

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE CANOLA POR ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO**

MATHEUS PEREIRA DE OLIVEIRA

Dissertação de Mestrado

Maringá

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

MATHEUS PEREIRA DE OLIVEIRA

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE CANOLA POR ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Coorientadora: Prof^a Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes

Maringá

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Oliveira, Matheus Pereira de.

O48p Purificação de biodiesel de óleo de canola por
adsorção em carvão ativado / Matheus Pereira de
Oliveira. -- Maringá, 2016.

92 f. : il.; color.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.

Coorientadora: Prof. Dr. Maria Carolina Sérgi

Gomes

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) -
Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

1. Biodiesel - Adsorção - Óleo de canola. 2.
Carvão ativado - Biodiesel. I. Pereira, Nehemias
Curvelo, orient. II. Gomes, Maria Carolina Sérgi,
coorient. III. Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia. III. Título.

660.28 CDD 21.ed.

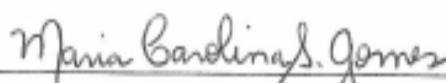
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Matheus Pereira de Oliveira** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 24 de fevereiro de 2016.

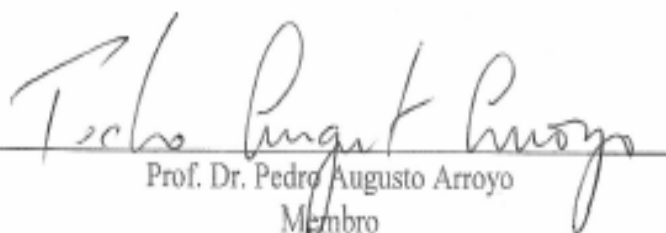
COMISSÃO JULGADORA



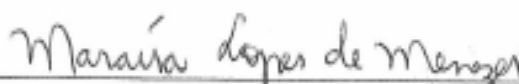
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador/Presidente



Prof. Dr.ª Maria Carolina Sergi Gomes
Coorientadora



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro



Prof. Dr.ª Maraisa Lopes de Menezes
Membro

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus familiares, pois sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis, excepcionalmente meu pai, um guerreiro que me ensinou e ainda me ensina que devemos encarar os desafios de cabeça erguida e com o pensamento na vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças e capacidade de aprender novas coisas, além de saúde e disposição para encarar novos desafios. Agradeço também a minha família e minha namorada Camila Camargo Garcia, pois sempre me apoiaram nos momentos difíceis, tanto emocionalmente como financeiramente.

Meus agradecimentos sinceros aos meus amigos de laboratório: Fernanda Naiara, Janaína Medeiros, Jéssica Violin, Thiago Pasa, Cézar Cancian, Alexandre Diório, entre outros, que contribuíram para a conclusão deste trabalho, discutindo sobre as análises e os métodos a serem seguidos, além de muito companheirismo e o compartilhamento de momentos felizes.

Agradeço também ao Thales Rossi e Felipe Gambaro, pois me ajudaram na elaboração deste trabalho e contribuíram para meu crescimento e o crescimento do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos de Separação.

Agradeço ao professor Dr. Pedro Arroyo, pelas dúvidas sanadas sobre o tema pesquisado, por seu interesse em saber sobre o andamento do trabalho, além de contribuir para meu crescimento acadêmico.

Agradeço à professora Dra. Maria Carolina Sergi Gomes, por sempre me ajudar nos momentos complicados, contribuindo para as organizações das idéias e dando sugestões que contribuíram para a organização deste trabalho, além de sempre acreditar em meu potencial.

Por fim, agradeço ao Professor Dr. Nehemias Curvelo Pereira, homem que apostou suas fichas em meu potencial, aceitando o desafio de me orientar, contribuindo para meu crescimento acadêmico, me acalmando nas horas difíceis, me ensinando a ter mais organização e responsabilidade.

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o processo de purificação de biodiesel produzido com os óleos de canola bruto e refinado, por rota alcalina, utilizando carvão ativado de origem mineral como adsorvente. A reação ocorreu a 30 °C para o óleo de canola bruto e 60 °C para o óleo de canola refinado, sendo que a razão molar de 1:7,5 foi utilizada para os dois tipos de óleo, assim como 1% de hidróxido de sódio como catalisador da reação. Desta mistura, após 1 hora de reação, o etanol em excesso foi retirado com um auxílio de um evaporador rotativo, em seguida, a mistura reacional foi colocada em um funil de separação para remover o glicerol formado. Para a remoção de glicerina livre, o biodiesel foi purificado utilizando carvão ativado em três temperaturas diferentes, sendo estas, 25, 40 e 65 °C. Para o biodiesel de canola refinado, nas temperaturas de 40 e 65 °C, o carvão ativado conseguiu adsorver mais glicerina livre enquanto que para o biodiesel bruto, os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 65 °C, Para o biodiesel do óleo de canola refinado a 40 °C houve remoção de 96,77% enquanto que para o biodiesel do óleo de canola bruto houve remoção de 97,28%. O modelo que melhor se ajustou aos dados da cinética de remoção de glicerina livre foi o de pseudo-primeira ordem, enquanto que o modelo que melhor se ajustou para os dados experimentais das isotermas de equilíbrio foi o de Freundlich. Estes modelos indicam que ocorreu fisissorção, que permite a reutilização do adsorvente, sendo muito interessante do ponto de vista econômico. O índice de glicerina livre do biodiesel purificado, tanto pelo método convencional quanto pelo processo de adsorção ficou abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 0,02% . O carvão ativado de origem mineral demonstrou-se um adsorvente eficiente para a purificação de biodiesel.

Palavras chave: Biodiesel; Adsorção; Carvão Ativado; Óleo de Canola.

ABSTRACT

This paper studied the purification process of biodiesel produced from crude and refined canola oil through alkaline route by using mineral activated carbon as adsorbent. The reaction occurred at 30°C for crude canola oil and at 60°C for refined canola oil. The molar ratio of 1:7.5 was used for both types of oil as well as a 1% solution of sodium hydroxide as catalyst. Out of this mixture, after 1 hour of reaction, the excess ethanol was removed by using a rotary evaporator and subsequently the reaction mixture was placed inside a separating funnel to remove the resulting glycerol. To remove the free glycerin, the biodiesel was purified by using activated carbon at three different temperatures: 25, 40 and 65°C. For refined biodiesel, at 40 and 65°C, the activated carbon adsorbed more free glycerin while for crude biodiesel the best results were obtained at 65°C. There was a 96.77% removal for refined biodiesel at 40°C while for crude biodiesel the removal was of 97.28%. The model that better fitted the kinetics data was the pseudo-first order while Freundlich model was the one that better fitted the equilibrium isotherm experimental data. The free glycerin index of the biodiesel purified by both conventional and adsorption methods was below the limit established by the ANP (Brazilian Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels), which is 0.02%.

Keywords: Biodiesel; Adsorption; Activated Carbon; Canola Oil.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	4
2.1	Biodiesel.....	4
2.2	Matérias primas para a produção de biodiesel	8
2.3	Álcoois para a produção de biodiesel	9
2.4	Tipos de catalisadores.....	10
2.5	Impurezas e especificações técnicas do biodiesel.....	12
2.6	Tipos de Purificação do Biodiesel	16
2.7	Purificação de Biodiesel por Adsorção	17
2.8	Adsorção	18
2.8.1	Adsorventes	20
2.8.2	Cinética de Adsorção	22
2.8.3	Isotermas de Adsorção	24
2.9	Conclusão da Revisão Bibliográfica.....	28
3	Materiais e Métodos	29
3.1	Matéria-prima.....	29
3.3	Produção de biodiesel.....	29
3.6	Caracterizações dos óleos de canola e dos biodieseis produzidos.....	31
3.6.1	Composição em ácidos graxos	31
3.6.2	Viscosidade e densidade	33
3.6.3	Índice de Acidez.....	33
3.6.4	Índice de Saponificação.....	34
3.6.5	Teor de umidade.....	34
3.6.6	Quantificação dos ésteres etílicos por cromatografia gasosa	34
3.7.1	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}).....	39
3.7.2	Microscopia eletrônica de Varredura	40
3.7.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	40
3.7.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	40
3.7.5	Área específica, volume e diâmetro dos poros por adsorção de N ₂ (BET)	41
3.7.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	42
4	Resultados e Discussão	42

4.1 Caracterização dos Óleos de Canola Bruto e Degomado.....	42
4.2 Caracterização do carvão ativado	46
4.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)	46
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ...	50
4.2.5 Área específica, volume e diâmetro dos poros por adsorção de N ₂ (BET) ..	51
4.3 Cinética de Adsorção.....	53
4.4 Isotermas de equilíbrio	63
4.5 Análise termogravimétrica do carvão ativado	68
4.6 Comparação dos métodos de lavagem e adsorção por carvão ativado.....	70
5. Conclusões	69
6. Referências.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade do biodiesel das principais normas regulamentadoras.	14
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de canola bruto.	42
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de canola refinado.....	43
Tabela 4 - Massa molar dos óleos de canola bruto e refinado e dos ésteres etílicos produzidos.	44
Tabela 5 - Características físico-químicas dos óleos de canola bruto e refinado.....	44
Tabela 6 - Índice de acidez dos óleos de canola bruto e refinado em diversos períodos.	45
Tabela 7 - Percentual mássico dos elementos constituintes do carvão ativado mineral.	49
Tabela 8 - Valores de área específica, volume e diâmetro dos poros do carvão ativado.	52
Tabela 9 - Índice de glicerina livre e porcentagem de remoção no equilíbrio químico.	54
Tabela 10 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.	55
Tabela 11 - Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	56
Tabela 12 - Índice de glicerina livre e porcentagem de remoção no equilíbrio químico.	60
Tabela 13 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.	60
Tabela 14 - Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	60
Tabela 15 - Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção.	66
Tabela 16 - Características dos biodieseis purificados por adsorção e por lavagem convencional.	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool de cadeia curta produzindo ésteres alquílicos e glicerol.	5
Figura 2 - Mecanismo de reação aceito para a transesterificação alcalina.	6
Figura 3 - Fluxograma completo do processo produtivo de biodiesel.	7
Figura 4 - Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil em fevereiro de 2015.	9
Figura 5 - Formação de metóxido de sódio a partir da reação entre o hidróxido de sódio e metanol.	11
Figura 6 - Fenômeno de adsorção.	19
Figura 7 - Superfície oxidada do carvão ativado. I ácido carboxílico, a: removido após 200 °C, b: removido após 325 °C, II: ácido carboxílico em forma de lactona, III: Compostos fenólicos, IV: Carbonila.....	21
Figura 8 - Etapas da cinética de adsorção.	23
Figura 9 Tipos de isothermas de adsorção em fase líquida.....	25
Figura 10 - Classificação dos tipos de isothermas em sistemas sólido-gás segundo a IUPAC.....	26
Figura 11. Varredura da amostra de glicerina.	38
Figura 12 - Curva de calibração da concentração de glicerina livre no espectrofotômetro.	38
Figura 13 - Perfil cromatográfico do óleo de canola bruto.....	42
Figura 14 - Perfil cromatográfico do óleo de canola refinado.	43
Figura 15 - Ponto de carga zero do carvão ativado mineral.	46
Figura 16 - MEV do carvão ativado mineral ampliado em 80x.	48
Figura 17 - MEV do carvão ativado mineral ampliado em 450x.	48
Figura 18 - Superfície do carvão ativado ampliado em 600x.	49
Figura 19 - Espectro de FT-IR do carvão ativado.....	50
Figura 20 - Isothermas de adsorção e dessorção de N ₂	53
Figura 21 - Cinética de adsorção de glicerina livre em biodiesel do óleo de canola refinado.	54
Figura 22 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 25°C.	57
Figura 23 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 40°C.	57
Figura 24 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 65°C.	58
Figura 25 - Cinética de adsorção de glicerina livre em biodiesel do óleo de canola bruto.	59
Figura 26 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 25°C.	61
Figura 27 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 40°C.	62
Figura 28 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 65°C.	62
Figura 29 - Dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto.....	64

Figura 30 - Dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola refinado.	64
Figura 31 - Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto.	67
Figura 32 - Ajuste das isotermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola refinado.....	67
Figura 33 - Análise termogravimétrica do carvão ativado antes e após a adsorção.	69

LISTA DE SIMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AGL – Ácidos Graxos Livres;

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

DAG – Diacilglicerídeos;

BET – Brunauer, Emmett e Teller;

CEN – Comite Europeu de Normalisation;

COCAMAR – Cooperativa Agroindustrial de Maringá;

COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa;

DEQ: Departamento de Engenharia Química;

DIC – Detector de ionização de chamas;

FTIR – Espectroscopia no infravermelho;

ISO – International Organization for Standardization;

IUPAC – International Union Pure and Applied Chemistry;

MAG – Monoacilglicerídeos;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

MME – Ministério de Minas e Energia;

PA – Padrão Analítico;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

TAG – Triacilglicerídeos;

UEM – Universidade Estadual de Maringá.

1 Introdução

Atualmente, o mundo vem discutindo formas de produção que sejam cada vez menos nocivas ao ambiente. Surge então, o conceito de sustentabilidade, que se tornou presente cada dia mais na cadeia produtiva. A pressão para que os países diminuam as emissões de dióxido de carbono é grande, principalmente, devido à queima de combustíveis fósseis de origem não renovável.

Uma alternativa viável ambientalmente aos combustíveis de origem fóssil é o biodiesel. Este é proveniente de gorduras animais, óleos vegetais e óleos de fritura quimicamente modificados, em um processo químico denominado transesterificação (KNOTHE et al, 2006). Serve como substituição total ou parcial em motores ciclo-diesel estacionários e em veículos automotores. Além de ser de origem renovável, a sua queima não emite compostos sulfurosos, pois não há enxofre em sua composição como no diesel fóssil (VAN GERPEN et al, 2004).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2014 o consumo de combustíveis cresceu 5,2% em relação ao ano anterior, com destaque para o biodiesel, que cresceu 17,2% enquanto que o consumo de diesel fóssil teve elevação de apenas 2,4%. A previsão de aumento de produção de biodiesel no Brasil é bem favorável, principalmente, porque a lei nº 13.033/2014 permitiu que a proporção de biodiesel no diesel fóssil fosse aumentada de 5% para 7%, em novembro de 2014.

A capacidade nominal de produção de biodiesel brasileira é cerca de 7,7 milhões de m³, porém o país produziu em 2014 3,4 milhões de m³, equivalente a 44,3% da capacidade total (ANP, 2015).

Dentre as tecnologias para produção de biodiesel a transesterificação é a mais utilizada devido sua simplicidade e custos operacionais mais baixos do que as demais. Esta consiste basicamente na mistura do óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta sob a presença de um catalisador alcalino, ácido ou enzimático. Os triacilglicerídeos, que são os maiores componentes de gorduras e óleos, são transformados em ésteres metílicos ou etílicos e glicerol.

Ocorrendo a separação de fases, o glicerol é separado da mistura de ésteres, estas que ainda contém alguns contaminantes tais como: resíduo de catalisador, mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres não reagidos, sabão, traços de glicerina, etanol ou

metanol não reagido e umidade. Para obter biodiesel livre de impurezas o método mais usual é a lavagem, podendo ser com água pura ou acidificada. Apesar de este processo ser eficiente é produzida uma quantidade elevada de efluentes, (MANIQUE et al., 2012).

Outra questão que afeta a credibilidade do biodiesel como um combustível totalmente ecológico é o fato de o álcool mais utilizado para a reação de transesterificação ser o metanol, este que em quase sua totalidade é derivado de produtos de origem fósseis como o gás natural, sendo produzido a partir do gás de síntese.

O Brasil é um dos maiores produtores de etanol anidro do mundo e sua utilização para a produção de biodiesel é de grande interesse, pois há uma maior oferta do produto (MA e HANNA, 1999).

A necessidade de se obter novas técnicas para a purificação de biodiesel visa baratear os custos de produção e gerar menos resíduos industriais.

A adsorção é uma técnica que é utilizada em vários processos industriais como tratamento de água, indústria petroquímica, biotecnologia entre outras. É uma técnica conhecida por ser utilizada no refino, como remoção de metais pesados de efluentes, remoção de materiais orgânicos, recuperação de produtos e remoção de produtos indesejáveis que estão diluídos em meio aquoso em baixas concentrações e purificação de gases (RUTHVEN, 1984).

Vários estudos estão sendo realizados para a purificação de biodiesel por adsorventes, devido à possibilidade de utilizar alguns resíduos industriais a partir do desenvolvimento de adsorventes alternativos que sejam capazes de promover a retirada dos contaminantes presentes no biodiesel, com a finalidade de tornar o processo mais simples, econômico e ambiental (VERA et al., 2011).

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a purificação por processo de adsorção empregando o carvão ativado de origem mineral como adsorvente, realizando a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo de canola refinado e o óleo de canola bruto, por transesterificação alcalina, utilizando etanol anidro como reagente e hidróxido de sódio como catalisador. Realizar sua purificação utilizando carvão ativado granulado de origem mineral, além de realizar outra purificação pelo método convencional, para fins de comparação. Para que o objetivo geral fosse alcançado houve a necessidade de atingir os objetivos específicos, que são: caracterização dos óleos de canola bruto e refinado, caracterização do adsorvente,

Capítulo 1 - Introdução

caracterização do biodiesel purificado pelo método de adsorção, realizar estudo cinético de adsorção de glicerina livre, realizar estudo de equilíbrio, caracterização do biodiesel purificado pelo método convencional, determinando a qualidade do produto final de acordo com as características estabelecidas pela ANP.

Esta dissertação está estruturada nos capítulos contendo: revisão bibliográfica necessária para a elaboração da mesma, materiais e métodos utilizados para que a pesquisa fosse realizada, resultados e discussões, conclusões e todas as referências necessárias para a elaboração desta.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível de origem renovável, oriundo de gorduras animais e vegetais, sendo basicamente uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa e totalmente miscível ao diesel de petróleo em qualquer proporção, muito comum em muitos países inclusive no Brasil, porém a mistura em si não pode ser denominada biodiesel. Geralmente as blendas são denominadas por siglas, como B20 ou B5 que representam uma mistura de diesel contendo 20 e 5% de biodiesel respectivamente (KNOTHE et al, 2006).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira define o mesmo como, um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2008).

Apesar de o biodiesel ser oriundo de gorduras animais, óleos vegetais e residuais, o uso destas matérias-primas direto nos motores a diesel pode acarretar em problemas sérios de funcionamento, tais como depósitos de carbono em várias partes do motor e espessamento do óleo lubrificante, pois os óleos vegetais e gorduras animais possuem propriedades físico-químicas diferentes do diesel de petróleo, sendo a principal delas a viscosidade cinemática (KNOTHE et al., 2006; MA e HANNA, 1999).

Para a adequação dos materiais graxos que resulte em um produto final com características semelhantes ao diesel de petróleo, quatro rotas se destacam sendo a microemulsificação, pirólise, blendas binárias de materiais graxos com diesel de petróleo e transesterificação (KNOTHE et al., 2006).

A pirólise ou craqueamento térmico consiste em modificar a estrutura química de uma substância utilizando temperaturas elevadas na ausência de oxigênio. As temperaturas são superiores a 450 °C então, para um balanço energético mais favorável, podem ser utilizados catalisadores que proporcionam a diminuição de energia no sistema acarretando em temperaturas menores (FUKUDA et al., 2001).

