

5.5.2 Dessorção em fluxo contínuo

Após cada ensaio de adsorção utilizando biodiesel metílico, a dessorção do GL foi realizada usando etanol absoluto. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.34.

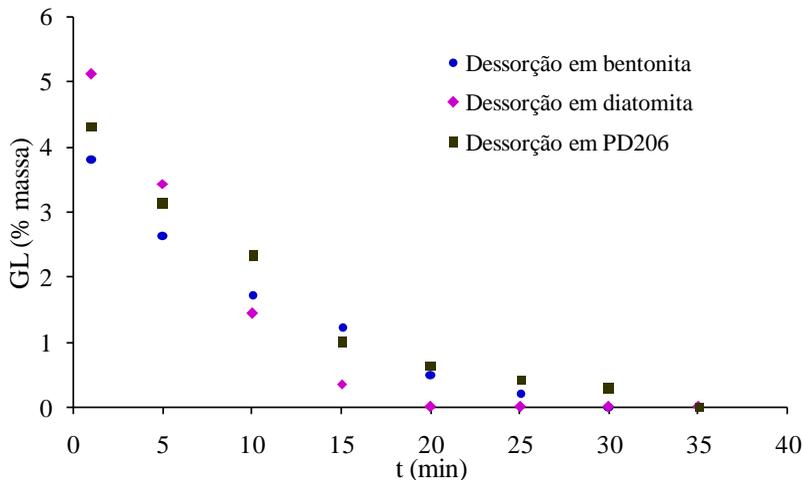


Figura 5.34: Curvas de dessorção de GL proveniente de biodiesel metílico, $Q = 3 \text{ mL/min}$.

Comparando as Figuras 5.34 e 5.31 (p. 129), observa-se um padrão semelhante nas dessorções de GL proveniente de biodiesel etílico e metílico utilizando etanol. Obtiveram-se amostras com valores de teor de GL superiores ao teor inicial do biodiesel e velocidades de dessorção superiores às de adsorção (Fig. 5.32, p. 131), devido à alta afinidade entre etanol e glicerol. Observa-se também que a regeneração dos adsorventes previamente saturados com GL de biodiesel metílico foi mais lenta que a dos saturados com GL de biodiesel etílico, mesmo partindo de concentrações iniciais de GL (m_{GL}/m_{ads}) semelhantes (Tabelas 5.20 e 5.23, p. 123 e 132). Em estudos de adsorção de corantes em argilas, Neumann *et al.* (2000) e Lopes (2006) sugerem que, quanto mais prolongado é o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, mais forte é a interação envolvida. É possível que fato semelhante ocorra na adsorção de GL nos adsorventes estudados, de modo que como os ensaios de adsorção de GL de biodiesel metílico foram mais longos, a interação entre GL e cada adsorvente foi mais forte, resultando em dessorções mais prolongadas.

5.6 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DA RESINA PUROLITE® PD206 EM FLUXO CONTÍNUO UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

O estudo de regeneração da resina PD206 com fluidos supercríticos foi realizado conforme o procedimento descrito na seção 4.5 (p. 82).

A resina foi previamente saturada com biodiesel metílico adicionado de glicerol P.A. Depois de atingido o equilíbrio, a capacidade de adsorção da resina foi de 0,71 gramas de GL por grama de resina PD206.

Nenhuma diferença foi encontrada nos teores mono-, di- e triglicerídeos determinados antes e após a adsorção. Resultado semelhante foi verificado por Berrios e Skelton (2008).

5.6.1 Dessorção de GL da resina utilizando CO₂ supercrítico puro

As cinéticas de dessorção de GL utilizando CO₂ supercrítico puro são apresentadas na Figura 5.35. A massa de amostra utilizada foi de 40 g (resina + glicerol + traços de biodiesel).

Utilizando CO₂ puro, a massa de GL dessorvida foi muito pequena. Isso ocorre porque o glicerol é um composto polar, e, portanto, tem baixa afinidade com o CO₂. Assim, é necessário o uso de um co-solvente aliado ao CO₂ para realizar essa dessorção.

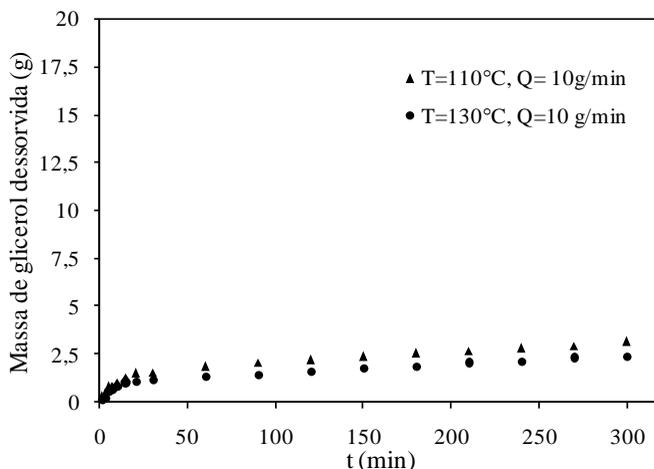


Figura 5.35: Dessorção de GL da resina PD206 utilizando CO₂ supercrítico puro.

5.6.2 Dessorção de GL da resina utilizando mistura etanol/CO₂

Como o CO₂ supercrítico não é um solvente adequado para realizar a dessorção do GL da resina, o etanol foi selecionado como co-solvente, por ser um composto polar, já utilizado no processo de produção de biodiesel e de grande disponibilidade no Brasil.

As cinéticas de dessorção de GL utilizando mistura supercrítica composta por 25% etanol e 75% CO₂ (razão molar) são apresentadas na Figura 5.36, juntamente com as cinéticas de dessorção em condições atmosféricas usando etanol absoluto, para fins de comparação entre os processos. A massa de amostra utilizada foi de 40 g (resina + glicerol + traços de biodiesel).

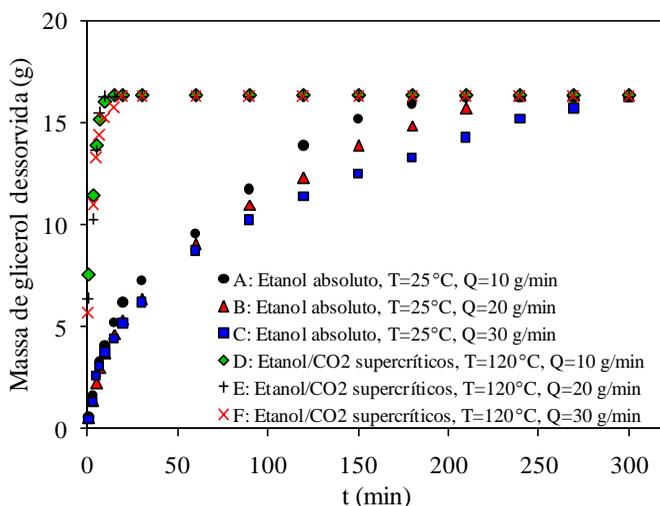


Figura 5.36: Dessorção de GL da resina PD206 utilizando etanol absoluto em condições atmosféricas ou mistura supercrítica etanol/CO₂.

As cinética demonstraram que ambos os métodos de dessorção podem remover o GL da resina. No entanto, usando fluidos supercríticos, a dessorção completa do GL (regeneração da resina) foi significativamente mais rápida. A Figura 5.37 mostra o tempo de regeneração e o volume de etanol consumido em cada experimento.

Sob condições atmosféricas utilizando etanol absoluto a regeneração da resina ocorreu entre 210 e 300 minutos (experimentos A, B e C), enquanto que utilizando fluidos supercríticos (25% etanol e

75% CO₂) a regeneração ocorreu entre 10 e 20 minutos (experimentos D, E e F). Logo, o volume de etanol consumido na dessorção utilizando fluidos supercríticos (0,05-0,19 L) também foi menor do que o consumido na dessorção utilizando etanol absoluto (2,66-11,39 L).

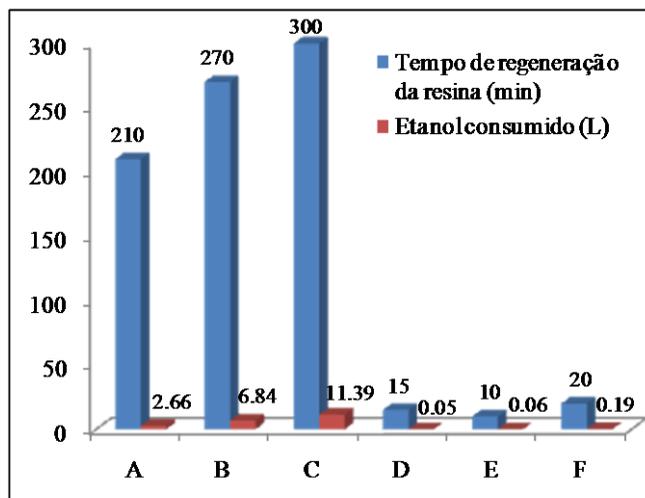


Figura 5.37: Comparação do tempo de regeneração da resina e do volume de etanol consumido utilizando etanol ou fluidos supercríticos.

A maior velocidade de dessorção obtida com o uso de fluidos supercríticos se deve às excelentes propriedades de transferência de calor e massa associadas aos fluidos supercríticos. O aumento da difusividade, diminuição da viscosidade e alta capacidade de penetração em estruturas porosas são características que fazem a difusão mais rápida em fluidos supercríticos que em líquidos (BRUNNER, 1994).

5.6.3 Planejamento experimental e otimização das condições de regeneração da resina utilizando fluidos supercríticos

Os métodos adotados para a realização do planejamento experimental e otimização da regeneração da resina são descritos na seção 4.5.3 (p. 84).

5.6.3.1 Desenvolvimento do modelo de regressão

Após observar que a regeneração da resina utilizando mistura supercrítica de etanol e CO₂ (1:3, razão molar) é muito mais rápida que a regeneração usando etanol absoluto em condições atmosféricas, experimentos adicionais foram realizados visando a otimização do processo.