A técnica de microemulsificação é muito utilizada para resolver o problema da alta viscosidade cinemática dos materiais graxos (DANTAS, 2001).

A transesterificação é a técnica mais utilizada, pois a mesma é a única que produz ésteres alquílicos de óleos e gorduras (KNOTHE et al., 2006). A mistura de ésteres alquílicos possui propriedades similares às do diesel de petróleo, sendo utilizada em motores a diesel sem qualquer modificação estrutural (VAN GERPEN, 2005).

Esta técnica também pode ser denominada alcoólise e consiste na reação de um triacilglicerol, principal constituinte de gorduras animais e óleos vegetais, com um álcool de cadeia curta, sob a presença de um catalisador, produzindo então ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, conforme pode ser observado pela Figura 1 (MA e HANNA, 1999; VAN GERPEN, 2005).

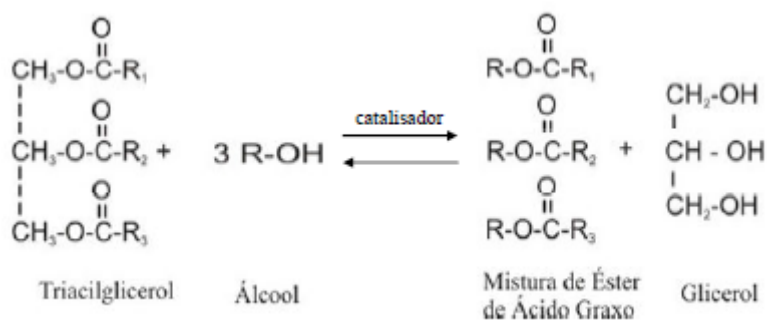


Figura 1 - Reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool de cadeia curta produzindo ésteres alquílicos e glicerol.
Fonte: Ma e Hanna (1999).

A reação de transesterificação alcalina completa passa por três reações sequenciais e reversíveis, gerando como intermediários diacilglicerol (DAG) e monoacilglicerol (MAG). No final da reação serão formados 3 moléculas de ésteres alquílicos e 1 molécula de glicerol. Por ser uma reação reversível é necessário utilizar uma adição do álcool em excesso, para o equilíbrio químico favorecer a formação do produto desejado, segundo o princípio de Le Chatelier, que no caso são os ésteres alquílicos (KNOTHE et al., 2006; VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013). Pela Figura 2, é possível observar o mecanismo de reação mais aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerol com álcool de cadeia curta.

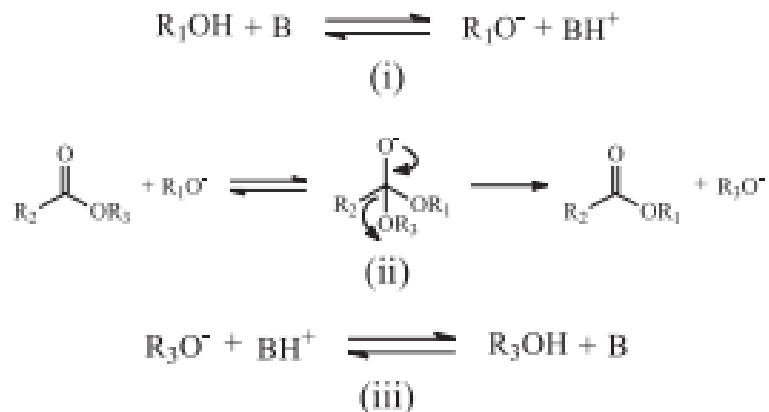


Figura 2 - Mecanismo de reação aceito para a transesterificação alcalina.

Fonte: SUAREZ et al., (2007)

A reação (i) corresponde à formação de um alcóxido, cuja mesma consiste na reação de uma base com um álcool de cadeia curta. Esta reação também gera como produto a água, que pode interferir na reação de transesterificação, algumas empresas utilizam o alcóxidos de sódio e potássio, que permitem um melhor rendimento. Na reação (ii), uma carbonila de um triacilglicerol sofre um ataque nucleofílico do alcóxido formando um intermediário tetraédrico. Pelo rearranjo deste intermediário, é formado então o éster alquílico e o ânion, que após a desprotonação do ácido conjugado formado na reação (i) regenera a base formando um diacilglicerol. Este processo se repete até a formação dos três ésteres alquílicos e do glicerol (SUAREZ et al., 2007).

O processo de produção de biodiesel em escala industrial pode ser observado na Figura 3 na qual são apresentadas todas as etapas da escala produtiva do biodiesel.

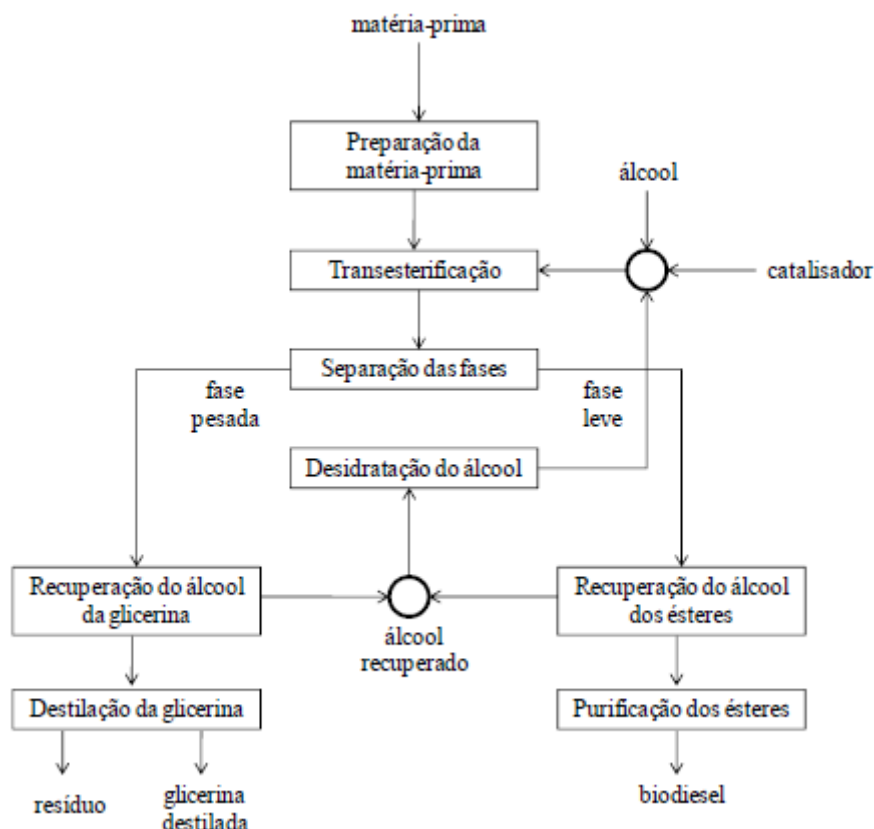


Figura 3 - Fluxograma completo do processo produtivo de biodiesel.

Fonte: Adaptado de Parente (2003).

Em pequenas plantas industriais que utilizam catálise alcalina homogênea, o processo pode ser realizado por batelada, já em plantas industriais maiores, o processo pode ser realizado de forma contínua em duas etapas de transesterificação, tendo uma menor utilização do álcool para a reação. Geralmente a matéria-prima possui um baixo teor de acidez, o que possibilita utilizar a temperatura variando entre 40 e 70 °C para uma maior pureza em ésteres alquílicos, pois esta faixa de temperatura influencia em uma maior velocidade reacional e a homogeneização dos reagentes. Temperaturas acima de 70 °C, além de necessitar maior gasto em energia, favorecem a reação de saponificação (KNOTHE et al, 2006; VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013). Feita a reação, o álcool em excesso é recuperado tanto dos ésteres quanto do glicerol formado. Este, por sua vez é desidratado e reinserido no processo enquanto que o glicerol é destilado e os ésteres passam por um processo de lavagem para a retirada de impurezas geradas no meio reacional (PARENTE, 2003).

2.2 Matérias primas para a produção de biodiesel

A possibilidade de produzir biodiesel de várias matérias-primas distintas o torna muito importante ambientalmente e socialmente, pois o mesmo pode ser produzido em muitas regiões onde o clima não é favorável para a maioria das culturas (BRASIL, 2005).

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais. Estes são compostos basicamente de três mols de ácidos graxos ligados a um mol de glicerol, formando uma molécula denominada triacilglicerídeo ou triacilglicerol. Os ácidos graxos podem variar muito dependendo da matéria-prima, podendo ter mais ou menos cadeias carbônicas e insaturações. Assim, o perfil de ácidos graxos é muito importante para a decisão de qual matéria-prima utilizar, sendo que os ésteres derivados destes ácidos graxos podem influenciar nas condições de armazenamento e sua oxidação (KNOTHE et al., 2006; VAN GERPEN et al., 2005).

Os óleos vegetais brutos possuem, além dos triacilglicerídeos outros componentes que podem influenciar na produção de biodiesel. Fosfolipídeos, esteróis, ácidos graxos livres, água, substâncias corantes e alguns minerais são algumas das substâncias que podem interferir negativamente na reação de transesterificação (MA e HANNA, 1999).

Para um maior rendimento em ésteres, é aconselhável realizar alguns pré-tratamentos no óleo bruto. Uma alternativa mais economicamente viável ao refino do óleo é a degomagem. Este processo consiste em remover os fosfolipídeos mais conhecidos como gomas ou lecitina, pois os mesmos interferem no momento da lavagem do biodiesel bruto. Estima-se que o óleo degomado custe de 10 a 15% a menos do que o óleo refinado (KNOTHE et al., 2006).

O Brasil, por ser um país de dimensões continentais, possui em regiões distintas, matérias-primas que melhor se adaptam ao clima e solo da região. Entre as fontes oleaginosas mais abundantes no país destacam-se, soja, dendê, mamona, algodão, babaçu, girassol, nabo forrageiro e canola (BRASIL, 2005; POUSA et al., 2007).

Apesar de muitas matérias-primas serem utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil somente a soja e o sebo bovino se consolidaram neste segmento (ANP, 2015). Isto, porque a produção de soja e sebo é muito superior à outras culturas. Com base na

Figura 4 é possível observar a supremacia da soja e do sebo bovino como matérias-primas para a produção de biodiesel.

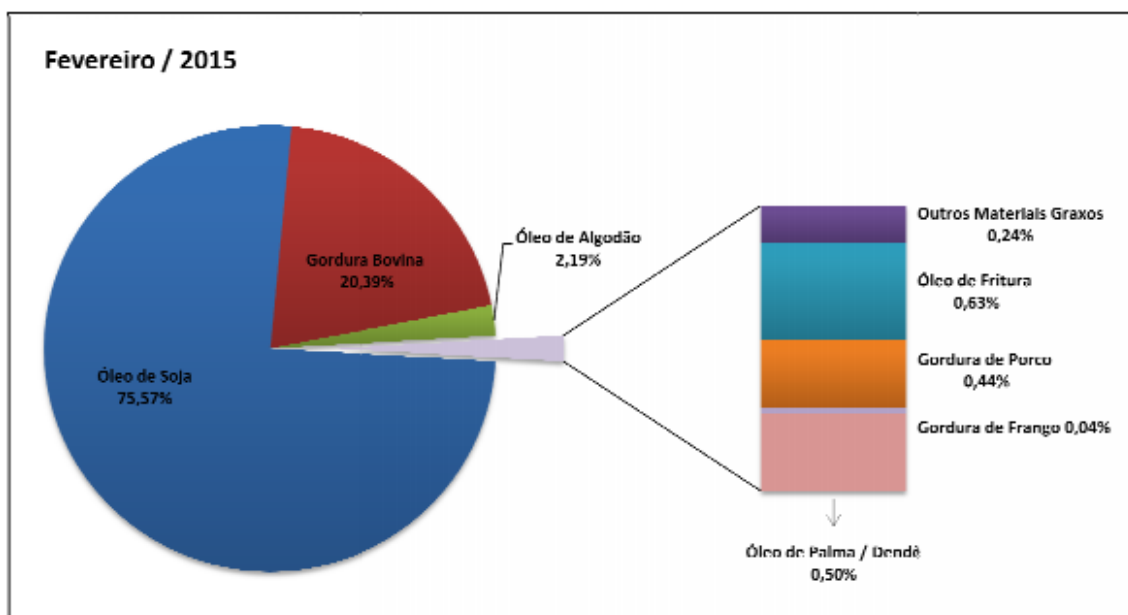


Figura 4 - Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil em fevereiro de 2015.
Fonte. ANP (2015)

Outra matéria-prima que se destaca no cenário mundial para a produção de biodiesel é o óleo de canola. A canola é uma cultura de inverno, desenvolvida por melhoramento genético da colza. Sua utilização para produzir biodiesel é interessante devido à mesma possuir cerca de 34 a 40% de óleo na semente, praticamente o dobro de percentual de óleo na soja. É a cultura mais utilizada para produção de biodiesel na União Européia (EMBRAPA, 2011; CONAB, 2011).

2.3 Álcoois para a produção de biodiesel

Para a transesterificação de óleos e gorduras, o principal reagente é o álcool. Geralmente os mais utilizados são os álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol, porém os que melhor se apresentaram tecnicamente e economicamente foram o metanol e etanol, principalmente por serem mais produzidos em escala industrial. Em muitos países o metanol é o álcool mais utilizado por fatores econômicos. No Brasil, o etanol anidro é mais abundante que o metanol, pois o país é

um dos maiores produtores de etanol no mundo (KNOTHE et al, 2006; MA e HANNA, 1999).

Além de ser mais barato em muitos países o metanol possui algumas vantagens em relação ao etanol, como o baixo teor de água, a maior facilidade de separação do glicerol dos ésteres metílicos no final da reação, além de ser utilizado em menor quantidade durante o processo. O metanol tem como desvantagem a sua alta toxicidade e sua origem provém principalmente de fontes não renováveis (MA e HANNA, 1999).

O etanol apresenta algumas desvantagens técnicas em relação ao metanol, principalmente pelo fato de o mesmo possuir mais um carbono em sua cadeia, que contribui para uma maior miscibilidade dos ésteres etílicos produzidos com o glicerol, dificultando, então, a separação de fases do biodiesel. Já o problema da água presente no etanol é resolvido utilizando etanol anidro, o mesmo que é adicionado na gasolina (MA e HANNA, 1999; BRUNSCHWING et al., 2011).

A grande vantagem do etanol deve-se ao fato de sua produção ser oriunda da biomassa, principalmente da fermentação alcoólica do mosto da cana-de-açúcar, sendo no Brasil um produto mais vantajoso comercialmente do que o metanol. O uso do etanol para a produção de biodiesel também contribui para a sustentabilidade do processo, sendo que as duas principais matérias-primas são de origem renovável (MONTEIRO et al, 2008; JOSHI et al, 2009).

Outra vantagem do etanol para a produção de biodiesel é que a presença de um carbono a mais na cadeia aumenta o número de cetano, que é o principal indicador de qualidade na ignição de motores a diesel (MA e HANNA, 1999; BRUNSCHWING et al., 2011).

2.4 Tipos de catalisadores

Devido à possibilidade de produzir biodiesel a partir de matérias-primas distintas, como, óleos vegetais “in natura” ou rejeitos de fritura e gorduras animais ocorre bastante variação na composição química destes produtos. As caracterizações mais importantes para definir o tipo de catalisador a ser utilizado são: composição em ácidos graxos, umidade ou a presença de ácidos graxos livres. A partir do conhecimento da matéria-prima a ser utilizada é que será definido qual o tipo de catálise será utilizada com a finalidade de obter o maior rendimento em ésteres alquílicos. Os processos mais

utilizados e estudados são catálise alcalina, ácida e enzimática, podendo ser homogênea ou heterogênea (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

A catálise alcalina homogênea é a rota mais utilizada para a produção de biodiesel no mundo inteiro. Sua vantagem se justifica devido à mesma ser mais rápida e exigir baixas temperaturas e pressão. Os catalisadores alcalinos são de custo baixo, menos corrosivo do que os catalisadores ácidos e também exigem uma menor quantidade de álcool no processo. O hidróxido de sódio e de potássio, por serem sólidos, mais fáceis de encontrar e por possuírem um custo relativamente mais baixo do que os alcóxidos de sódio e potássio, são mais utilizados para a reação de transesterificação (VICENTE et al., 2004; VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

Para a utilização da rota alcalina homogênea é extremamente importante que o óleo ou gordura a ser utilizado apresente baixos teores de ácidos graxos livres (AGL) e baixa presença de água no meio, pois estes favorecem a reação de saponificação, diminuindo o rendimento da reação. Uma vantagem que os alcóxidos de sódio e potássio levam em relação aos hidróxidos é que ao misturar o hidróxido com o álcool, a reação promove a formação de água. É possível observar pela Figura 5 a reação de formação de metóxido de sódio pela reação do hidróxido de sódio com metanol. Para cada 1 mol de metóxido de sódio gerado, é formado 1 mol de água, que favorece a formação de sabão a partir dos triacilglicerídios paralelamente com os ésteres, que no final da reação formará emulsões, gerando problemas no momento da purificação (MITTELBAACH et al., 1996; VISENTAINER E SANTOS JÚNIOR, 2013; MA e HANNA, 1999).



Figura 5 - Formação de metóxido de sódio a partir da reação entre o hidróxido de sódio e metanol.
Fonte: Adaptado de Solomons (1998).

Para matérias-primas com porcentagem de AGL acima de 4% (m/m) o uso de catálise ácida homogênea é recomendado. Sebo bovino, óleos residuais de fritura e óleos brutos costumam possuir acidez elevada. No meio ocorrerão reações de esterificação dos ácidos graxos livres seguidos da transesterificação das moléculas de

triacilglicerídeo. Este tipo de reação utiliza temperaturas maiores e uma quantidade elevada de álcool em relação à catálise alcalina. Outro problema é a necessidade de um maior tempo para que ocorra a reação, além dos ácidos utilizados como catalisador contribuírem para uma corrosão precoce dos equipamentos. Os ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico e clorídrico (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013; KNOTHE et al., 2006).

Como visto anteriormente, os catalisadores químicos geram alguns resíduos no final da reação, necessitando uma etapa de lavagem, tanto da glicerina como dos ésteres alquílicos. Uma alternativa para a formação de um produto com uma maior pureza é o uso de enzimas lipases como catalisadores. Estas enzimas possuem como vantagem esterificar tanto os AGL como os TAG, gerando uma glicerina com baixo teor de água e nenhum contaminante inorgânico. Porém, o alto preço das enzimas e a necessidade de um maior controle dos parâmetros operacionais contribuem para um custo muito elevado de produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A utilização de catalisadores químicos heterogêneos é uma alternativa aos catalisadores homogêneos, pois contribui para a eliminação das etapas de lavagem, sendo que após a reação, os catalisadores heterogêneos podem ser separados do meio por filtração. Os catalisadores heterogêneos são materiais com uma elevada área específica, possuindo vários sítios ativos, que são os locais onde ocorre a reação química. Estes sítios podem se comportar como ácidos ou bases de Lewis ou Bronsted-Lowry. Possuem como vantagem a possibilidade de utilização em reatores de leito fixo e o reaproveitamento do catalisador para outras reações. Como desvantagem, o alto custo de produção, sendo que o mesmo deve possuir uma boa seletividade para não favorecer a reação de produtos secundários indesejáveis (VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013).