Na Tabela 5.24 são apresentados a matriz do planejamento composto central (CCD – *Central Composite Design*) e os tempos de regeneração da resina (resposta) obtidos para cada experimento realizado.

Tabela 5.24: Matriz do planejamento e tempos de regeneração obtidos no processo de dessorção de GL utilizando fluidos supercríticos (Etanol/CO₂, razão molar 1:3).

Ensaio	Variáveis		Tempo de regeneração (min)
	Temperatura (°C)	Vazão mássica (g/min)	
1	110	10	7
2	130	10	20
3	110	30	7
4	130	30	30
5	120	20	10
6	120	20	10
7	120	20	10
8	106	20	5
9	120	34	20
10	134	20	30
11	120	6	15

P = 140 bar (constante); massa de amostra = 40g; concentração inicial = 0,71 gramas de glicerol por grama de resina; concentração final < 0,005% massa.

Os resultados apresentados na Tabela 5.24 foram analisados estatisticamente usando análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 5.25.

A análise de variância mostra que o modelo é altamente significativo. Pode-se observar que as somas quadráticas (SQ) da falta de ajuste e dos resíduos (6,37) são muito inferiores à SQ da regressão

(796,54), demonstrando que o modelo quadrático é estatisticamente significativo em relação à resposta. O valor da variação explicada (0,984) indica que apenas 1,6% das variações totais não são explicadas pelo modelo. O valor da máxima variação explicável (0,992) é suficientemente próximo da unidade, indicando uma boa concordância entre os tempos de regeneração experimentais e preditos. Além disso, o valor do teste de Fisher (F) calculado para os resíduos da regressão ($F_{\text{calc}} = \text{MQ}_{\text{regressão}}/\text{MQ}_{\text{resíduos}} = 125,44$) é muito maior do que o valor de F tabelado ($F_{\text{tab}} = F_{(\alpha=0,05; \text{GLib modelo}=5; \text{GLib resíduos}=5)} = 5,05$), indicando que o modelo obtido pode ser usado para fins de predição. Assim, todos os índices estatísticos mostram que o modelo obtido representa bem os resultados experimentais.

Tabela 5.25: ANOVA para a regeneração da resina PD206 utilizando fluidos supercríticos.

Fonte	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade (G_{Lib})	Média quadrática (MQ)	F	P
Regressão	796,54	5	159,31		
X_1	636,49	1	636,49	499,32	< 0,0001
X_2	36,49	1	36,49	28,63	0,0031
X_1^2	63,30	1	63,30	49,66	0,0009
X_2^2	63,30	1	63,30	49,66	0,0009
$X_1 X_2$	25,00	1	25,00	19,61	0,0068
Resíduos	6,37	5	1,27		
Falta de ajuste	6,37	3	2,12		

Varição explicada = 0,984; Máxima variação explicável = 0,992.

O modelo quadrático expresso em variáveis codificadas é apresentado na Equação (5.3). Todos os efeitos são significativos em um intervalo de confiança de 95% ($P < 0,05$), logo, nenhum efeito pode ser excluído do modelo.

$$Y = 10,02 + 8,97X_1 + 2,15X_2 + 3,4X_1^2 + 3,4X_2^2 + 2,5X_1X_2 \quad (5.3)$$

As Equações (5.4) e (5.5) podem ser usadas para obter os parâmetros decodificados, onde T e Q são os valores reais de temperatura (°C) e vazão mássica (g/min), respectivamente.

$$X_1 = \frac{T-120}{10} \quad \text{e} \quad (5.4)$$

$$X_2 = \frac{Q-20}{10} \quad (5.5)$$

A Figura 5.38 mostra uma comparação entre os valores experimentais do tempo de regeneração da resina e os valores previstos pelo modelo. Pode-se observar que os resíduos (distâncias entre os valores experimentais e os preditos) são pequenos, demonstrando novamente que o modelo é representativo.

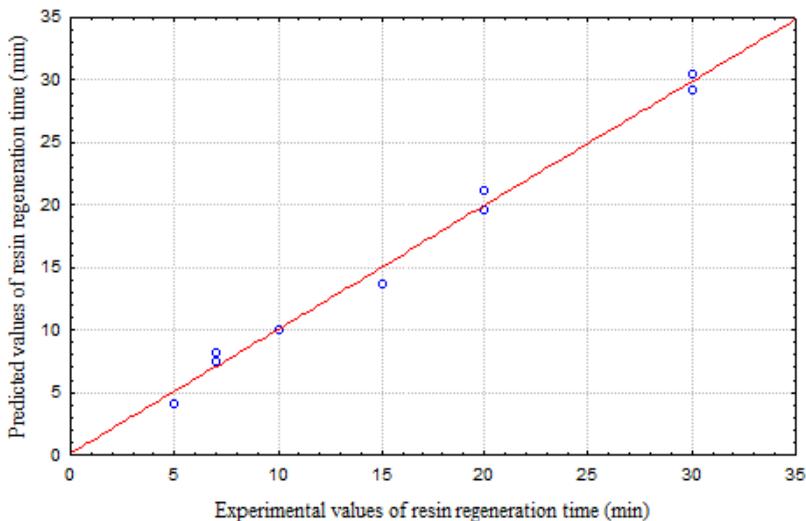


Figura 5.38: Comparação entre os valores de tempo de regeneração da resina experimentais e preditos.

5.6.3.2 Efeito dos parâmetros individuais e de sua interação sobre o processo

A partir do modelo desenvolvido (Equação (5.3)), pode-se observar que os dois coeficientes lineares apresentam valores positivos, indicando que os parâmetros individuais (temperatura e vazão mássica) têm efeito positivo sobre o tempo de regeneração da resina. No entanto, a temperatura (X_1) tem o maior valor do coeficiente, demonstrando que esta variável exerce o maior efeito sobre o tempo de regeneração da resina.

O grau de importância de cada parâmetro também pode ser avaliado pelo valor de F obtido pela ANOVA. Na Tabela 5.25, a temperatura (X_1) é o parâmetro com maior valor de F, indicando novamente o seu maior efeito sobre o tempo de regeneração da resina.

Derivando a Equação (5.3) em relação a X_1 (temperatura codificada), mantendo X_2 constante (vazão codificada), é possível avaliar o que ocorre com o tempo de regeneração da resina quando se varia a temperatura, mantendo a vazão constante:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 8,97 + 6,8X_1 + 2,5X_2 \quad (5.6)$$

A Equação (5.6) é a equação linear de um plano. Como essa derivada é um plano com os coeficientes positivos, pode-se avaliar o menor e o maior valor de derivadas aplicando os valores extremos dos intervalos do modelo:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 8,97 + 6,8(1,4) + 2,5(1,4) = 21,99 \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 8,97 + 6,8(-1,4) + 2,5(-1,4) = -4,05 \quad (5.8)$$

Desse modo, verifica-se que, na região de validade de modelo, há regiões em que o aumento da temperatura a vazão constante ocasiona uma diminuição do tempo de regeneração da resina e também há regiões onde esse aumento ocasiona o aumento do tempo de regeneração.

Do mesmo modo, para avaliar o que ocorre com o tempo de regeneração da resina quando se varia a vazão, mantendo a temperatura

constante, deriva-se e Equação (5.3) em relação a X_2 mantendo X_1 constante:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 2,15 + 6,8X_2 + 2,5X_1 \quad (5.9)$$

Como a derivada é um plano com os coeficientes positivos, avalia-se o menor e o maior valor de derivadas aplicando os valores extremos dos intervalos do modelo:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 2,15 + 6,8(1,4) + 2,5(1,4) = 15,17 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 2,15 + 6,8(-1,4) + 2,5(-1,4) = -10,87 \quad (5.11)$$

Assim, verifica-se o aumento da vazão a temperatura constante pode ocasionar tanto o aumento quanto a diminuição do tempo de regeneração da resina, na região de validade do modelo.

O efeito da interação entre temperatura e a vazão mássica sobre o tempo de regeneração da resina também é significativo e deve ser considerada. A Figura 5.39 mostra como a variação da temperatura afeta o tempo de regeneração da resina em três diferentes valores de vazão mássica.

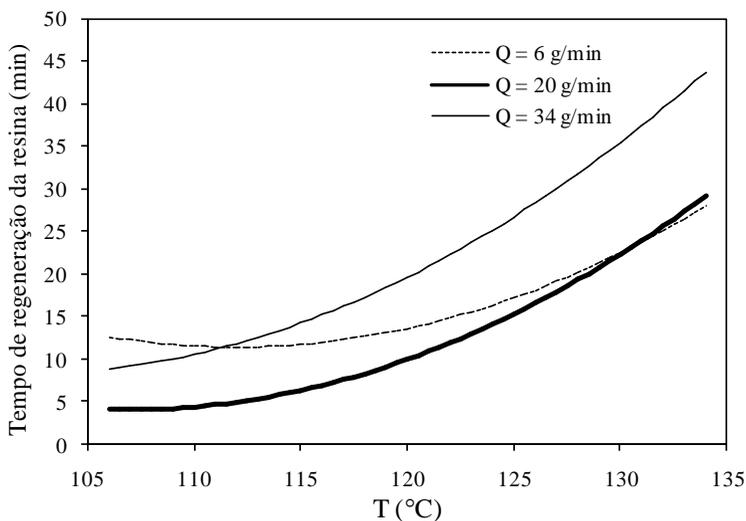


Figura 5.39: Efeito da interação entre temperatura e vazão mássica sobre o tempo de regeneração da resina. Etanol/CO₂ 25:75 (razão molar). Massa da amostra = 40 g.

O aumento da temperatura sempre resulta em um aumento do tempo de regeneração da resina para os fluxos de 20 e 34 g/min, e esse efeito é ainda mais pronunciado nas temperaturas mais altas empregadas neste estudo. No entanto, para a menor vazão mássica estudada (6 g/min), o aumento da temperatura provoca uma ligeira diminuição no tempo de regeneração da resina na faixa entre 106 e 110°C, e em seguida um aumento, que não é tão acentuado quanto o observado a maiores vazões mássicas. Pode-se observar que os menores tempo de regeneração da resina ocorrem nas temperaturas mais baixas aliadas a uma vazão mássica de 20 g/min. Isto será melhor investigado na próxima seção, pela otimização do processo.