2.5. Impurezas e especificações técnicas do biodiesel

O biodiesel, para ser comercializado como um biocombustível necessita preencher alguns requisitos básicos que irão conferir a qualidade do produto para que o mesmo não agrida os motores. Em alguns países existem órgãos especializados em vistoriar e assegurar que o produto chegue ao mercado com segurança. A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade do biodiesel em ésteres

metélicos de canola. No Brasil, o órgão responsável pela fiscalização é a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08), que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Esta resolução foi baseada em outros órgãos como a ASTM (*American Society of Testing and Materials*), por meio da norma ASTM D6751, que define os padrões de qualidade do biodiesel produzido nos Estados Unidos e na União europeia, sendo o órgão responsável pela definição e padronização do biodiesel a CEN (*Comité Européen de Normalisation*), pela norma EN 14214. A ASTM e EN são muito utilizados como referência base para outros padrões.

Alguns parâmetros como viscosidade cinemática, cinzas sulfatadas e ponto de fulgor foram baseados nas normas do diesel de petróleo. Outros parâmetros foram herdados das indústrias de oleoquímica (CRUZ et al., 2009).

O grande problema do biodiesel é que sua matéria-prima é muito heterogênea e depende da composição química do óleo utilizado. O número de insaturações, tamanho da cadeia carbônica de ésteres alquílicos e contaminantes característicos da matéria-prima podem causar problemas durante o processo de fabricação e estocagem (CRUZ et al., 2009).

Quando o processo de produção de biodiesel é feito pela rota alcalina homogênea, apesar de a maioria dos contaminantes serem miscíveis à glicerina formada, durante o processo de separação parte dos contaminantes ficam na fase dos ésteres alquílicos (VAN GERPEN et al., 2004).

Mesmo após a separação do glicerol com o biodiesel, pequenas gotículas de glicerol podem permanecer e gerar problemas de estocagem, promoção de entupimento no bico injetor e a sua queima nos motores a diesel liberam aldeídos para a atmosfera (MITTELBAACH, 1996).

A presença dos ácidos graxos livres pode acarretar degradação precoce dos componentes do motor, assim como a presença de sabões pode contribuir para o aumento da umidade do biodiesel (MEHER et al., 2006).

Teores de fósforo, enxofre, cálcio e magnésio são geralmente encontrados na composição básica da matéria-prima e podem danificar os motores, podendo formar incrustações nas partes dos mesmos (CRUZ et al., 2009).

A Tabela 1 demonstra todos os padrões de qualidade do biodiesel especificados pela ANP, ASTM e EN.

Tabela 1 - Padrões de qualidade do biodiesel das principais normas regulamentadoras.
Fonte. Adaptado de (Cruz et al., 2009)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ANP 07/2008	EM 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa Específica*	kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volum e	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbonos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	da 10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,020	---
Enxofre total, máx. *	Mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	---	1	1	3
Número de cetanos *	---	Anotar	51 (mín.)	47(mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	5	---

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 max	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 max	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 max	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 max	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 max	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel de petróleo

Como citado na Tabela 1, muitas especificações, como massa específica, viscosidade cinemática e número de cetano, foram baseadas nas mesmas especificações do diesel de petróleo, principalmente porque os motores não precisam sofrer alteração alguma quando é utilizado o biodiesel (KNOTHE et al., 2005).

2.6. Tipos de Purificação do Biodiesel

Quando a reação de transesterificação utiliza um catalisador homogêneo, os ésteres alquílicos formados necessitam de um processo de purificação para se enquadrarem nas especificações técnicas estabelecidas pelos órgãos reguladores. Como a transesterificação alcalina é mais utilizada, após o período reacional e a separação de fases entre os ésteres e o glicerol, o biodiesel é neutralizado com uma solução ácida seguido de diversas lavagens com água. A função do ácido é neutralizar o catalisador presente no meio e também quebrar as moléculas de sabão que se formaram no meio. Devido à força iônica dos ácidos inorgânicos, o sódio ou potássio do sabão, reagirá com o ácido formando então sais inorgânicos solúveis em água e ácidos graxos livres (AGL)

. As lavagens seguidas com água servirão para a remoção de glicerol livre no meio, sais e também restos de álcool não reagido. Utiliza-se primeiro a etapa de neutralização para que as outras etapas não formem emulsões, principalmente devido à presença de sabões e álcool não reagido (KHNOTE et al., 2006). Para este processo é recomendada a utilização de água aquecida (50-60 °C), pois a mesma evita a precipitação dos ésteres de ácidos graxos saturados e a formação de emulsão são evitados utilizando agitação suave (VAN GERPEN et al., 2004).

Apesar de a separação dos ésteres alquílicos e da água ser completa e rápida, a solubilidade de equilíbrio dos dois é mais elevada do que a especificação do teor de água no biodiesel B100, necessitando então, de um processo de *flash* para a retirada desta água residual (VAN GERPEN et al., 2004).

A etapa de purificação do biodiesel produzido ainda é um gargalo para a indústria, apesar de já existir tecnologias consolidadas para tal fim. A lavagem de biodiesel também é muito estudada por pesquisadores que buscam etapas mais eficientes e que promovam menos gastos.

Camarão et al. (2011) para purificar biodiesel de óleo de soja produzido por transesterificação alcalina, utilizaram cerca de 10% (v/v) de água acidificada com 2% (v/v) de ácido fosfórico a uma temperatura de 55°C e mantido sob agitação durante 5 minutos. Após a neutralização, foram realizadas cerca de 3 lavagens seguidas com água destilada a 55°C. Os autores obtiveram um biodiesel com o índice de acidez, resto de catalisador e metanol dentro da norma europeia EN14214.

Geris et al. (2007) purificaram biodiesel produzido por transesterificação alcalina de óleo de soja refinado e óleo de fritura usado, realizando uma lavagem com 20% (v/v) de uma solução ácida de ácido clorídrico a 0,5% (v/v), seguido de 20% (v/v) de uma solução saturada de NaCl e posteriormente outra lavagem com 20% (v/v) de água destilada. Após a separação de fases, o biodiesel lavado foi filtrado utilizando sulfato de sódio anidro para a remoção da umidade.

Karaosmanoglu et al. (1996) utilizaram três métodos para a purificação de ésteres metílicos derivados da transesterificação alcalina do óleo de canola. Foram realizadas lavagem com água destilada em 3 temperaturas diferentes (50, 65 e 80 °C), lavagem com água destilada e éter de petróleo e neutralização com ácido sulfúrico. A lavagem com água destilada a 50 °C proporcionou o melhor resultado, sendo que quanto maior a temperatura, menor era o rendimento.

Medeiros (2014) utilizou o método de centrifugação para a purificação de biodiesel de óleo de soja degomado e óleo de canola bruto, ambos produzidos por transesterificação alcalina, sendo que do ponto de vista econômico e ambiental, as melhores condições encontradas foram a adição de 10% de água, a uma rotação de 2000 rpm por 5 minutos.

Gomes et al. (2012) obteve um biodiesel de óleo de canola bruto produzido por transesterificação alcalina, com baixo teor de glicerol utilizando ultrafiltração por membranas. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 10% de água acidificada. A grande vantagem deste método é que o mesmo elimina a etapa de separação de fases por decantação.

2.7. Purificação de Biodiesel por Adsorção

Um processo alternativo à lavagem do biodiesel para a purificação do mesmo é a adsorção. Diversos estudos estão sendo realizados a fim de encontrar um processo adsorativo que seja viável economicamente e ambientalmente em relação à lavagem comum. Este método de purificação é conhecido como lavagem a seco ou “*Dry Wash*”. Basicamente consiste na remoção dos contaminantes do biodiesel por um adsorvente, sendo que, para que este fenômeno aconteça, é necessário uma afinidade entre os contaminantes (adsorvato) com a superfície do adsorvente.

Camarão et al. (2011) utilizaram para a purificação em batelada de biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, Magnesol® e Sílica. Os melhores resultados foram obtidos com 1 e 2% (m/m), respectivamente, obtendo um biodiesel de acordo com as normas regulamentadoras brasileiras.

Manique et al. (2012) purificaram via seca biodiesel de óleo de fritura usado, obtido por transesterificação alcalina, com cinza de casca de arroz a 4% (m/m), a temperatura de 65 °C durante 20 min, obtendo um biodiesel dentro das especificações.

Squissato et al. (2015) purificaram biodiesel de óleo de girassol obtido por transesterificação alcalina, utilizando polpa de eucalipto em leito fixo. O melhor resultado apresentado utilizou cerca de 1 g da polpa em uma coluna de 1,3 cm de diâmetro, com pressão de 18 psi, obtendo os valores de glicerina livre, metanol e umidade dentro das normas europeias.

Yori et al. (2014) purificaram biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, utilizando alguns tipos de Sílica. O processo de purificação foi realizado sob uma pressão de 0,2 bar. A Sílica Trisyl 3000 proporcionou o melhor resultado a uma temperatura de 90 °C, durante 45 min, tendo como resultado um biodiesel com teores de sabão, água, metanol e glicerina livre dentro dos limites estabelecidos pela ASTM.

Pasquini et al. (2015) testaram vários tipos de adsorventes naturais que possuem em sua estrutura básica a celulose e o amido. Os adsorventes utilizados foram celulose de eucalipto e as féculas de milho, mandioca, batata e arroz. Foram realizadas as purificações do biodiesel de girassol, obtido por transesterificação alcalina. Os ensaios de adsorção foram realizados durante 10 min a uma temperatura de 25 °C. Todos os adsorventes utilizados apresentaram uma boa redução de impurezas, porém a fécula de batata e mandioca apresentaram resultados que enquadram o biodiesel nas normas da ANP.

2.8. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa em que um ou mais constituintes de uma fase fluida, denominado adsorvato, passa para uma fase sólida, denominado adsorvente. Geralmente, este fenômeno parece ocorrer diante do resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido, que atraem as moléculas de um fluido em contato por tempo finito (RUTHVEN, 1984; GOMIDE, 1988).

Pela Figura 6, é possível definir o adsorvente como uma substância na qual ocorre em sua superfície o fenômeno da adsorção, o adsorbato como a substância química retida pelo adsorvente e o adsorvato como o fluido que está em contato com o adsorvente.

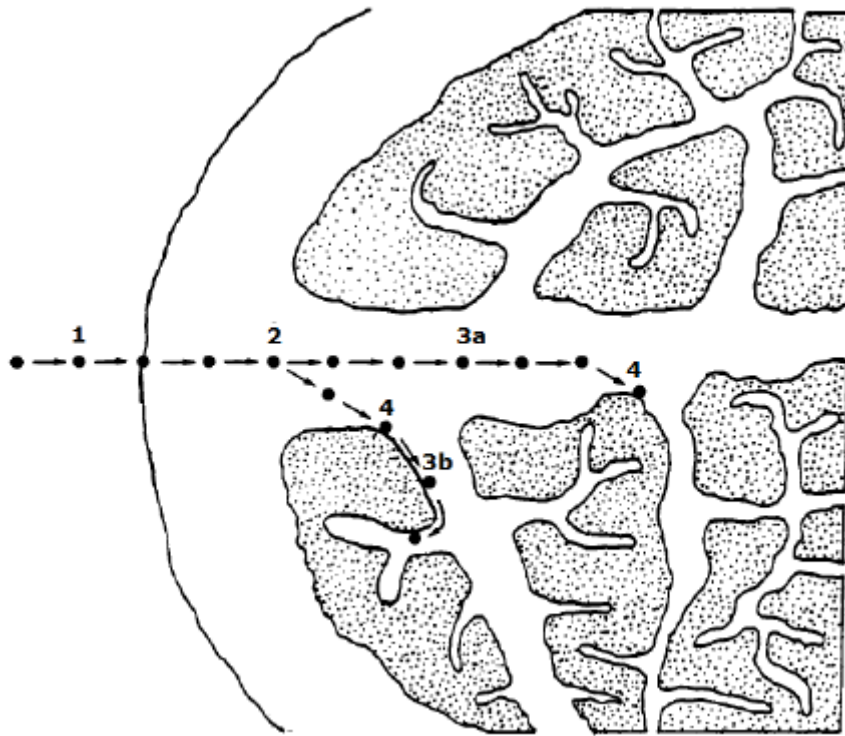


Figura 6 - Fenômeno de adsorção.
Fonte: WEBER & SMITH (1986).

Devido o fenômeno de adsorção ocorrer na superfície do adsorvente, quanto maior for a área específica do mesmo, maior a capacidade de adsorção do material. A tensão superficial das soluções, temperatura, natureza e concentração do adsorbato, podem influenciar negativamente ou positivamente na adsorção (GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1984).

O diâmetro do adsorbato e o diâmetro médio dos poros são importantes para um processo adsorvativo. Se o tamanho do adsorbato for maior que o diâmetro do poro, não ocorrerá a adsorção. Outro fator que influencia no processo adsorvativo é a polaridade do adsorvente. Adsorventes polares possuem mais afinidade com moléculas polares e vice-versa (GEANKOPLIS, 1993).

Na superfície dos sólidos, existem forças moleculares que são responsáveis pela adsorção. Estas forças podem ser fracas, denominadas forças de van der Waals, onde o processo adsorptivo é caracterizado por adsorção física ou fisiossorção. Este tipo de adsorção é vantajoso, pois ocorre a possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente. Outra força que pode ocorrer no fenômeno de adsorção é uma interação química entre o adsorvato e o adsorvente. Este tipo de interação é denominado de adsorção química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984; WEBER & SMITH, 1986).

Dentre as vantagens da utilização da adsorção referente a outras técnicas, destaca-se o custo inicial baixo, flexibilidade, projeto simples e fácil operação (RUTHVEN, 1984).

2.8.1. Adsorventes

Segundo Ruthven (1984) os adsorventes podem ser classificados como amorfos ou cristalinos. Para um adsorvente ser bom, são necessárias algumas características tais como, boa resistência mecânica, seletividade, baixa perda de carga, baixo custo, tamanho médio dos poros e principalmente uma boa área específica. Os adsorventes podem ser classificados como amorfos, destacando-se o carvão ativado e a sílica gel, e adsorventes com porosidade regular, como as zeólitas.

Existem relatos que o carvão ativado foi utilizado pelos egípcios cerca de 1600 AC para fins medicinais. Na Europa, o primeiro uso do carvão ativado foi para o refino do açúcar de beterraba devido ao bloqueio da Europa à França na era Napoleônica. Porém foi no início do século XX, durante as duas grandes guerras mundiais, que a necessidade de criar máscaras à prova dos gases tóxicos aumentou gradativamente as pesquisas e publicações sobre adsorção (SUZUKI, 1990).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados industrialmente e sua obtenção provém da decomposição térmica de materiais ricos em carbono. Suas principais fontes são: madeira, turfa, betuminosos, entre outros. Sua ativação é realizada com vapor de CO₂ ou vapor de água, a temperaturas bem elevadas (700 - 1000 °C). É classificado como um adsorvente amorfo e possui superfície apolar, embora possa ocorrer uma oxidação da superfície o tornando ligeiramente polar. Os complexos oxigenados encontrados na superfície do carvão são: ácidos carboxílicos fortes, ácidos carboxílicos fracos sob a forma de lactonas combinadas com carbonilas, compostos

fenólicos e carbonilas, como é possível observar pela da Figura 7. O carvão ativado é muito utilizado para a remoção de contaminantes para a obtenção de água potável, principalmente por possuir boa afinidade com substâncias orgânicas (GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

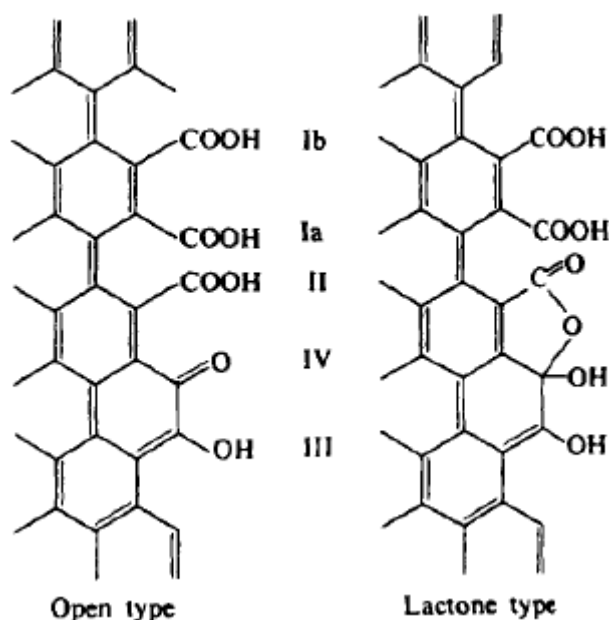


Figura 7 - Superfície oxidada do carvão ativado. I ácido carboxílico, a: removido após 200 °C, b: removido após 325 °C, II: ácido carboxílico em forma de lactona, III: Compostos fenólicos, IV: Carbonila

Fonte: SUZUKI (1990).

Alguns derivados de cinzas também compõem o carvão ativado. A quantidade pode variar de 1 a 12%. Estas cinzas são constituídas principalmente de sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e metais alcalinos ferrosos. Elas podem influenciar aumentando a hidrofília do carvão ativado e os efeitos catalíticos dos metais podem modificar o tamanho e a distribuição dos poros (SUZUKI, 1990).

A sílica-gel é um material amorfo, duro, possui alta porosidade e é granular. Sua obtenção é por meio da precipitação da sílica, a partir de soluções de silicato de sódio com ácidos. Na forma natural possui características apolares, mas quando se tem hidroxilas (silanol), a superfície fica com características polares e extremamente hidrofílicas. Após o processo de produção, durante a secagem, as partículas se aglomeram, formando uma estrutura microporosa. As sílicas-gel são classificadas como do tipo A e tipo B. Enquanto que a do tipo A possui poros de 2 a 3 nm, a do tipo B

possui poros com cerca de 7 nm. Elas são muito utilizadas para fins industriais principalmente para secagem de gases como o ar e hidrocarbonetos (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Assim como a sílica-gel, a alumina ativada também é utilizada para a desidratação de gases e remoção de gases polares em misturas com hidrocarbonetos. Sua produção consiste na desidratação e cristalização da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

As zeólitas são aluminossilicatos que incham conforme a temperatura aumenta, se estiverem em um ambiente úmido. Existem mais de 30 tipos de cristais de zeólitas naturais e possuem a vantagem de alguns tipos serem sintetizados. Sua estrutura é cristalina e composta por unidades tetraédricas no qual um átomo de silício (Si) está localizado no centro de quatro átomos de oxigênio (O) (SUZUKI, 1990). É muito utilizado na área industrial, principalmente para a adsorção de gases e suporte para catalisadores na área de refino de petróleo.

A Terra-fuller é uma argila natural muito utilizada para o clareamento, branqueamento e neutralização de óleos minerais, naturais, gorduras e graxas. Sua composição é basicamente por silicatos de alumínio e magnésio (GOMIDE, 1988).

2.8.2. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção relaciona a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos no fluido até o interior da partícula do adsorvente. Este processo inclui a migração do adsorvato até as regiões mais profundas.

O estudo da cinética de adsorção permite avaliar a determinação dos mecanismos envolvidos e os parâmetros que influenciam o sistema. A cinética de adsorção é determinada por uma série de estágios que são ilustrados na Figura 8.