5.6.3.3 Otimização do processo

A otimização do processo foi realizada por RSM, que é amplamente utilizada em processos químicos, incluindo a produção de biodiesel (GUI *et al.*, 2009; VALE *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2010). Neste estudo, as condições ótimas do processo correspondem ao ponto

mínimo do modelo de regressão, que prevê a combinação de parâmetros em que a regeneração da resina é realizada em tempo mínimo.

A Figura 5.40 mostra os pontos experimentais e a superfície obtida com o modelo de regressão desenvolvido para a dessorção supercrítica de glicerol a partir da resina PD206 (Equação (2)).

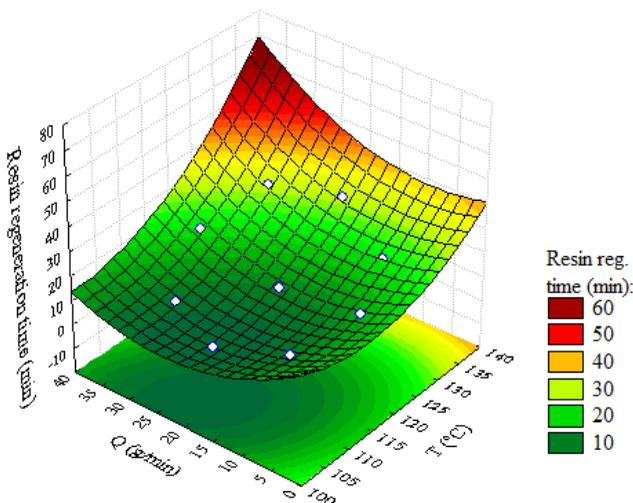


Figura 5.40: Superfície de resposta para a dessorção de glicerol a partir da resina PD206 usando fluidos supercríticos. Etanol/CO₂, razão molar 25:75, Massa da amostra = 40 g.

As condições ótimas do processo podem ser obtidas igualando as equações (5.6) e (5.9) a zero e resolvendo o sistema de duas equações e duas incógnitas obtido. Estas condições são apresentadas na Tabela 5.26, onde os valores previstos e experimentais de tempo de regeneração da resina são comparados.

Tabela 5.26: Condições ótimas para a dessorção de glicerol a partir de resina PD206 utilizando fluidos supercríticos.

Condições	Valores
Temperatura ótima (°C)	106,1
Vazão ótima (g/min)	21,9
Tempo de regeneração previsto (min)	3,99
Tempo de regeneração experimental (min)	4,17

O erro entre o tempo de regeneração observado experimentalmente e o previsto é de 4,5%, o que é esperado para o intervalo de confiança empregado neste estudo (95%). Isso novamente demonstra que o modelo é adequado para realizar previsões e as condições ótimas obtidas são significativas.

Em processos supercrítico, o aumento da temperatura pode causar dois efeitos opostos sobre a solubilidade: A) a alta pressão (muito acima do ponto crítico), um aumento na temperatura aumenta a pressão de vapor dos compostos a serem extraídos, aumentando a solubilidade; B) a pressões ligeiramente acima do ponto crítico, o aumento da temperatura a uma pressão fixa reduz a densidade do fluido supercrítico, reduzindo a solubilidade (BRUNNER, 1994). Neste estudo, a pressão utilizada (140 bar) está bem próxima da pressão crítica teórica calculada para a mistura etanol/CO₂ utilizada ($P_C = 126,3$ bar), de acordo com o método de Chueh-Prausnitz (REID et al., 1987). Portanto, há uma predominância do evento B - o processo de dessorção de GL a partir da resina PD206 foi mais rápido em baixas temperaturas, devido ao aumento da densidade de fluidos supercríticos, o que causou um aumento da solubilidade.

Sobre a vazão, o tempo de contato entre o solvente (fluidos supercríticos) e o soluto (GL) deve ser suficiente para que ocorra uma transferência de massa eficiente (RUTHVEN, 1984). Vazões muito altas implicam em baixo tempo de contato, resultando em maiores tempos de regeneração e desperdício de solvente, tal como ocorreu nos ensaios realizados a 30 e 34 g/min. Por outro lado, é possível atingir o consumo mínimo de solvente utilizando vazões abaixo da ideal, mas isto causa desperdício de tempo, como observado nos experimentos realizados a 6 e 10 g/min. A utilização das condições ótimas do processo evita o desperdício de energia e materiais e reduz o tempo do processo.

6 CONCLUSÕES

Primeiramente serão apresentadas as considerações e conclusões referentes aos ensaios de purificação do biodiesel etílico em batelada, seguidas pelas conclusões sobre os ensaios de peletização de adsorventes em pó e, finalmente, sobre os ensaios em fluxo contínuo usando biodiesel etílico e metílico.

6.1 PURIFICAÇÃO DO BODIESEL ETÍLICO EM BATELADA

A bentonita (1,25/kg) e a diatomita A (R\$ 2,50/kg) apresentaram desempenho à altura da resina Purolite[®] PD206 (aprox. R\$ 26,00/kg) quanto à remoção do GL.

A lavagem aquosa também remove o GL do biodiesel, mas gera grande volume de efluentes e mostrou-se mais um método mais lento.

Tanto a adsorção quanto a lavagem aquosa não foram eficientes em reduzir os glicerídeos e a acidez do biodiesel etílico, mas estes podem ser minimizados durante a produção.

No processo de dessorção, etanol e metanol mostraram desempenhos semelhantes como soluções de regeneração.

6.2 PELETIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ALTERNATIVOS

A peletização dos adsorventes alternativos atendeu ao objetivo de possibilitar a utilização destes em processos em fluxo contínuo, sendo que não se observou problemas como colmatação ou entupimento do leito em nenhum dos ensaios. A melhor condição para a peletização foi aquecimento a 110°C por 60 minutos, verificando-se uma fixação média de 0,119 g de diatomita em 1 g de *pellets* e de 0,132 g de bentonita em 1 g de *pellets*.

Ainda assim o processo de peletização necessita de aprimoramentos, de modo que os *pellets* obtidos possuam porosidade interna e menor diâmetro.

6.3 PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM FLUXO CONTÍNUO

As capacidades adsorptivas experimentais obtidas no processo de adsorção em fluxo contínuo foram muito superiores às obtidas no processo em batelada, devido às vantagens que o processo contínuo apresenta, como o controle da vazão e melhor contato entre fluido e adsorvente.

Os melhores resultados quanto à capacidade adsorptiva dos materiais foram obtidos utilizando vazão de biodiesel de 3 mL/min, para os três adsorventes.

Na regeneração dos adsorventes utilizando etanol, observaram-se velocidades de dessorção superiores às de adsorção, devido à alta afinidade entre o glicerol e este solvente.

6.4 PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO EM FLUXO CONTÍNUO

Não houve diferença significativa entre os resultados de capacidade adsorptiva obtidos para biodiesel metílico e etílico.

A regeneração dos adsorventes saturados com GL de biodiesel metílico foi mais lenta que a dos saturados com biodiesel etílico. Isto possivelmente se deve aos ensaios de adsorção de GL de biodiesel metílico terem sido mais longos, ocasionando uma interação mais forte entre o GL e cada adsorvente.

A bentonita peletizada apresentou desempenho próximo ao da resina PD206, justificando estudos sobre o aprimoramento da peletização desse adsorvente.

6.5 REGENERAÇÃO DA RESINA PD206 USANDO FLUIDOS SUPERCRTICOS

A dessorção de GL com fluidos supercríticos (25% etanol e 75% CO₂, razão molar) mostrou-se muito mais rápida e consumiu menos etanol do que a dessorção em condições atmosféricas.

Verificou-se que os efeitos da temperatura, fluxo de massa e interação entre ambos são significativos, mas que a temperatura é a variável que exerce o maior efeito sobre o tempo de regeneração.

As condições ótimas obtidas para a dessorção de GL da resina PD206 foram 106,1 °C e 21,9 g/min, no qual a resina foi regenerada em apenas 4 minutos e 20 segundos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuel for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233-271, 2007.

AKSOY, H. A.; KAHRAMAN, I.; KARAOSMANOGLU, F.; CIVELEKOGLU, H. Evaluation of Turkish sulphur olive oil as an alternative diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, p. 936-938, 1988.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Resolução ANP N° 4, de 2 de fevereiro de 2010**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>)> Acesso em: janeiro de 2011.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Biodiesel – Introdução**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1297793111415>> Acesso em: janeiro de 2011.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**, 2010.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437-443, 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Acrolein**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=102>> Acesso em: novembro de 2010.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel, **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 10, p. 2727-2741, 2008.

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

BARBARO, P.; LIGUO, F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 515–529, 2009.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p. 363-378, 2005.

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

BON, A. M. T. **Exposição ocupacional à sílica e silicose entre trabalhadores de marmorarias, no município de São Paulo**. 2006. Tese (doutorado em Saúde Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

BRADY, N.C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Tradução de Figueiredo Filho. 7 ed., Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 1989, 878 p.

BRASIL - **Lei Federal n. 11.097 de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n. 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em: janeiro de 2008.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, n.7, p. 1723-1732, 1940.

BRUNNER, G. **Gas Extraction - An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. New York: Steinkopff, 1994.

CAETANO, T. **Estudo da miscibilidade do etanol com componentes do biodiesel e do diesel**. 2003. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

CANAKCI, K.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183-190, 2007.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CARNEIRO, D.G.P.; MENDES, M.F.; COELHO, G.L.V. Desorption of toluene from modified clays using supercritical carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 4, p. 641-646, 2004.

CAVALCANTE, A.M.; TORRES, L.G.; COELHO, G.L.V. Adsorption of ethyl acetate onto modified clays and its regeneration with supercritical CO₂. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 75, 2005.

CEN - Comité Européen de Normalisation. **EN 14214** - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2010.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimisation of base-catalysed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy Fuels**, v. 18, p. 1888-1895, 2004.

CHAGAS, A. P. **Argilas, as essências da terra**, ed. 2. São Paulo: Moderna, 1996.