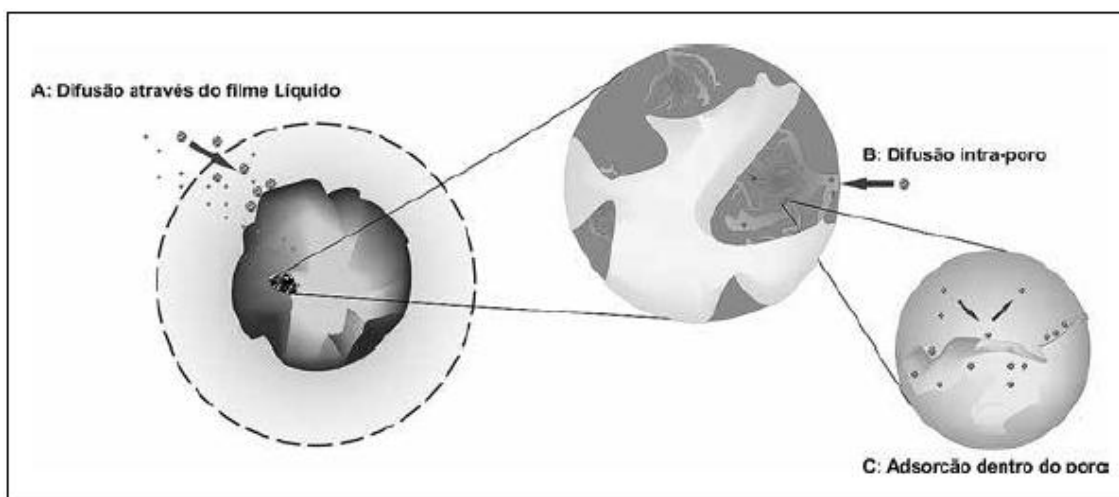


Figura 8 - Etapas da cinética de adsorção.

Fonte. Nascimento et al. (2014).

A fase A demonstra a transferência de massa externa, na qual corresponde a transferência das moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, intermediada pela camada de fluido que envolve a partícula. A fase B é aquela em que ocorre a difusão das moléculas de adsorvato para o interior dos poros. Na fase C ocorre a difusão das moléculas que serão adsorvidas na superfície do poro do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A primeira etapa pode ser afetada pela agitação e pela concentração do adsorvato, fazendo com que um aumento da concentração do adsorvato possa influenciar na difusão do mesmo para a superfície do sólido mais rapidamente. Alguns parâmetros podem afetar diretamente a velocidade de adsorção tais como: temperatura, pH, concentração inicial do adsorvato; agitação do meio; tamanho das partículas; distribuição do tamanho dos poros e força iônica (NASCIMENTO et al., 2014).

2.8.2.1 Modelo Cinético de Pseudo-primeira Ordem

O modelo de Lagergren (1898) propõe que a velocidade de remoção do adsorbato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação de velocidade é determinada por um modelo de pseudo-primeira ordem e foi desenvolvida para prever a adsorção em sistemas sólido-líquidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. A equação 1 representa a forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem desenvolvido por Lagergren (1898).

$$\text{Log}(q_{\text{eq}} - q_t) = \log(q_{\text{eq}}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (1)$$

Em que: q_t e q_{eq} são as quantidades de dsorvato adsorvido em um determinado tempo e no equilíbrio respectivamente ($\text{mg sol. g ads}^{-1}$), K_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo no equilíbrio ($1.\text{min}^{-1}$) e t é o tempo de coleta da amostra (min).

2.8.2.2. Modelo Cinético de Pseudo-segunda Ordem

Este modelo está associado a situações em que a taxa de adsorção/dessorção controla o processo, comportando como uma interção forte (PLAZINSKI et al., 2009). Este modelo considera que a velocidade de adsorção depende da quantidade de dsorvato adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida em equilíbrio (HO & MCKAY, 1998). Pela da equação 2 pode-se observar o modelo de pseudo-segunda ordem na forma linear.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{q_{\text{eq}}} t \quad (2)$$

K_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo no equilíbrio ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

2.8.3. Isotermas de Adsorção

Quando o fenômeno de adsorção é aplicado, em um determinado tempo o sistema entra em equilíbrio. Conhecer o momento de equilíbrio de adsorção é de extrema importância para a obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de adsorção. Para que o equilíbrio aconteça, é necessário que a concentração do dsorvato a ser adsorvido permaneça constante na fase fluida, indicando que o adsorvente atingiu a capacidade máxima de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas de adsorção são utilizadas para explicar a partir de fundamentação teórica, o equilíbrio de adsorção (CIOLA, 1981).

As isotermas de adsorção conseguem demonstrar a capacidade de adsorção de um adsorvente em relação ao adsorvato estudado, expressando a quantidade adsorvida pela quantidade de adsorvente, em função da concentração do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Outras informações relevantes também podem ser adquiridas a partir das isotermas de adsorção, como o mecanismo de adsorção.

O nome isoterma já indica que os ensaios são realizados a temperatura constante, podendo repetir os testes em batelada, em diferentes temperaturas constantes, gerando outro gráfico (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 9 demonstra e correlaciona os tipos de isotermas.

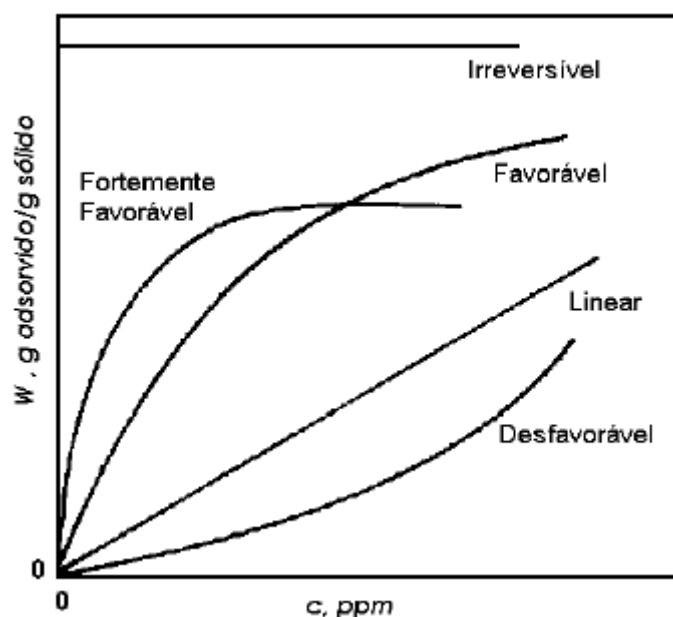


Figura 9 Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida
Fonte. GEANKOPLIS (1993).

A isoterma linear passa pela origem e determina que a quantidade adsorvida seja proporcional a concentração do fluido. As isotermas convexas são favoráveis devido ao fato que grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto e as isotermas côncavas são desfavoráveis que é devido a baixa afinidade/interação entre adsorvente e adsorvato (GEANKOPLIS, 1993).

A porosidade do adsorvente influencia o formato das isotermas de equilíbrio, das quais a IUPAC classificou-as em 6 formatos principais para a adsorção física em sistemas sólido-gás, sendo estes apresentados na Figura 10.

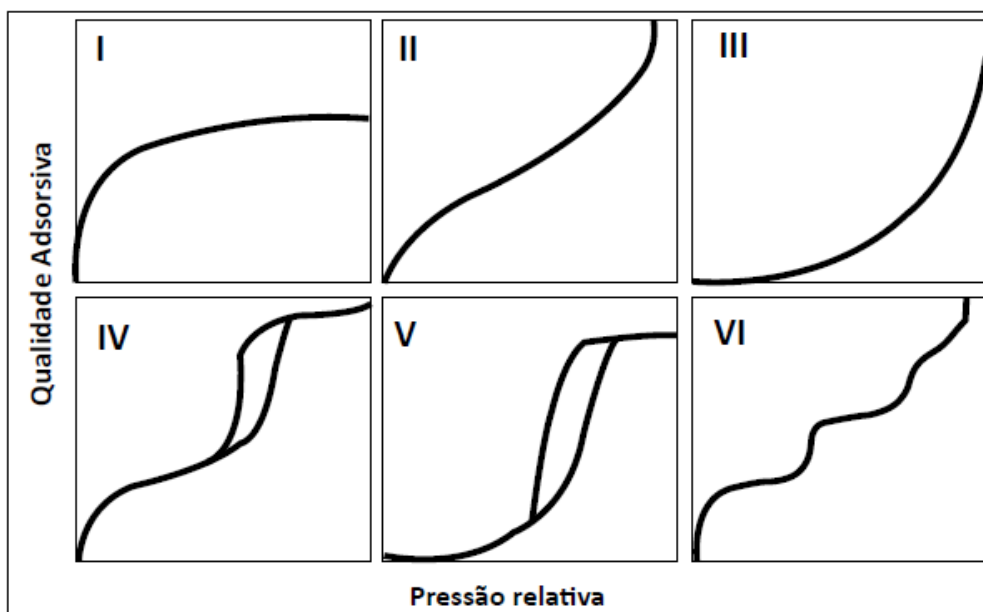


Figura 10 - Classificação dos tipos de isothermas em sistemas sólido-gás segundo a IUPAC. Fonte. Nascimento et al. (2014).

A isoterma do tipo I é conhecida como do tipo Langmuir, caracterizada por adsorção em monocamada. Este tipo de isoterma é característica de sólidos microporosos e que possuem áreas específicas relativamente altas. Adsorventes com essas características são muito utilizados para a adsorção de gases, devido à sua alta seletividade.

A isoterma do tipo II é definida como adsorção em multi-camadas. Este tipo de isoterma é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), encontrada em sólidos que possui macroporos ou não porosos.

A isoterma do tipo III também é característica de sólidos não porosos, indicando também a formação de múltiplas camadas. Sua forma diferencia da isoterma do tipo II devido a uma maior afinidade dos adsorvatos entre si, do que com o adsorvente no início da adsorção.

A isoterma do tipo IV apresenta histerese, que está relacionado à condensação capilar. Este fenômeno está relacionado com a presença de mesoporos. O início da adsorção pode ser atribuída tanto como mono ou multicamada, apresentando o mesmo formato da isoterma do tipo II.

As isothermas do tipo V são bem raras e são semelhantes à isoterma do tipo III, porém, a histerese indica a presença de mesoporos.

As isothermas do tipo VI demonstram a adsorção em multicamadas em várias etapas de superfícies uniformes não porosas. Os degraus representam o preenchimento da monocamada, para cada camada adsorvida (SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

2.8.3.1 Isotherma de Langmuir

Este tipo de isoterma foi proposto por Langmuir (1918) e constitui um modelo amplamente utilizado e característico de adsorção em monocamada, sendo que as moléculas adsorvidas não ficam livres para se locomoverem na superfície do adsorvente. Langmuir considerou em seu modelo teórico que as moléculas são adsorvidas em pontos fixos denominados sítios ativos, sendo que os mesmos não possuem diferenciação energética, podendo acomodar somente uma molécula por sítio, além de que não há interação da molécula adsorvida com o sítio vizinho (RUTHVEN, 1984). A isoterma de Langmuir é dada pela equação 3.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Sendo:

q_{eq} = Quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg soluto. G ads⁻¹);

q_{max} = Máxima quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada na superfície do adsorvente (mg soluto . g ads⁻¹);

K_L = Constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L. mg⁻¹);

C_{eq} = Concentração de equilíbrio (ppm).

2.8.3.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é o modelo de isoterma mais antiga. Por ser uma equação empírica, a mesma não possui embasamento teórico sobre o mecanismo de adsorção, entretanto, ainda é muito utilizada para descrever o equilíbrio de adsorção (BRUNAUER, 1943). A isoterma de Freundlich é dada pela equação 4.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que K_F é a capacidade de adsorção de Freundlich (mg L^{-1}) e $1/n$ é o parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que afetam o processo adsorptivo. E que varia de 0 a 1, sendo que os valores próximos de 0 indicam uma natureza heterogênea do adsorvente. Caso o valor de $1/n$ seja 1, a adsorção tem o comportamento linear (TREYBAL, 1987).

A isoterma de Freundlich é utilizada em processos adsorptivos em multicamada, em que ocorre interação entre as moléculas adsorvidas. O maior problema é que este modelo não prevê a saturação dos sítios, devendo ser utilizada apenas na faixa de concentração que os parâmetros foram ajustados.

2.9 Conclusão da Revisão Bibliográfica

Como conclusão da revisão apresentada, pode ser estabelecido que os óleos vegetais são as principais matérias-primas para a produção de biodiesel, este que por sua vez é produzido em quase sua totalidade por rota alcalina homogênea, utilizando metanol como reagente. E no Brasil há interesse em utilizar o etanol anidro como reagente, pelo fato do país ser um dos maiores produtores. Pode-se concluir também que a lavagem convencional é o método mais utilizado para a purificação de biodiesel, sendo esta um método relativamente caro e ambientalmente desfavorável, devido à produção de grandes quantidades de efluentes. O processo de adsorção é um método alternativo e interessante economicamente e ambientalmente em relação à lavagem convencional e que em alguns casos já se demonstra com a mesma eficiência que o método convencional, pois podem ser utilizados inúmeros compostos como adsorventes, podendo ser resíduos, como casca de arroz, silicatos ou carvão ativado. Pode-se concluir que o carvão ativado é um adsorvente que possui elevada área específica e pode ser obtido de diversas matérias-primas, sendo utilizado como adsorvente em diversos processos industriais. Podendo ser um adsorvente em potencial para a purificação de biodiesel.

3 Materiais e Métodos

3.1 Matéria-prima

Foram utilizados os: óleos de canola bruto e refinado. O óleo de canola bruto foi fornecido pela Cooperativa Agroindustrial de Maringá (COCAMAR) situada no município de Maringá-PR, e a origem do óleo de canola refinado foi comercial. O etanol anidro (99,8 INPM) foi fornecido pela usina Cocafé situada no município de Astorga-PR. O catalisador para a reação de transesterificação foi o hidróxido de sódio (NaOH) em micropérolas padrão analítico da marca Vetec.

Para os ensaios de purificação por adsorção, foi utilizado carvão ativado granulado mineral, pois há grande oferta deste material na região e a granulometria do material é de fácil manuseio. O produto foi fornecido pela empresa Alphacarbo, situada no município de Guarapuava-PR.

3.2 Redução de acidez do óleo de canola bruto

O óleo bruto possuía uma acidez elevada e a mesma não permitia que houvesse separação de fases ao final da reação de transesterificação. Devido a este problema o óleo de canola bruto passou por um processo de redução de acidez. A redução de acidez do óleo com NaOH foi realizada de acordo com Cardello *et al.* (1995), com algumas adaptações. O método consiste em adicionar 1,5% de uma solução de NaOH 29°Bé, em relação à massa da amostra (1000 g) a 80 °C e mantida por agitação durante o período de um minuto. Após a agitação, a amostra é centrifugada durante 10 minutos a uma velocidade de rotação de 7000rpm e retirado o sobrenadante.

3.3 Produção de biodiesel

A produção de biodiesel dos óleos de canola bruto e refinado foi realizada por transesterificação alcalina utilizando etanol como reagente. Os parâmetros de temperatura de reação, razão molar óleo:etanol e tempo de reação foram escolhidos de

acordo com os melhores resultados do planejamento experimental obtido por Gomes et al. (2011).

As reações de transesterificação foram conduzidas em um balão de três bocas com capacidade para 2000 mL, com um agitador mecânico acoplado e um termômetro de mercúrio para a aferição da temperatura. O balão de três bocas permaneceu imerso em um banho termostático para manter a temperatura constante durante a reação. O tempo determinado para que ocorresse a síntese de biodiesel foi de uma hora. Foram utilizadas temperaturas de 30 °C para a síntese de biodiesel de óleo de canola bruto e de 60 °C para a síntese de biodiesel do óleo de canola refinado. A razão molar e a quantidade de catalisador foram as mesmas para os dois tipos de óleos sendo, 1:7,5 (óleo:álcool) e 1% (m/m) de hidróxido de sódio em pérolas respectivamente. Após o período reacional, a mistura foi transferida para um evaporador rotativo a vácuo sob temperatura de 65 °C e pressão negativa de 700 mmHg, para a recuperação do etanol não reagido. Feita a recuperação do etanol, o produto reacional foi transferido para um funil de separação com capacidade de 2000 mL, para que ocorresse a separação de fases. Feita a separação, foi retirado uma alíquota do produto superior e submetido à análise por cromatografia em fase gasosa, para a quantificação de ésteres etílicos gerados na reação de transesterificação.

3.4 Purificação do biodiesel por lavagem convencional

Pela literatura, existem inúmeras formas de realizar a purificação de biodiesel, entretanto a metodologia utilizada foi proposta por Geris et al. (2007), com algumas modificações. Este método consiste em realizar uma primeira lavagem de 50 mL de biodiesel utilizando 20% (v/v) de uma solução de HCl a 0,5% (v/v), seguido de outra lavagem com 20% (v/v) de uma solução saturada de NaCl, seguida de mais três lavagens com água destilada a 60 °C. Após a lavagem, o biodiesel é filtrado em sulfato de sódio para a remoção da água residual.

3.5 Purificação do biodiesel utilizando carvão ativado

Devido a vários autores terem utilizado temperaturas diferentes para a adsorção de biodiesel, a cinética de adsorção foi realizada em três temperaturas diferentes: 25, 40 e 65 °C, a fim de avaliar em qual temperatura o sistema entra em equilíbrio mais rápido,

sob uma velocidade de 200 rpm. A quantidade de adsorvente utilizada foi de 5% (m/m) em relação à massa de biodiesel. Os tempos determinados para a cinética de adsorção foram: 1, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 300 minutos.

As isotermas de adsorção foram realizadas a 65 °C e uma velocidade de agitação de 200 rpm, pois foi a temperatura que houve uma melhor adsorção, e o tempo escolhido foi de 300 minutos. Para a isoterma, variou-se a massa de carvão ativado mineral, pois não é possível controlar os níveis de glicerina livre presentes no biodiesel bruto. As quantidades de adsorventes variaram entre: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5% (m/m).

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em uma incubadora do tipo shaker de rotação orbital, foram inseridas 10 g de biodiesel em erlenmeyers de 125 mL.

3.6 Caracterizações dos óleos de canola e dos biodieseis produzidos

3.6.1 Composição em ácidos graxos

O método utilizado para a determinação da composição em ácidos graxos do óleo de canola foi o por cromatografia em fase gasosa. Para a realização deste método, houve a necessidade de realizar uma derivatização, para que ocorra a conversão dos ácidos graxos contidos no óleo em ésteres metílicos, que são componentes de maior volatilidade (VISENTAINER E FRANCO, 2006).