CNPE – CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. **Resolução n. 6, de 26 de outubro de 2009**. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2009/Resoluxo_6_CNPE.pdf> Acesso em: novembro de 2009.

COLLINS, C.; IDEKER, J.; WILLIS, G.; HURST, J. **Alkali-Silica Reaction: “The Cancer of Concrete”**. Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology. Disponível em: <<http://www.<ce.gatech.edu/~kkurtis/gwillis/learn4.htm>> Acesso em: setembro de 2010.

COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**. Tradução de C. Ramalho Carlos. 3 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982, v. 3, p. 573-601.

COUTINHO, M.R. **Obtenção de antocianinas em pó provenientes do repolho roxo (Brassica oleracea)**. 2002. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. 729 p.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97-110, 2007.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 77, p. 1263-1267, 2000.

DASGUPTA, A.; BANERJEE, P. MALIK, S. Use of microwave irradiation for rapid transesterification of lipids and accelerated synthesis of fatty acyl pyrrolidides for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Study of fatty acid profiles of olive oil, evening primrose oil, fish oils and phospholipids from mango pulp. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 62, n. 3, p. 281-291, 1992.

DE PAULA, A.J.A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J.P.; LUCIANO FERNANDO DOS SANTOS ROSSI, L.F.S.; NETO, P.R.C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 5-6, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 5-6, p. 466-487, 2005.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C.M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3572-3578, 2008.

DIAS, R. **Preparação de biodiesel em batelada e fluxo contínuo sob energia de microondas**. 2009. Proposta de Projeto de Pesquisa para Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; JIMÉNEZ, F. J. L. Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine. **Energy Fuels**, v. 17, n. 6, p. 1560- 1565, 2003.

DUNN, D. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 915-920, 2002.

ECHEVERRÍA, J.; INDURAIN, J.; CHURIO, E.; GARRIDO, J. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength and initial concentration on the retention of Ni on illite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 218, nº 29, p. 175-187, 2003.

FACCINI, C.S.; DA CUNHA, M.E.; MORAES, M.S.A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M.C.; RODRIGUES, M.R.A.; BENVENUTTA, E.V.; CARAMÃO, E.B. Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. **Journal of Brazilian Chemical Society**, In press, 1-6, 2010.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, P. 487-494, 2006.

FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS - FINEP. Chamada pública MCT/FINEP, Ação Transversal Biodiesel 10/2006. Disponível em: http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/acao_transversal/editais/Chamada_Publica_MCT_FIN_EP_Acao_Transversal_Biodiesel_10_2006.pdf Acesso em: março de 2007.

FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A.B.; INFORÇATI, P.F. Diatomita. In: **Série Rochas e Minerais Industriais**. CETEM, 2005, p. 399-411.

FREEDMAN, B; PRYDE, E.H.; MOUNTS, TL. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FRITZ W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 4, p. 731-741, 1981.

FRITZ W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 4, p 731-741, 1981.

GOMES, C.F. **Argilas - O que são e para que servem**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 456 p.

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

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.

Gui, M.M.; Lee, K.T.; Bhatia, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 286-292, 2009.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, p. 212-223, 1966.

HAMEED, B.H.; GOH, C.S.; CHIN L.H. Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1532-1537, 2009.

HARBEN, P.W.; KUZVART, M. Diatomite. In: **Industrial Minerals Global Geology**. London: Industrial Minerals Information, 1987, p.161-167.

HAYYAN, M.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I.M. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 116-120, 2010.

IARC - INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. **IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**. Lyon: IARC Press, 1997, v. 68, 506 p.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 429-436, 2007.

JEYASHOKE, N.; KRISNANGKURA, K.; CHEN, S. T. Microwave induced rapid transmethylation of fatty acids for analysis of food oil. **Journal of Chromatography A**, v. 818, n. 1, 1998, p. 133-137.

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

KIWJAROUN, C., TUBTIMDEE, C., PIUMSOMBOON, C. LCA Studies Comparing Biodiesel Synthesized By Conventional And Supercritical Methanol Methods. **Journal Of Cleaner Production**, v. 17, n. 2, p. 143-153, 2009.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059–1070, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005, 303 p.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - an economical source for biodiesel: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.

LEE, J.S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191-7200, 2010.

LEITE, R. C. C., SZULC, A., LEMOS, C. R., MACHADO, E., ARCOVERDE, W. L., **Quartzo: Da Magia às Fibras Ópticas**. São Paulo: Duas Cidades, 1992.

LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRA, R.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, K. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1330-1336, 2008.

LIU, K. S. Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 11, p. 1179-1187, 1994.

LOPES, T. J.; GONÇALVES, O. H.; QUADRI, M. G. N.; MACHADO, R. A. F.; QUADRI, M. B. Production of a clay-polymer composite aiming the removal of residual sodium from biodiesel. **Macromolecular Symposia**, v. 245-46, p. 191-198, 2006.

Lopes, T. J.; Quadri, M. G. N.; Quadri, M. B. Recovery of anthocyanins from red cabbage using sandy porous medium enriched with clay. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1-2, p. 97-106, 2007.