A realização da etapa de transesterificação dos lipídeos para serem injetados no cromatógrafo consistiu em pesar entre 30 e 100 mg do óleo de canola em um tubo de centrífuga de 30 mL de capacidade com tampa. Após a pesagem, foi adicionado 3 mL de n-hexano para solubilizar a amostra. Em seguida, foi adicionado 4 mL de solução 0,5 M de NaOH em metanol e com o tubo fechado, o mesmo foi aquecido a uma temperatura de 65-70 °C até os glóbulos de gordura se dissolverem e a solução ficar transparente. Este procedimento durou cerca de 5 minutos. Após o aquecimento, o tubo de centrífuga foi resfriado sob água corrente. Foi adicionado então, 5 mL da solução esterificante e o tubo foi agitado em um agitador vortex pelo período de 30 segundos. A amostra foi então aquecida em um banho com água a 65-70 °C por 5 minutos seguidos de resfriamento em água corrente. Foi adicionado 4 mL de uma solução saturada de NaCl e agitado rigorosamente durante 30 segundos no agitador. Por fim, foi adicionado

3 mL de n-hexano, agitado por mais 30 segundos e em seguida deixada em repouso na geladeira pelo período de 1 hora. O sobrenadante foi utilizado para ser injetado no cromatógrafo (HARTMANN & LAGO, 1973).

O cromatógrafo utilizado é da marca Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra, com detector de ionização em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm. Hélio foi utilizado como gás de arraste, numa razão *Split* de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciada a 110 °C, com aquecimento até 160 °C a 8 C.min⁻¹ e 230 °C a 3,5 °C.min⁻¹. A temperatura do detector foi mantida em 220 °C e a do injetor em 260 °C.

Para a identificação dos picos dos ésteres de ácidos graxos, foi utilizada a comparação com os tempos de retenção de uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (SupelcoTM37 FAME Mix, Sulpeco, Inc., Bellefonte, PA).

A partir dos resultados obtidos da determinação da composição em ácidos graxos foi calculada a massa molar do óleo e a massa molar do biodiesel, utilizando as equações 5 e 6 respectivamente (GEOGORGIANNI et al., 2007).

$$MMM_{\text{óleo}} = 3 \sum MM_{\text{ácido graxo}} \cdot P_{\text{ácido graxo}} + 38,05 \quad (5)$$

$$MMM_{\text{ésteres etílicos}} = \sum MM_{\text{éster etílico}} \cdot P_{\text{éster etílico}} \quad (6)$$

Sendo que:

$MMM_{\text{óleo}}$ = massa molar média do óleo (g.mol⁻¹);

$MM_{\text{ácido graxo}}$ = massa molar do ácido graxo (g.mol⁻¹);

$P_{\text{ácido graxo}}$ = percentual do ácido graxo determinado por cromatografia gasosa;

$MMM_{\text{ésteres etílicos}}$ = massa molar média dos ésteres etílicos (g.mol⁻¹);

$MM_{\text{éster etílico}}$ = massa molar do éster etílico (g.mol⁻¹);

$P_{\text{éster etílico}}$ = percentual do éster etílico determinado por cromatografia gasosa.

3.6.2 Viscosidade e densidade

Para o estudo do comportamento reológico do óleo foi utilizado um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III. O *spindle* para análise do óleo foi o SC4-18 com velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm. Em cada temperatura analisada e para cada velocidade rotacional selecionada, os valores da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação foram fornecidos pelo equipamento.

Para as análises de densidade, foi utilizado um densímetro digital da marca Atom Paar modelo DMA 5000 situado no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá.

3.6.3 Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez, foi utilizado o método por titulação apresentado por Adolf Lutz (2008). Este método possui aplicação em óleos vegetais brutos ou refinados e gordura animal. O procedimento consiste em pesar aproximadamente 2 g da amostra em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionar 25 mL de uma solução neutra éter-álcool (2:1). Então, foi adicionado cerca de 3 gotas do indicador fenoftaleína e posteriormente a amostra foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio a $0,1\text{mol.L}^{-1}$ até a viragem da cor natural da amostra para uma coloração rósea, a qual a mesma deve permanecer durante 30 segundos. Os cálculos para a determinação do índice de acidez foram realizados utilizando a equação 7.

$$\text{Índice de acidez (mgKOH.g de amostra}^{-1}) = \frac{v.f.5,61}{m} \quad (7)$$

Sendo que:

v = volume da solução de hidróxido de sódio $0,1\text{mol.L}^{-1}$ gasto na titulação em mL;

f = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

m = massa da amostra em gramas.

3.6.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi realizado de acordo com o método proposto por Adolf Lutz (2008), no qual foi pesada 5 g da amostra de óleo em um frasco Erlenmeyer de 250 mL e em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v. Foi preparado um branco da amostra e o andamento foi realizado simultaneamente. Os frascos Erlenmeyers contendo a amostra e o branco foram conectados a um condensador e colocados em banho maria para que a amostra fosse fervida. O procedimento de fervura demorou cerca de 1 hora. Foi adicionado 1mL do indicador fenoftaleína e posteriormente as amostras foram tituladas com uma solução de ácido clorídrico 0,5M até o desaparecimento da cor rósea. Os cálculos para a determinação do índice de saponificação foram realizados utilizando a equação 8.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06.f.(A-B)}{P} \quad (8)$$

Sendo que:

A = volume gasto na titulação do branco.

B = volume gasto na titulação da amostra.

f = fator de correção da solução de HCl.

P = massa da amostra em gramas.

3.6.5 Teor de umidade.

O teor de umidade foi determinado pelo método de Karl Fischer, utilizando o equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

3.6.6 Quantificação dos ésteres etílicos por cromatografia gasosa

Para realizar a quantificação dos ésteres etílicos gerados na reação de transesterificação foi utilizada a metodologia da padronização interna, segundo Visentainer e Franco (2006). Esta técnica possibilita uma maior confiabilidade, pois a

mesma permite que o padrão seja injetado juntamente com o analito, sendo menos sensível a erros de injeção e variações instrumentais como, fluxo do gás de arraste e temperatura da coluna.

O padrão interno utilizado foi o éster metílico de ácido tricosanóico (C23) 99% de pureza, adquirido pela Sigma-Aldrich. Além de não estar presente na composição das amostras de biodiesel analisadas, o PI é um composto estável e permite a adição de uma quantidade precisa na amostra, apresentando resposta próxima aos componentes encontrados no biodiesel produzido (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Para a realização do cálculo da massa dos ácidos graxos presente no analito é necessário a utilização de fatores de correção, sendo estes: fator de correção teórico (F_{CT}), que é determinado pelo número de carbonos ativos, que são os carbonos ligados aos átomos de hidrogênio, e o fator de correção experimental (F_{CE}), cujo o valor é determinado experimentalmente.

Para o cálculo do fator de correção teórico, utiliza-se um éster que será utilizado como referência, sendo que o mesmo receberá o valor da unidade. Então, calcula-se a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estearato de etila), bem como o éster a ser determinado. pela equação 9.

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x} \quad (9)$$

Sendo que:

P_r = Porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila);

P_x = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado x;

F_{CT} = Fator de correção teórico.

Segundo Visentainer e Franco (2006), os componentes que são injetados no cromatógrafo são ésteres metílicos/etílicos e, para converte-los em ácidos graxos, é necessário o cálculo do fator de conversão. O objetivo deste procedimento é corrigir a resposta diferencial do detector entre um éster e seu ácido graxo correspondente. A equação 10 é utilizada para tal fato ocorrerse:

$$F_{CEA} = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\text{graxo}}} \quad (10)$$

Sendo que:

$MM_{éster}$ = Massa molar do éster metílico/etílico;

$MM_{ácido\text{graxo}}$ = Massa molar do ácido graxo correspondente;

F_{CEA} = fator de conversão de éster étílico/metílico para ácido graxo.

A partir da definição destes parâmetros, é possível então calcular a massa de ácido graxo contido na amostra, tal como a massa de éster étílico utilizando a equação 11:

$$M_x = \frac{A_x M_p F_{CT}}{A_p F_{CEA} M_a} \quad (11)$$

Sendo que:

M_x = massa do ácido graxo x na amostra analisada em mg/g de lipídios totais;

A_x = área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra analisada;

A_p = área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra utilizada;

M_p = massa do padrão interno em mg;

M_a = massa de lipídios totais em g.

3.6.8 Determinação de glicerina livre por espectrofotometria

O método de determinação de glicerol foi proposto por Bondioli e Della Bella (2005). É um método alternativo aos métodos oficiais, que consiste na oxidação do glicerol em formaldeído por íons IO_4^- , que reage com a acetilacetona (2,4-pentadionona), em meio amoniacal, dando origem a 3,5-diacetil-1,4-dihidrotutidina, que é responsável por uma coloração amarela, podendo ser medido por espectrofotometria a 410 nm.

Primeiramente foi realizada uma curva de calibração contendo soluções de concentrações conhecidas. Em um balão de 50 mL, foram pesados 150 mg ($\pm 0,1$ mg) de

glicerina PA e completado com uma solução de trabalho etanol/água (1:1). A mistura foi homogeneizada e transferido cerca de 1 mL para um balão volumétrico de 100 mL e completado novamente com a solução de trabalho etanol/água (1:1). A solução final possuía uma concentração de aproximadamente $0,03 \text{ mg.mL}^{-1}$ de glicerol. Em 8 tubos de centrífuga, foram adicionadas alíquotas de 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75 e 2 mL da solução de glicerol e depois foi adicionado a solução de trabalho etanol/água (1:1) até completar o volume de 2 mL. Foi adicionada ao meio 1,2 mL de uma solução de 10 mM de periodato de sódio em meio amoniacal e agitado durante 30 segundos. Em seguida, adicionou-se 1,2 mL de uma solução 0,2 M de acetilacetona e a mistura foi aquecida durante 1 minuto em banho termostático a 70°C . Após o aquecimento, os tubos de ensaio foram imersos imediatamente em um recipiente contendo água da torneira a temperatura ambiente, e realizada uma varredura no espectrofotômetro UV-VIS da marca Thermo Scientific modelo Genesys 10UV para definir o melhor comprimento de onda. Como é possível observar pela Figura 11, o comprimento de onda de 410 nm foi o que melhor detectou a presença da molécula 3,5-diacetil-1,4-dihidrotutidina.

Foi construído um gráfico contendo uma função linear, relacionando as concentrações conhecidas com os valores de absorbância. O mesmo obteve uma correlação linear de $R^2 0,99716$, como consta na Figura 12.

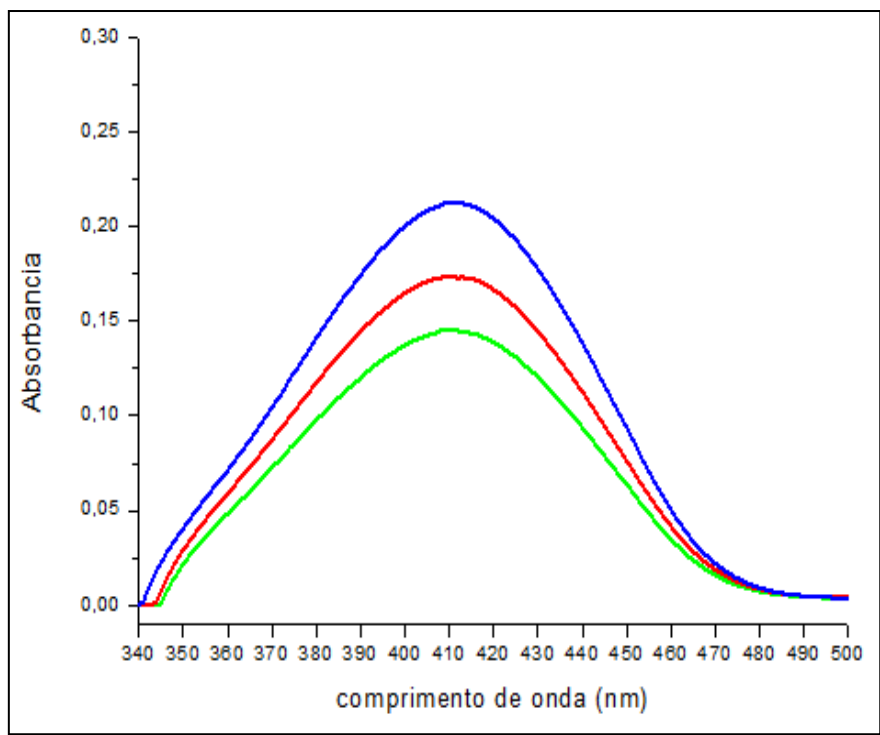


Figura 11. Varredura da amostra de glicerina.

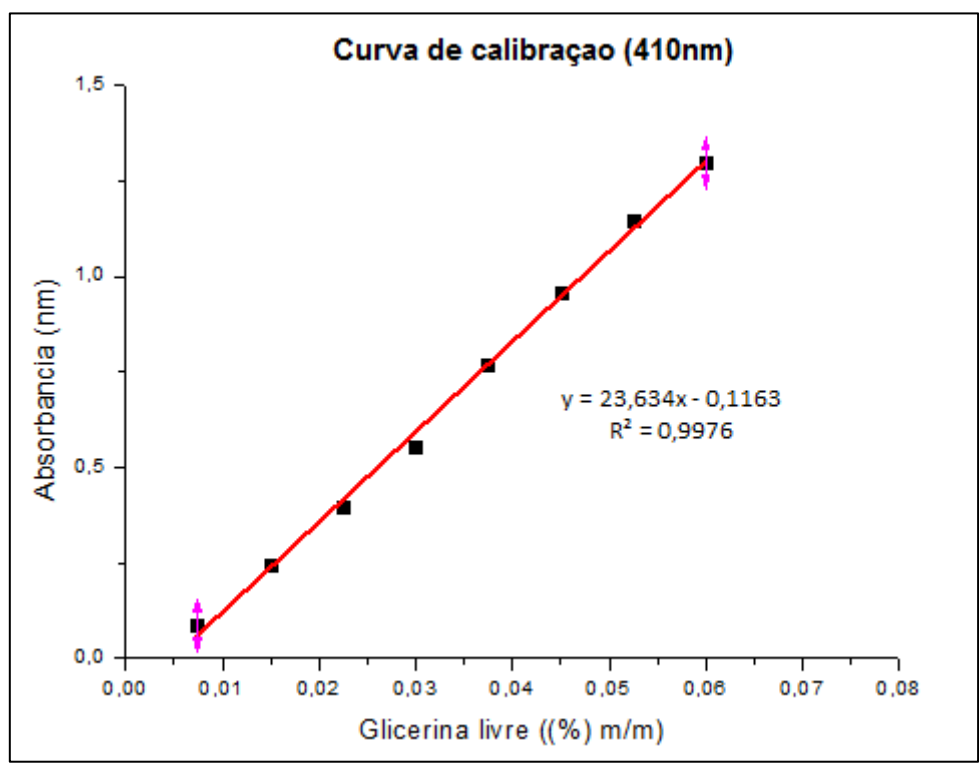


Figura 12 - Curva de calibração da concentração de glicerina livre no espectrofotômetro.

Para a determinação do glicerol no biodiesel, foram pesados em um tubo de centrífuga 1 g ($\pm 0,1$ mg) de biodiesel. Após a pesagem, foram adicionados 4 mL de hexano e 4 mL de uma solução de trabalho etanol/água (1:1), para que houvesse a extração do glicerol. Após a adição, os tubos de centrífuga foram fechados e agitados em um agitador vortex durante 5 minutos. Terminada a agitação, os tubos foram centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta pasteur e a fase densa contendo o glicerol extraído foi utilizada para a determinação de glicerol livre do biodiesel.

Em outro tubo de centrífuga, foi adicionado 0,5 mL da solução contendo o glicerol extraído do biodiesel e 1,5 mL da solução de trabalho etanol/água (1:1), resultando em um volume final de 2 mL. Para a oxidação do glicerol, foi adicionada ao meio 1,2 mL de uma solução de 10 mmol de periodato de sódio em meio amoniacal e agitado durante 30 segundos. Posteriormente, adicionou-se 1,2 mL de uma solução 0,2 mol de acetilacetona e a mistura foi aquecida durante 1 minuto em banho termostático a 70 °C. Após o aquecimento, os tubos de ensaio foram imersos imediatamente em um recipiente contendo água da torneira a temperatura ambiente (~ 25 °C).

Depois do aquecimento, as soluções apresentaram uma coloração amarela e foi realizada a leitura de absorbância a 410 nm em um espectrofotômetro (UV-VIS). Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

Por motivos de comparação, realizou-se a análise de uma amostra de biodiesel purificada por centrifugação com teor de glicerina livre conhecido e os valores obtidos estavam em conformidade com o teor de glicerina livre.

3.7 Caracterização do Adsorvente

3.7.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O Ponto de carga zero (pH_{pcz}) pode ser definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado mineral, foi realizado o método do “experimento de 11 pontos”, sugerido por Regalbuto & Robles (2004). O procedimento consiste em colocar em contato uma mistura de 50 mg do adsorvente com 50 mL de solução aquosa sob variações de pH inicial entre 1 a 12, ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹

¹, a temperatura ambiente (25 – 30 °C). As amostras foram inseridas sob uma velocidade de agitação de 180 rpm, em incubadora com agitação mecânica orbital. O pH foi medido após 24 h de equilíbrio (GUILARDUCI *et al.*, 2006; MIMURA *et al.*, 2010). Foi representada graficamente o pH final em relação ao pH inicial. O ponto no qual o pH final é igual ao pH inicial define o ponto de carga zero do adsorvente.

3.7.2 Microscopia eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para a realização do procedimento foi utilizado um microscópio eletrônico da marca Shimadzu, modelo SS550 Superscan.

O preparo da amostra consistiu em inserir a amostra em uma fita dupla face de cobre sobre um suporte de alumínio (STUB), para a fixação do adsorvente. Em seguida, foi inserida em um metalizador da marca Shimadzu para realizar a deposição de pó de ouro na superfície da amostra, tornando então, a mesma condutora ao feixe de elétrons emitido pelo microscópio. As condições utilizadas foram corrente elétrica de 6 mA e 15 KV de tensão.

3.7.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de Energia Dispersiva utiliza o mesmo microscópio eletrônico utilizado para realizar a MEV. Esta análise possibilita a detecção dos elementos presentes no analito, de acordo com a excitação atômica de cada um deles. No método, os raios-X são distribuídos no espectro pela ordem de sua energia. A partir das informações contidas no mesmo é possível detectar qualitativa e quantitativamente a composição elementar do analito em escala microscópica.

3.7.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica é empregada para a determinação dos grupos funcionais situados na superfície do adsorvente. Foi realizada, então, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho do carvão ativado. Os espectros foram obtidos na faixa do infravermelho

médio entre 450 a 4000 cm^{-1} . Esta análise foi realizada no Departamento de Física na Universidade Estadual de Maringá.

A metodologia para a realização desta análise consiste em confeccionar pastilhas contendo o analito juntamente com brometo de potássio. Previamente, o brometo de potássio deve passar 24 horas em estufa a 180 °C, para a remoção da umidade contida no mesmo. Deve-se misturar 0,1 g de KBr e 0,001 g do analito, previamente seco em estufa a 105 °C, em um cadinho, misturando-se até obter um pó extremamente fino e homogêneo. Devido o carvão ativado ser um material de cor preta muito intensa, se as medidas forem seguidas para a confecção da pastilha, o espectro não consegue identificar nenhum grupo funcional devido à coloração preta da pastilha absorver todos os raios infravermelhos. Para a confecção da pastilha contendo carvão ativado, foi misturado o carvão ativado com aproximadamente 1 g de KBr até a pastilha obter uma coloração cinza clara.

O material preparado foi levado então, ao pastilhador, sendo submetido a uma pressão de 5 ton, a qual foi aumentando uma unidade gradativamente a cada 30 segundos mantendo-se por mais 1 minuto sob pressão máxima. A pastilha formada foi inserida no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) modelo Frontier (Perkin Elmer).

3.7.5 Área específica, volume e diâmetro dos poros por adsorção de N₂ (BET)

A realização da caracterização da área específica do carvão ativado foi feita pelo método de fisissorção com N₂, que possibilita obter as isotermas de adsorção física de N₂ (77 K) em um adsortômetro Quantachrome, modelo NOVA-1200. A faixa de pressão relativa para a obtenção das isotermas foi de 10⁻⁶ a 1 bar. Foram determinadas: área específica (A_{sup} ou S_{BET}), calculada segundo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938); o volume total de poros (V_p), determinado pelo método do ponto único em p/p 0,95; o diâmetro médio de poros (D_p) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951) e a área específica de microporos pelo método *t*-plot (LIPPENS *et al.*, 1964).

3.7.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas foi uma microbalança SHIMADZU modelo TGA 50, e os resultados foram obtidos na forma de um termograma. A vazão do gás de tratamento (N_2) foi mantida em $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A faixa de temperatura da análise se encontrou entre a temperatura ambiente e 1000°C com uma rampa de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Óleos de Canola Bruto e Degomado

Os resultados da composição química em ácidos graxos do óleo de canola estão de acordo com a literatura para a composição média dos óleos de canola bruto e refinado (LEE et al., 2015; FAITARONE, 2013; GOMES, 2012). As composições em ácidos graxos do óleo de canola bruto são apresentadas na Tabela 2 e Figura 13, assim como a composição em ácidos graxos do óleo de canola refinado estão apresentadas na Tabela 3 e Figura 14.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de canola bruto.

Ácidos Graxos	% Mássico médio
Palmítico (16:0)	5,17
Estearico (18:0)	3,77
Oleico (18:1n9c)	58,27
Linoleico (18:2n6c)	22,6
Linolênico (18:3n3)	7,7
Outros	2,49

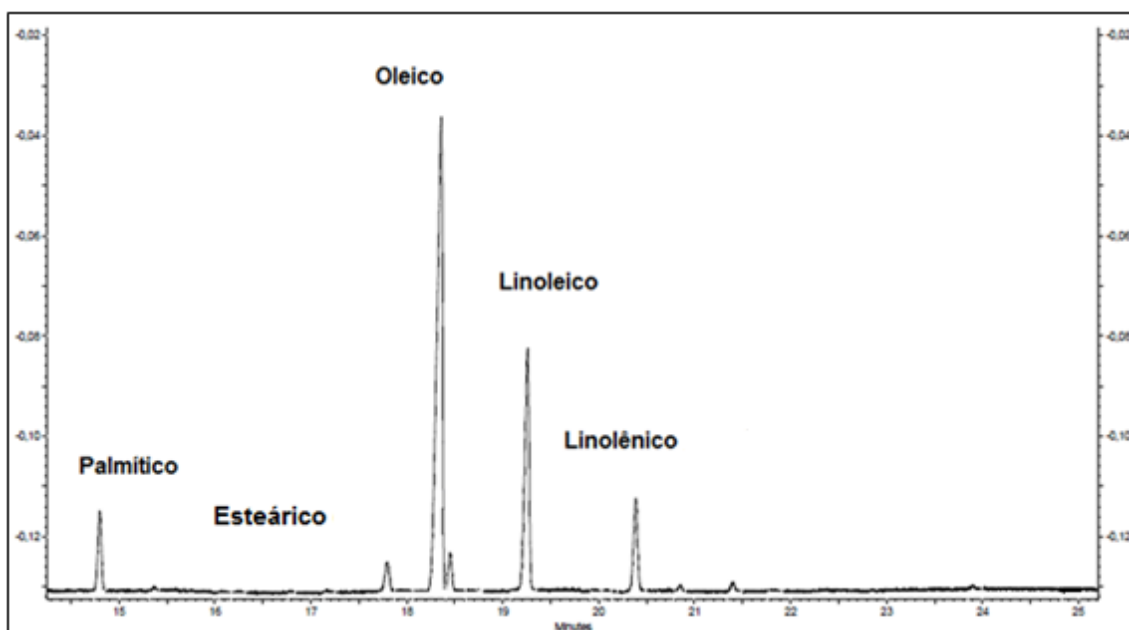


Figura 13 - Perfil cromatográfico do óleo de canola bruto.

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de canola refinado.

Ácidos Graxos	% Mássico médio
Palmítico (16:0)	5,66
Esteárico (18:0)	2,79
Oleico (18:1n9c)	61,3
Linoleico (18:2n6c)	19,54
Linolênico (18:3n3)	7,53
Outros	3,18

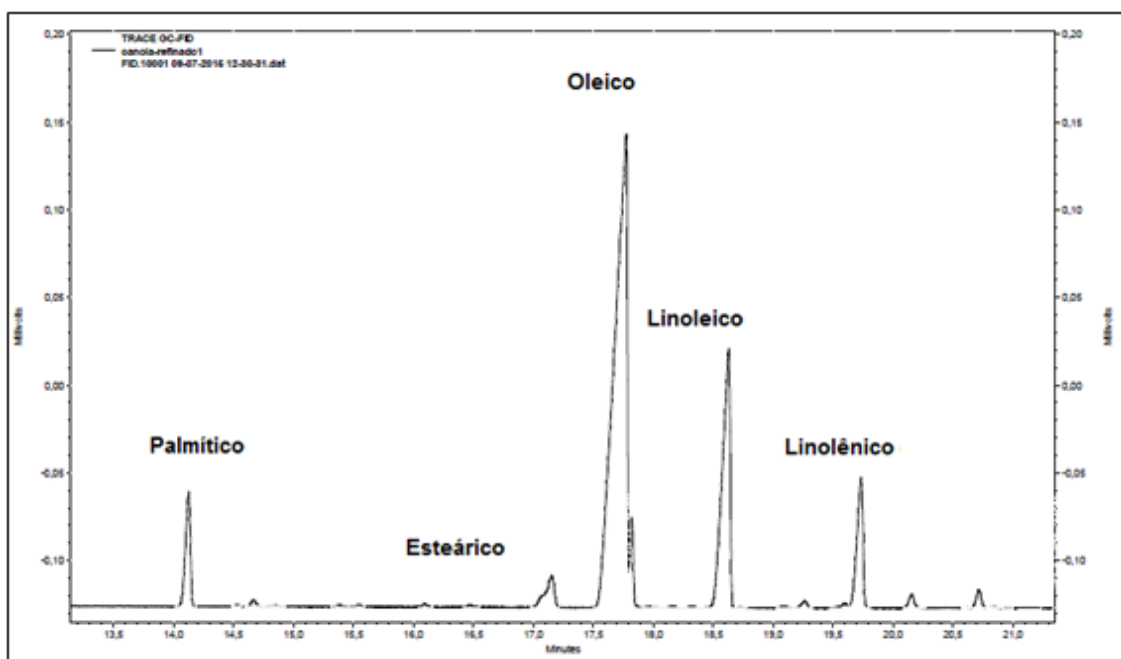


Figura 14 - Perfil cromatográfico do óleo de canola refinado.

Como característica do óleo de canola, o ácido oleico aparece em maior proporção para os dois tipos de óleo de canola analisados, seguidos do ácido linoleico e linolênico, respectivamente. A composição em ácidos graxos dos óleos de canola analisados está de acordo com a literatura (LEE, et al., 2015; BATISTA et al., 2014).

A produção do éster alquílico ocasiona em um aumento da cadeia carbônica, que por sua vez aumenta o número de cetano, calor gerado em sua combustão e os pontos de fusão e ebulição. O número de saturações dos ésteres pode influenciar positivamente, pois influenciam diminuindo o ponto de liquefação e elevam a fluidez, que são parâmetros relacionados à viscosidade e cristalização. Entretanto, as insaturações

diminuem a estabilidade oxidativa, o número de cetano e o poder calorífico (LEE et al., 2011; KNOTHE, 2005).

A grande vantagem do óleo de canola deve-se ao fato de que o ácido graxo presente em maior quantidade é o ácido oleico. O ácido oleico possui apenas uma insaturação, que contribui para uma melhor fluidez além de ser mais resistente a oxidação do que os óleos que tem maior quantia de ácido linoleico, pois o mesmo possui duas insaturações.

As equações 5 e 6 foram utilizadas juntamente com a composição química dos óleos de canola bruto e refinado para calcular a massa molar dos óleos e dos ésteres etílicos produzidos por transesterificação alcalina, sendo que os mesmos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa molar dos óleos de canola bruto e refinado e dos ésteres etílicos produzidos.

Tipo de Óleo	Massa molar média do óleo (g.mol⁻¹)	Massa molar média dos ésteres etílicos (g.mol⁻¹)
Bruto	881,3	304,5
Refinado	880,7	304,4

Os resultados obtidos para as massas molares dos óleos e ésteres etílicos proveniente dos óleos de canola bruto e refinado estão de acordo com os valores apresentados por outros autores (BATISTA et al., 2009; KNOTHE et al., 2006).

Na Tabela 5 são apresentadas as características físico-químicas dos óleos de canola bruto e refinado.

Tabela 5 - Características físico-químicas dos óleos de canola bruto e refinado.

Óleo	Viscosidade a 40°C (mm².s⁻¹)	Densidade a 20°C (g.cm⁻³)	Umidade (%)	Índice de Saponificação (mgKOH.g de óleo⁻¹)
Bruto	33,32	0,9174 ±0,0002	0,253	181,625 ±8,49
Refinado	33,24	0,9153 ±0,0006	0,198	151,429 ± 7,12

Os resultados apresentados pela Tabela 5 como densidade, viscosidade e umidade estão de acordo com os valores dos óleos de canola apresentados pela literatura (LEE et al., 2010; SINGH e SINGH, 2010).

O óleo de canola bruto possui um maior teor de ácidos graxos livres, principalmente por não ter passado por nenhum processo de refino, além deste óleo ser importado, passando um bom tempo sem tratamento do momento de extração até o recebimento. Para observar e controlar o nível de acidez, análises foram realizadas com a finalidade de monitorar e corrigir, quando necessário, a acidez elevada do óleo de canola. Pela Tabela 6 é possível observar os índices de acidez do óleo de canola bruto e refinado.

Tabela 6 - Índice de acidez dos óleos de canola bruto e refinado em diversos períodos.

Acidez	Óleo Bruto	Óleo refinado
Índice de Acidez (mgKOH.g amostra ⁻¹) Agosto/2014	5,44 ±0,03	-----
Índice de Acidez (mgKOH.g amostra ⁻¹) Fevereiro/2015	5,22 ± 0,06	-----
Índice de Acidez (mgKOH.g amostra ⁻¹) Agosto/2015	7,71 ±0,20	0,55 ±0,3

Van Gerpen et al. (2004) afirmam que a acidez elevada não é recomendada, pois o catalisador neutraliza os ácidos graxos livres, diminuindo a quantidade de catalisador disponível no meio reacional para a transesterificação dos TGA, além de aumentar o tempo de reação.

Segundo Visentainer e Santos Júnior (2013), a reação de saponificação no meio reacional, formada pelos ácidos graxos livres, aumenta a solubilidade dos ésteres formados em meio ao glicerol, podendo atrapalhar na separação de fases ou até ocorrendo perda dos ésteres na hora da separação do glicerol com o biocombustível.

Devido à elevada acidez do óleo de canola bruto, inicialmente os ésteres etílicos produzidos não promoviam a separação de fases, confirmando a conclusão dos autores (VAN GERPEN et al., 2004; VISENTAINER e SANTOS JÚNIOR, 2013). O óleo de canola bruto passou por uma redução da acidez, sendo que o índice de acidez

apresentado inicialmente não era viável para a produção de biodiesel por rota alcalina, pois promoveria uma elevada formação de sabão, o que poderia diminuir o teor de ésteres etílicos. O óleo de canola bruto, após a redução da acidez, apresentou o índice de acidez de $2,86 \text{ mgKOH.g de amostra}^{-1}$, sendo um valor aceitável para a produção de biodiesel por rota alcalina.

4.2 Caracterização do carvão ativado

4.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

Para determinar a carga superficial do adsorvente, foi realizada a análise ponto de carga zero. Na Figura 15, é possível observar os valores de pH inicial e final obtidos para o carvão ativado mineral.

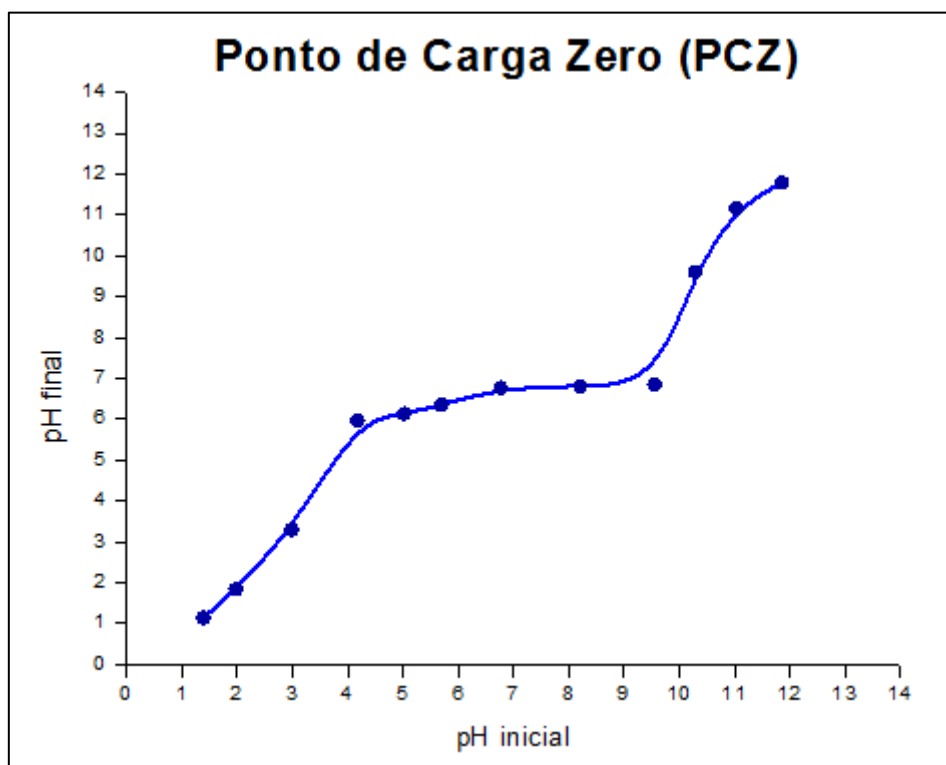


Figura 15 - Ponto de carga zero do carvão ativado mineral.

Pela Figura 15 é possível notar que o ponto de carga zero do adsorvente ficou em torno do pH 6,3. Um valor levemente ácido, não promovendo alterações de pH na solução quando imerso. Segundo Al-Degs et al. (2008),

sistemas que possuem pH menor do que o pH_{PCZ} promovem uma carga superficial do adsorvente positiva, enquanto que sistemas que possuem pH maior do que pH_{PCZ} , promovem uma carga superficial negativa do adsorvente.

O valor pouco ácido também indica que a superfície do carvão ativado de origem mineral possui poucos grupos funcionais com características ácidas, tais como ácidos carboxílicos.

Este valor de pH_{PCZ} contribui para que o carvão, quando imerso no biodiesel que possui pH alcalino, promova uma carga superficial negativa no mesmo, facilitando a adsorção de materiais que possuem carga positiva, como o hidróxido de sódio, utilizado como catalisador.

Estupiñan et al. (2011), removendo níquel II em solução aquosa utilizando carvão ativado, e carvão ativado modificado com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, obtiveram valores de pH_{PCZ} 5,4; 3,4 e 6,2 respectivamente. Valores que ficaram próximos do carvão ativado mineral, exceto o modificado com ácido nítrico, que teve seu pH_{PCZ} bem reduzido devido ao seu tratamento com um ácido de caráter forte. Stavropoulos et al. (2015) utilizaram carvão ativado para a remoção de cianeto em meio aquoso, e o PCZ do carvão ativado obteve valor de pH 11, favorecendo a adsorção do ânion cianeto.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura permite a reprodução de imagens ampliadas em alta resolução. O MEV é essencial para avaliar a estrutura superficial de uma amostra. Pelas Figuras 16, 17 e 18 é possível observar a superfície do carvão ativado, com ampliações de 80, 450 e 600x, respectivamente.

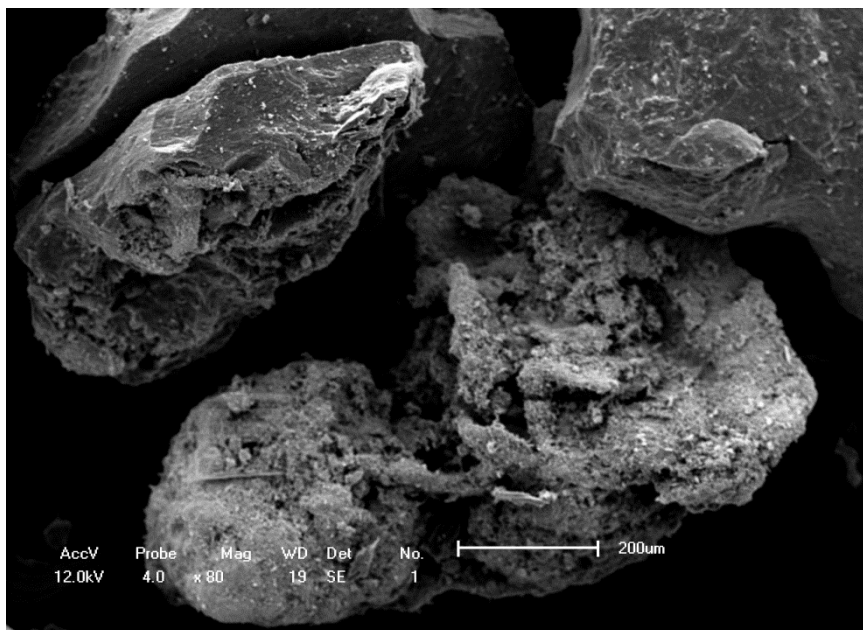


Figura 16 - MEV do carvão ativado mineral ampliado em 80x.

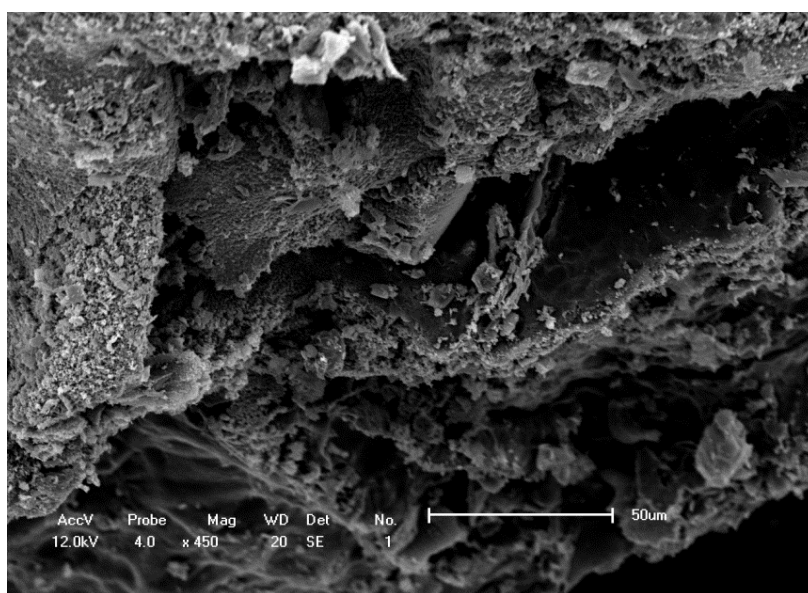


Figura 17 - MEV do carvão ativado mineral ampliado em 450x.