LOPES, T.J. **Desenvolvimento de estratégias pra aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais**. 2006. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. The emission characteristics of a small d.i. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 36, n. 5, p. 845-859, 2001.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.

MCKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R.; Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 8, p. 3043-3057, 1982.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; 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.

MEISINER, A. C. Diatomite, In: **Mineral Commodity Summaries**, US Bureau of Mines, 1981, p. 46-47.

MENDES, M.F.; COELHO, G.L.V. Desorption processes: Supercritical fluid regeneration of modified clays. **Adsorption**, v. 11, p. 139-146, 2005.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 9, p. 851-857, 2008.

MITTELBAACH, M., SCHOBBER, S. The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 817-823, 2003.

MITTELBAACH, M.; ENZELSBERGER, H. Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 5, p. 545-550, 1999.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MOTTA, J. F. M.; ZARNADO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 2, 2004.

NAWAR, W. W. Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n.4, p. 299-302, 1984.

NBB - NATIONAL BIODIESEL BOARD. **Biodiesel Definitions**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>> Acesso em: 20 de julho de 2008.

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health. **Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to crystalline silica**. Cincinnati: U.S. Department of Health, Education and Welfare; NIOSH. 1974. 131 p.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, nº 12, p. 1775-1783, 1998.

ÖZGÜL-YÜCEL S., TÜRKAY S. Purification of FAME by Rice hull ash adsorption. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, n.4, p. 373-376, 2003.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel no plural. **O futuro da indústria: Biodiesel**, p. 91-104, 2006.

PARENTE, E. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66 p.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 2001. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

PHAN, A.N.; PHAN, T.M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, 2005.

PREDOJEVIĆ, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3522-3528, 2008.

PUROLITE. Frequently Asked Questions about Purolite PD206. Disponível em:
<http://www.purolite.com/Library/Products/Resources/rid_44.pdf>
Acesso em: setembro de 2008b.

PUROLITE. Product Data Sheet – Purolite PD206. Disponível em:
<<http://www.b100wh.com/biodiesel/2pd206.pdf>> Acesso em: março de 2008a.

PUROLITE. **Safety Data Sheet – Purolite PD206**. Disponível em: <<http://www.purolite.com/RelId/606264/ProductID/482/isvars/default/catalysts.htm>> Acesso em: janeiro de 2011.

QUADRI, M. B. 2005. Comunicação pessoal. E-mail: m-quadri@enq.ufsc.br.

QUANTACHROME. **Quantachrome Corporation Catalogue**. An Introduction to BET Theory, 2000.

RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba – PR.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

RAUSSELL-COLOM, J. A.; SERRATOSA, J. M. Reaction of clays with organic substances. In: **Chemistry of Clays and Clay Minerals**. London: Longmans, 1987, p. 371-422.

REID, C.R., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E, **The Properties of Gases and Liquids**. 4 ed. New York: McGraw Hill, 1987, p. 127-134.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, p. 799-803, 2010.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225-231, 2001.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: hydrolysis and methyl esterification. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 115, p. 781-791, 2004.

SANTOS, J. P. Determinação do teor de ilita em argilominerais interestratificados a partir da análise do potássio total. **Sitientibus**, n. 18, p. 127-141, 1998.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989. v. 1, p 38-40.

SATTERFIELD, C.N. Adsorption. In: **Heterogeneous Catalysis in Practice**. New York: McGraw-Hill, 1980. p. 25-41.

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

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372-1378, 1987.

SILVA, C.L.M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 376-380, 2006.

SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

SIRIL, P.F.; CROSS, H.E.; BROWN, D.R. New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, p. 63–68, 2008.

SOUZA, S. P. **Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Ed. Blucher, 1975. v. 1.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S.B.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth. **Applied Energy**, v. 87, p. 2356-2359, 2010.

SUPPLE, B.; HOWARD-HILDIGE, R.; GONZALEZ-GOMEZ, E.; LEAHY, J.J. The Effect of Steam Treating Waste Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 175-178, 2002.

TAN, K.T.; GUI, M.M.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 82-87, 2010.

TAYLOR, D. R. JENKLIS, D. B.; UNGERMANN, C. B. Bleaching with alternative layered minerals: a comparison with acid-activated Montmorillonite for bleaching soybean oil. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 66, nº 3, p. 45-49, 1989.

THENG, B.K.G. **The Chemistry of Clay-Organic Reactions**. New York: John Wiley, 1974.

TSAI, W. T.; LIN, C. C.; YEH, C. W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 5, p. 838-857, 2005.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**, Energy Efficiency and National Renewable Energy Laboratory, 2 ed., 2006.

VALLE, P.; VELEZ, A.; HEGEL, P.; MABE, G.; BRIGNOLE, E.A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, J. of Supercritical Fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, p. 61-70, 2010.

VASQUES, E.C. **Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

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

YORI J.C., D'IPPOLITO S.A., BENITEZ V.M., 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.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2000. 70f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR.

ZANOTTO, S. P. **Utilização de sílica em reações de oxidação e esterificação**. 1998. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2003a.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, 229-240, 2003b.

ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica - Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, p. 1-38, 200.