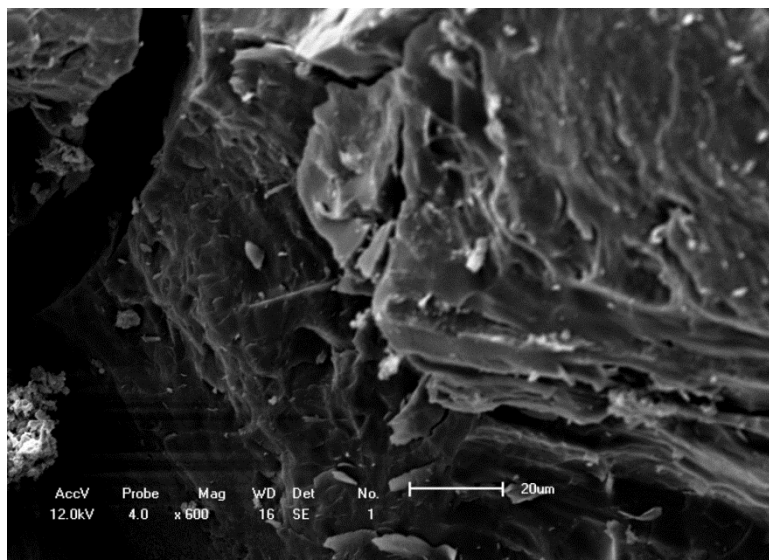


Figura 18 - Superfície do carvão ativado ampliado em 600x.

Pelas três Figuras (16, 17 e 18) é possível observar a característica estrutural amorfa do carvão ativado mineral. Mesmo ampliando a imagem em 600x, não é possível observar os mesos e microporos presentes no material.

4.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Pela Tabela 7, é possível observar a composição elementar determinada por EDS do carvão ativado de origem mineral. Esta técnica consiste em realizar uma análise elementar da amostra. Os elementos detectados com suas proporções encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Percentual mássico dos elementos constituintes do carvão ativado mineral.

Elemento	Massa (%)
C	38,247 ± 0,05
O	14,546 ± 0,02
Na	0,943 ± 0,002
Mg	2,240 ± 0,006
Al	2,583 ± 0,01
Si	6,395± 0,02
Ca	12,781± 0,05
Fe	6,344± 0,02
Nb	15,921 ± 0,06

A composição elementar do carvão ativado apresentou em sua maior composição o carbono e oxigênio, seguido de alguns componentes minerais. Segundo Suzuki (1990) em sua composição química, os carvões ativados possuem além de carbono, sílica, metais alcalinos, ferro, alumina e metais alcalinos terrosos. Estes podem contribuir para um aumento da hidrofília do mesmo.

A grande quantidade de nióbio e também altas quantidades de outros minerais detectados pelo EDS demonstram a limitação desta análise, pois a mesma permite a visualização de uma pequena parte do material, podendo detectar apenas regiões específicas do mesmo.

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de FT-IR é muito importante, pois a mesma consiste na emissão de um feixe de infravermelho sobre a amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada, detectando os tipos de ligação química existentes na amostra. Como o carvão ativado é um material muito escuro, ocorre dificuldade na detecção das ligações químicas, pois o mesmo, se em grande quantidade na alíquota, acaba absorvendo todos os raios. Pela Figura 19, é possível observar o espectro do carvão ativado.

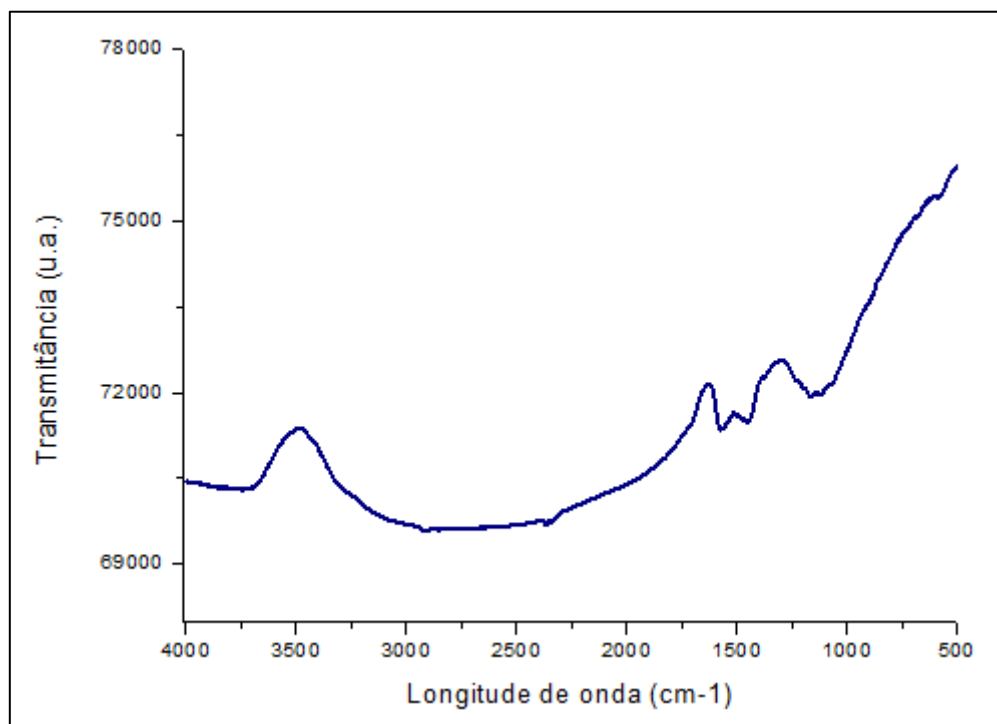


Figura 19 - Espectro de FT-IR do carvão ativado.

Devido à coloração escura, as bandas não são bem definidas, porém é possível observar bandas em 1100, 1400 e 1600 cm^{-1} . Segundo Fanning e Vannice (1993) e Puziy *et al.* (2002), regiões de 1000 -1300 cm^{-1} correspondem às ligações CO (éter, fenol, ácidos); de 1400 – 1550 cm^{-1} às cetonas, quinonas, ácidos carboxílicos e lactonas; de 1550 - 1650 cm^{-1} às ligações C=C (vibrações de estiramento em anéis aromáticos reforçados por grupos polares).

Estes grupos funcionais encontrados são decorrentes da oxidação da superfície do carvão ativado, gerando complexos oxigenados como, ácidos carboxílicos fortes, ácidos carboxílicos fracos sob a forma de lactonas combinadas com carbonilas, compostos fenólicos e carbonilas (GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

Pela baixa intensidade do sinal das bandas, nota-se que o carvão ativado mineral possui poucos grupos funcionais oxidados, como observado pelo ponto de carga zero próximo de 7.

Estupiñan *et al.* (2011) modificando carvão ativado com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico para adsorção de níquel em solução aquosa, obtiveram bandas características de compostos oxigenados, como grupamentos de ácidos carboxílicos e quinonas, além da composição de compostos fenólicos.

4.2.5 Área específica, volume e diâmetro dos poros por adsorção de N₂ (BET)

Foi realizada a determinação da área específica, volume e diâmetro dos poros pela análise por fisiossorção de N₂. Os resultados obtidos para o carvão ativado de origem mineral são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de área específica, volume e diâmetro dos poros do carvão ativado.

Parâmetro	Valor
Área específica	817 m ² .g ⁻¹
Volume mesoporos	0,06918 cm ³ .g ⁻¹
Volume microporos	0,4078 cm ³ .g ⁻¹
Raio mesoporos	17,05 Å
Raio microporos	8Å

O resultado da análise de BET do carvão ativado, demonstrou que o mesmo possui uma área específica de aproximadamente 817m².g⁻¹, característico de microporos. Segundo Ruthven (1984) bons adsorventes possuem área específica elevada.

Vasques et al. (2013), utilizando carvão ativado de origem vegetal modificado com ácido nítrico para a purificação de biodiesel de óleo de soja obteve o valor da área específica de 848,5 m².g⁻¹. Os autores afirmaram que o tratamento com ácido desintegra partículas maiores em menores, aumentando então, o valor de macroporos, e por sua vez, contribuindo para maior adsorção e também por adsorção de moléculas maiores.

Estupiñan et al. (2011) removendo níquel II em solução aquosa utilizando carvão ativado, e carvão ativado modificado com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, obtiveram valores de área específica de 842, 816 e 873 m².g⁻¹ respectivamente.

O resultado obtido da área específica do carvão ativado assemelhou-se com os resultados de Estupiñan et al. (2011), sendo que os mesmos também utilizaram carvão ativado como adsorvente, porém como não houve nenhuma modificação química no carvão ativado, nota-se a presença maioritária de microporos.

Pela Figura 10 é possível observar as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do carvão ativado.

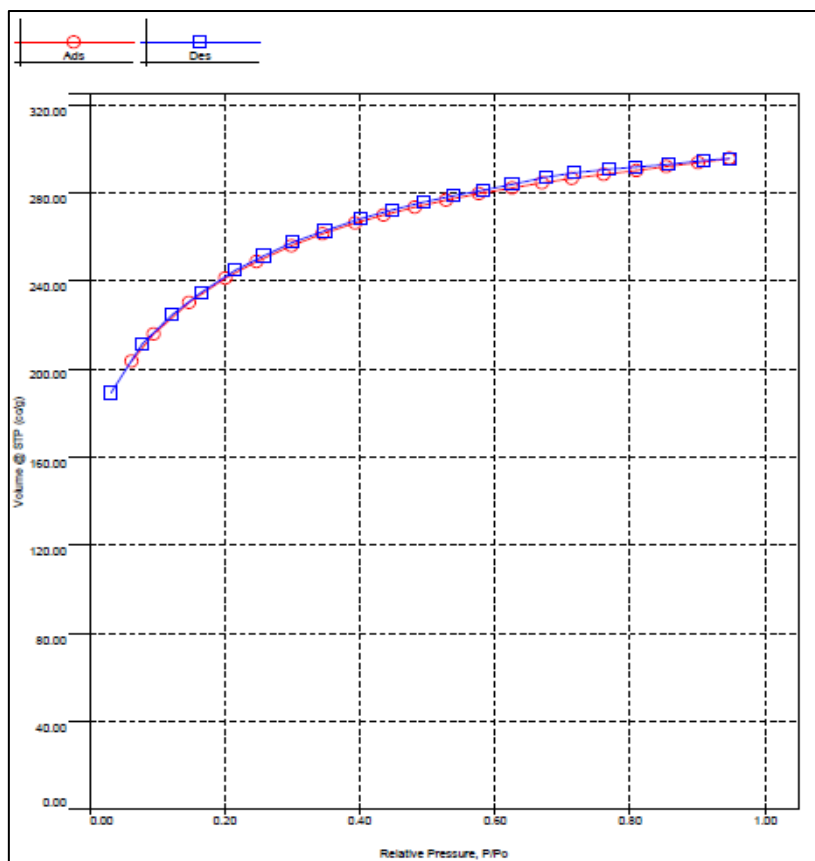


Figura 20 - Isothermas de adsorção e dessorção de N₂.

A isoterma de fisiossorção de N₂ pode ser classificada segundo a IUPAC como isoterma do tipo I. Este tipo de isoterma é conhecido como isoterma de Langmuir, como adsorção em monocamada, e é característica de sólidos microporosos.

4.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi realizada na adsorção do biodiesel de óleo de canola refinado e bruto. Para avaliar o tempo em que o sistema entra em equilíbrio, foram realizados os ensaios de cinética de adsorção em três temperaturas diferentes, sendo estas: 25, 40 e 65 °C. A principal finalidade de utilizar a cinética em três temperaturas diferentes foi analisar se há influência da mesma no sistema, observando em qual temperatura o sistema entra em equilíbrio mais rápido ou se há diferença na quantidade de material adsorvido.

Primeiramente, serão apresentados os resultados de cinética de adsorção para o biodiesel produzido com o óleo de canola refinado. A Figura 21 demonstra as cinéticas de adsorção de glicerina livre nas temperaturas de 25, 40 e 65 °C respectivamente.

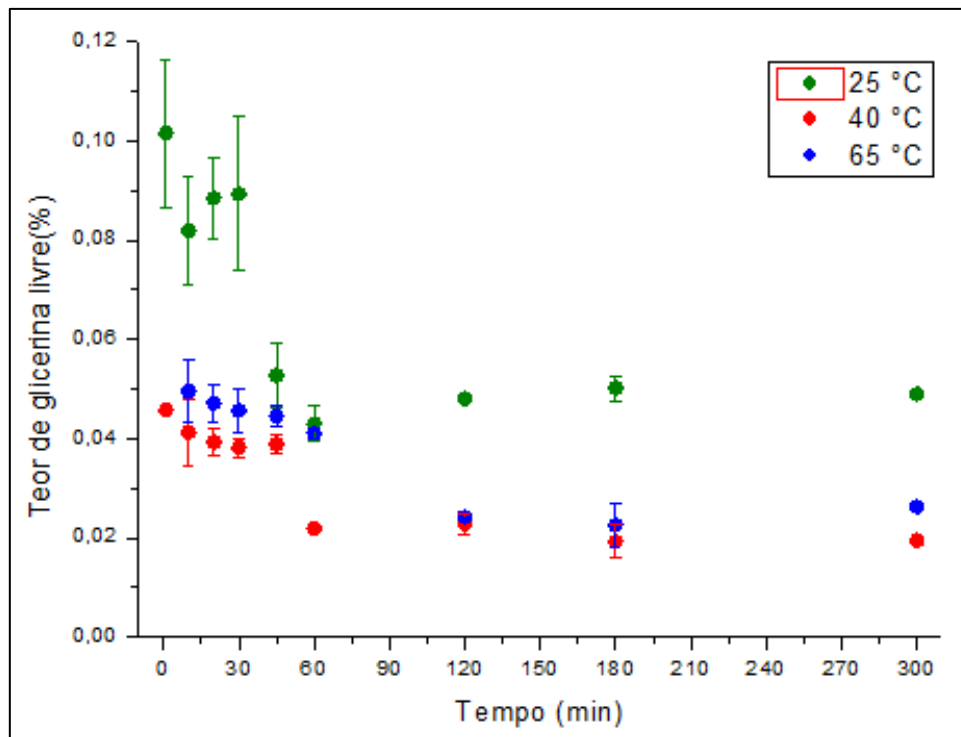


Figura 21 - Cinética de adsorção de glicerina livre em biodiesel do óleo de canola refinado.

É possível observar que a temperatura não influenciou na velocidade de adsorção, sendo que a cinética de adsorção nas três temperaturas realizadas alcançou equilíbrio em 60 minutos. Entretanto, houve uma menor remoção de glicerol na temperatura de 25°C, enquanto que nas temperaturas de 40 e 65 °C foi removida mais glicerina livre. Embora tenha havido uma menor remoção de glicerina na cinética de adsorção em 25 °C do que em outras temperaturas, houve remoção significativa de glicerina livre. Os dados de porcentagem de remoção e glicerina livre atingido no equilíbrio para as três temperaturas são expressos na Tabela 9.

Tabela 9 - Índice de glicerina livre e porcentagem de remoção no equilíbrio químico.

Temperatura (°C)	Porcentagem de remoção no equilíbrio (% m/m)	Índice de glicerina livre no equilíbrio (% m/m)
25	92,77	0,042 ±0,0017
40	96,77	0,019 ±0,0002
65	96,21	0,022 ±0,0009

Pela Tabela 9 é possível observar que houve uma grande quantidade de remoção nas três temperaturas. Todavia, nas temperaturas de 40 e 65 °C o teor de glicerina livre ficou próximo do máximo permitido pelas normas regulamentadoras (ANP, ASTM, EN), que é de 0,02 %, enquanto que na temperatura de 25 °C, o valor ficou bem acima do máximo permitido.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados da cinética de adsorção. Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os parâmetros encontrados pelos ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente.

Tabela 10 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Temperatura (°C)	Parâmetro	Valor	Erro
25	qe	5,3203	0,066
	K1	2,61989	0,5117
	R ²	0,98766	-----
40	qe	5,6473	0,0332
	K1	3,58846	0,64159
	R ²	0,99723	-----
65	qe	5,6052	0,0369
	K1	3,60732	0,73282
	R ²	0,99652	-----

Tabela 11 - Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Temperatura (°C)	Parâmetro	Valor	Erro
25	q _e	5,3391	0,0652
	K ₂	2,076538	0,995897
	R ²	0,98891	-----
40	q _e	5,6551	0,0329
	K ₂	5,332591	2,986788
	R ²	0,99746	-----
65	q _e	5,6133	0,0368
	K ₂	5,362794	3,37389
	R ²	0,99679	-----

Ao se analisar os ajustes dos dois modelos de cinética de adsorção, pode-se observar que em todas as temperaturas os dois modelos obtiveram uma boa correlação linear. Em uma análise mais crítica, pode-se classificar o controle do mecanismo de velocidade como adsorção física, sendo que o erro dos parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem foi bem inferior ao erro do modelo de pseudo-segunda ordem.

Aguiar (2014), utilizando carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico realizou ensaios de cinética de adsorção de glicerina em fase aquosa e glicerina livre no biodiesel, em que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor para a solução aquosa enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor para a solução de biodiesel. A justificativa foi que os ésteres presentes no meio dificultavam a passagem do glicerol do seio da solução até a camada limite.

Um fator que pode ter contribuído para o modelo de pseudo-primeira ordem ter melhor se ajustado aos dados experimentais é a quantidade de carvão ativado utilizado para os ensaios de cinética (5% m/m). A escolha da concentração de carvão ativado foi baseada de acordo com a literatura, porém o carvão ativado demonstrou-se como um ótimo adsorvente para a remoção de glicerina livre. Com uma concentração alta de carvão, ocorreu uma rápida adsorção de glicerina livre, sendo então, o modelo de pseudo-primeira ordem o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

As Figuras 22, 23 e 24 demonstram o melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de glicerina livre.

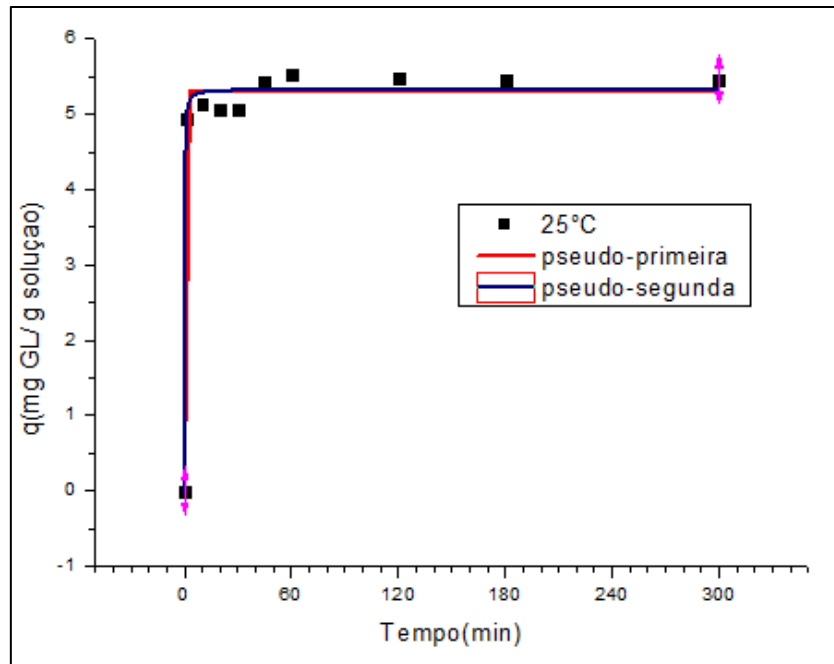


Figura 22 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 25°C.

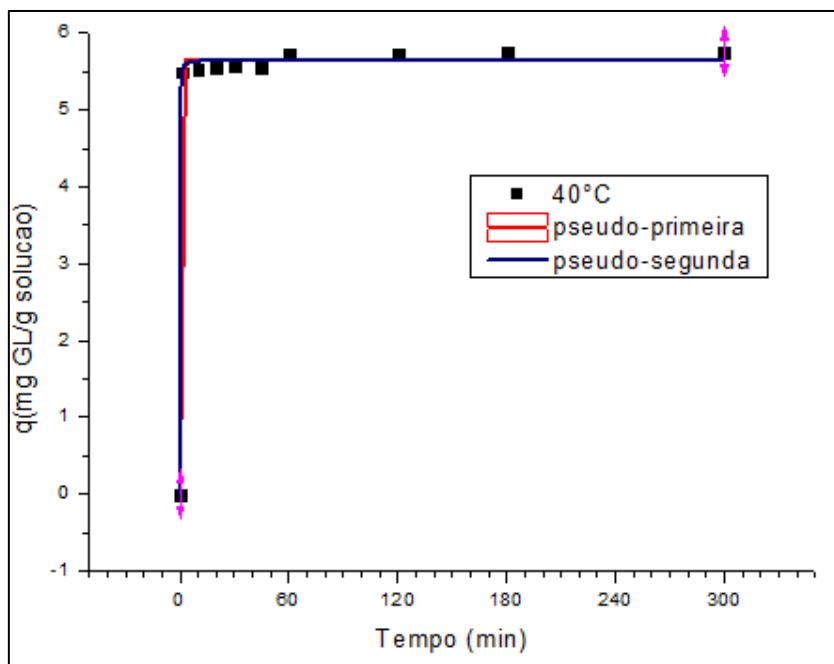


Figura 23 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 40°C.

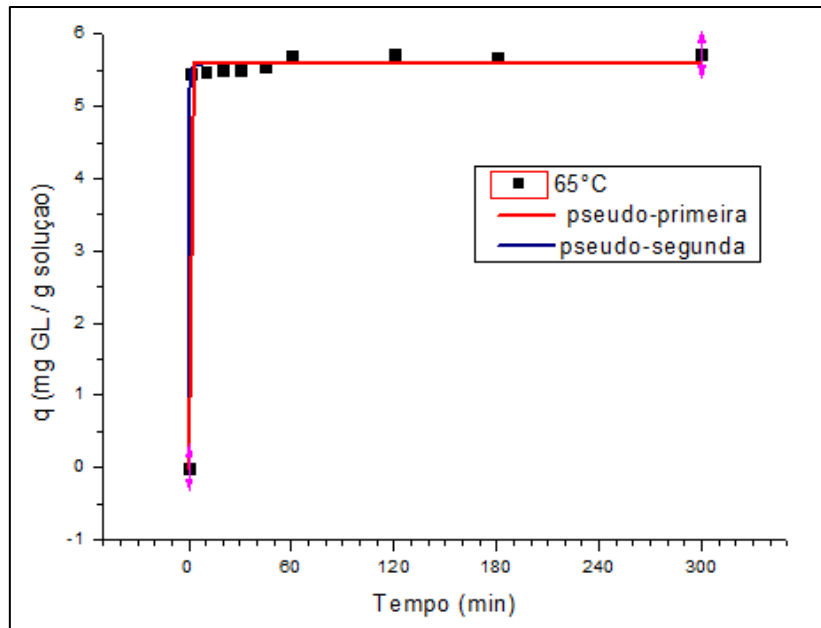


Figura 24 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 65°C.

Pelo fato de não haver um aumento gradativo na adsorção de glicerina livre o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor aos dados, como é possível observar pelos gráficos apresentados.

Também foram realizados ensaios de cinética de adsorção para o biodiesel produzido a partir do óleo de canola bruto. Os mesmos parâmetros dos ensaios realizados com o óleo de canola refinado foram utilizados para o biodiesel do óleo de canola bruto. Pela Figura 25 é possível observar as cinéticas de adsorção de glicerina livre nas temperaturas de 25, 40 e 65°C respectivamente.

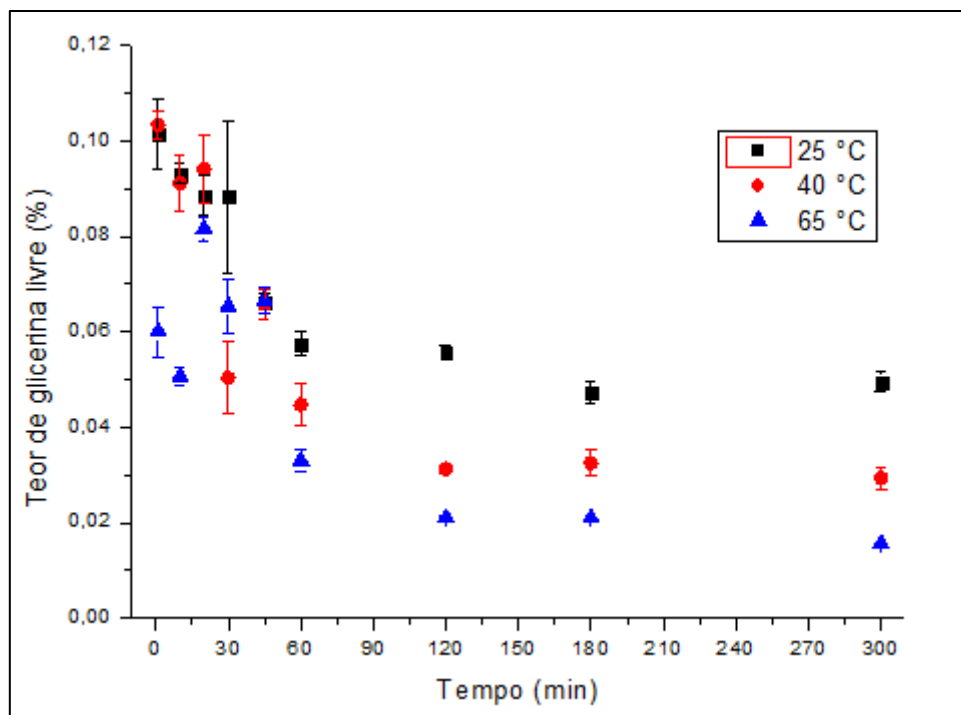


Figura 25 - Cinética de adsorção de glicerina livre em biodiesel do óleo de canola bruto.

Nos ensaios de cinética de adsorção do biodiesel de óleo de canola bruto é possível observar que a temperatura também não influenciou de forma significativa na velocidade de adsorção. Entretanto, o tempo para que o sistema atingisse equilíbrio foi de 120 minutos, cerca de uma hora a mais do que o óleo de canola refinado. Devido ao óleo de canola bruto possuir mais componentes do que o óleo de canola refinado, como pigmentos, fosfolipídios e ácidos graxos livres, estes componentes podem dificultar a passagem da glicerina do seio da solução até a camada limite, aumentando então o tempo para que o sistema entre em equilíbrio. Em 25 °C houve uma menor remoção de glicerol, seguido das temperaturas de 40 e 65 °C, respectivamente. Enquanto que no biodiesel do óleo de canola refinado nas temperaturas de 40 e 65 °C foi adsorvida praticamente a mesma quantidade, para o biodiesel do óleo de canola bruto houve um aumento gradativo juntamente com a temperatura. Os dados de porcentagem de remoção e glicerina livre atingido no equilíbrio, para as três temperaturas, são expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Índice de glicerina livre e porcentagem de remoção no equilíbrio químico.

Temperatura (°C)	Porcentagem de remoção no equilíbrio (% m/m)	Índice de glicerina livre no equilíbrio (% m/m)
25	91,77	0,047 ±0,0046
40	94,32	0,029 ±0,0022
65	97,28	0,015 ±0,0003

Nas três temperaturas diferentes foi possível remover grandes quantidades de glicerina livre do biodiesel, atingindo porcentagens de remoção acima de 90%. Apenas na temperatura de 65 °C o índice de glicerina livre ficou abaixo do valor permitido pelas normas regulamentadoras, que é 0,02%.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados de cinética de adsorção e os valores do coeficiente de determinação e das constantes cinéticas para os modelos estão descritos nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Temperatura (°C)	Parâmetro	Valor	Erro
25	q _e	5,0631	0,0626
	K1	2,72079	0,56314
	R ²	0,98779	-----
40	q _e	5,1179	0,0882
	K1	2,53351	0,65001
	R ²	0,97646	-----
65	q _e	5,302	0,0829
	K1	3,52093	1,59588
	R ²	0,98065	-----

Tabela 14 - Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Temperatura (°C)	Parâmetro	Valor	Erro
25	q _e	5,0808	0,0614
	K2	2,359951	1,196584
	R ²	0,98914	-----
40	q _e	5,1413	0,0877
	K2	1,880701	1,125446
	R ²	0,97854	-----
65	q _e	5,3112	0,0849
	K2	4,824399	6,374555
	R ²	0,98114	-----

Novamente, tanto os ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram o coeficiente de determinação semelhante para os dois modelos presentes, porém o erro dos parâmetros K2 é bem superior ao erro dos parâmetros de K1, confirmando que o modelo que melhor pode ser representado para a adsorção de glicerina livre em biodiesel do óleo de canola bruto é o de pseudo-primeira ordem.

O modelo proposto por Lagergren (1898) descreve que a velocidade de remoção do adsorbato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de sítios ativos no sólido, ou seja, a adsorção ocorre em uma maior velocidade. As Figuras 26, 27 e 28 demonstram o melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto.

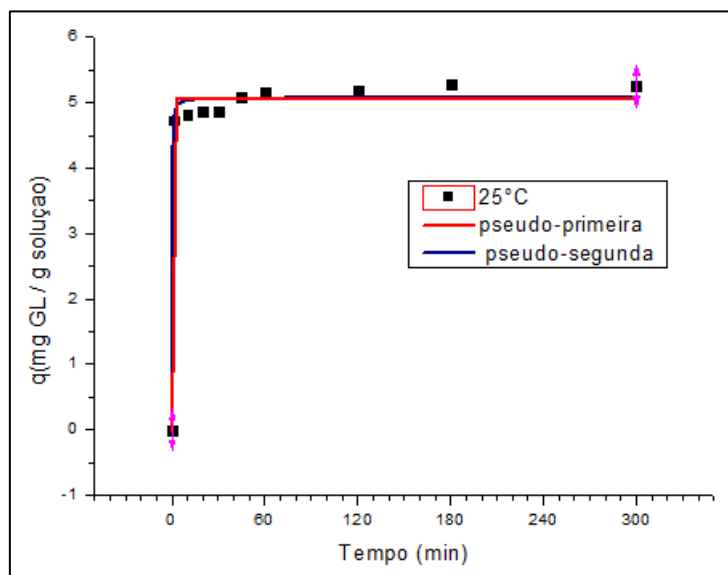


Figura 26 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 25°C.

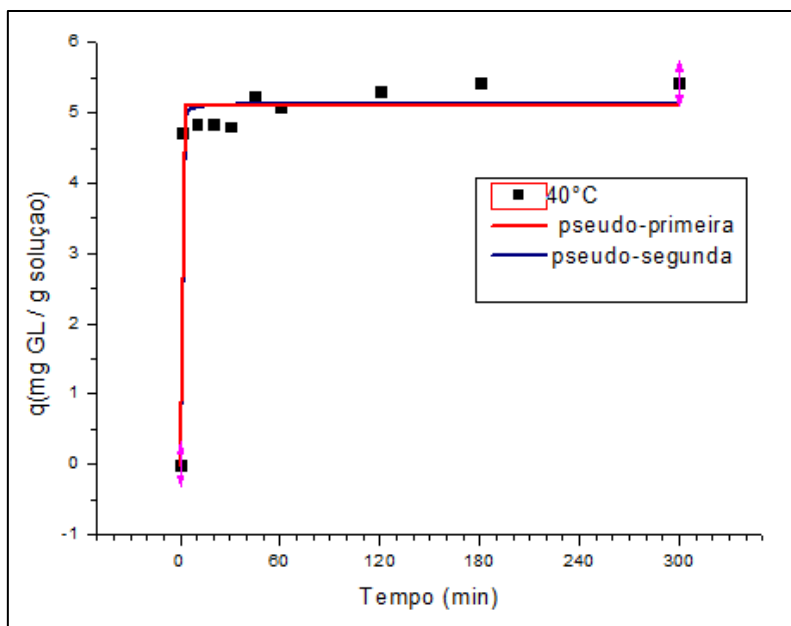


Figura 27 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 40°C.

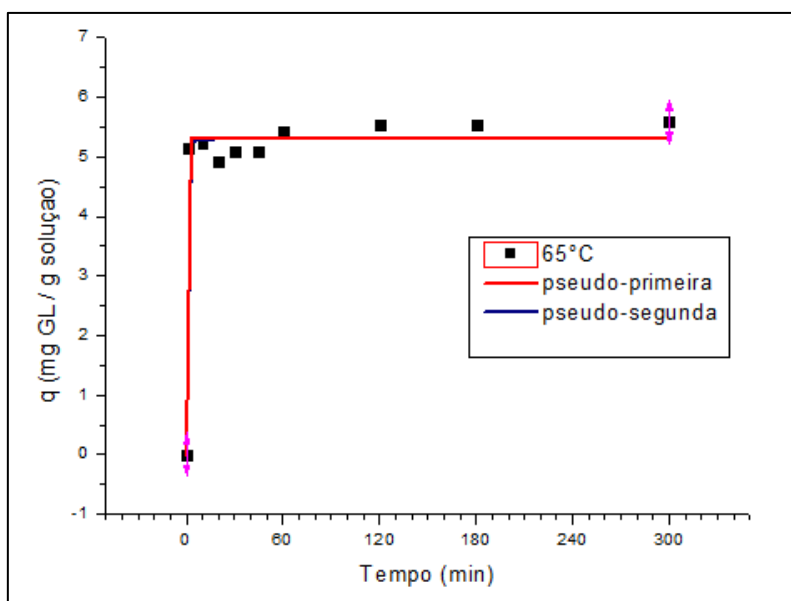


Figura 28 - Ajuste do modelo cinético aos dados de adsorção a 65°C.

Os gráficos dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados de adsorção para o óleo de canola bruto se assemelham aos dados de cinética realizados para o óleo de canola refinado.

Vasques et al. (2013) utilizando carvão ativado modificado com ácido nítrico para purificação de biodiesel de soja, verificaram que o modelo de pseudo-primeira melhor se ajustou aos dados de adsorção de monoglicerídeos, enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados de adsorção de glicerina livre. Os

autores afirmaram que devido ao tratamento, houve um aumento no número de macroporos, facilitando a adsorção de moléculas maiores como monoglicerídeos.

Novamente, o modelo de pseudo-primeira ordem melhor se ajustou aos dados experimentais devido a grande quantidade de carvão ativado no meio, aumentando a disponibilidade de sítios ativos e facilitando então, a adsorção de glicerina livre.

4.4 Isotermas de equilíbrio

Após a determinação do tempo em que o sistema atinge o equilíbrio, pelo estudo da cinética de adsorção, foi realizado os experimentos de equilíbrio de adsorção de glicerina livre dos biodieseis provenientes do óleo de canola refinado e bruto.

As isotermas de equilíbrio são muito importantes para verificar a viabilidade de um adsorvente para a remoção do adsorvato que se pretende remover da solução. O tempo escolhido para realizar as isotermas de equilíbrio foi de 300 minutos, sob a temperatura de 65 °C. Devido à dificuldade de produzir uma mistura sintética de biodiesel contendo diferentes concentrações de glicerina livre, optou-se pela variação da concentração do adsorvente entre 0,5 e 5% (m/m). Devido à escolha de variar a concentração de adsorvente em vez de variar a concentração do adsorvato na solução, optou-se em ajustar os modelos de isotermas de adsorção linearizados. Para uma demonstração mais clara do potencial do adsorvente em relação à remoção de glicerina livre, pelas figuras 29 e 30, é possível observar a porcentagem de remoção de glicerina livre em relação a concentração de adsorvente (g ads/ g solução) a 65 °C.

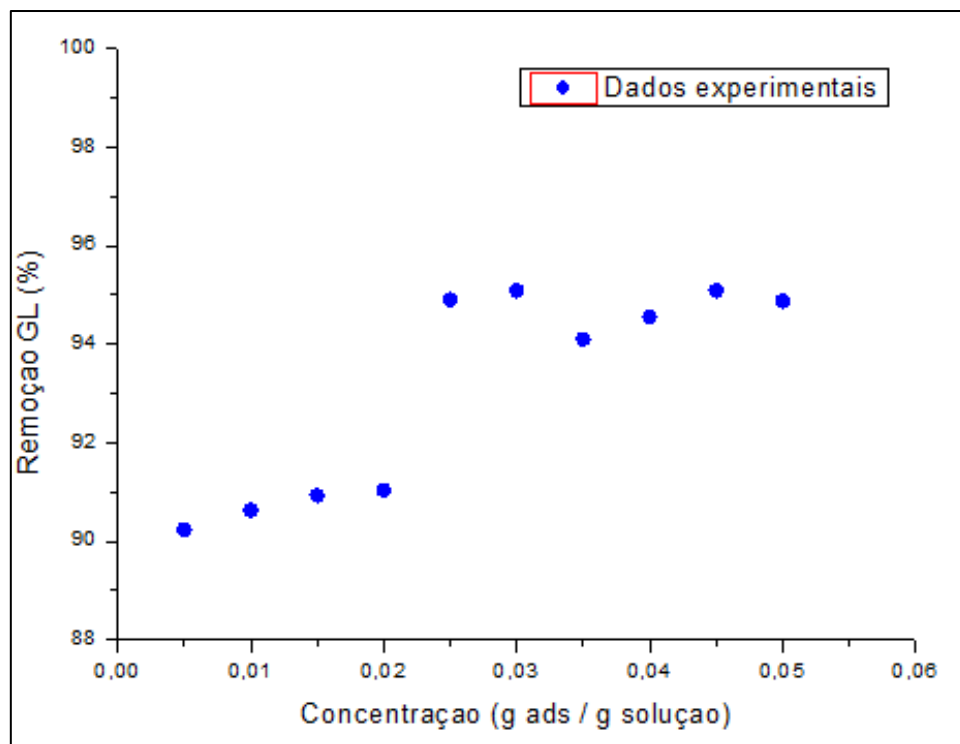


Figura 29 - Dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto.

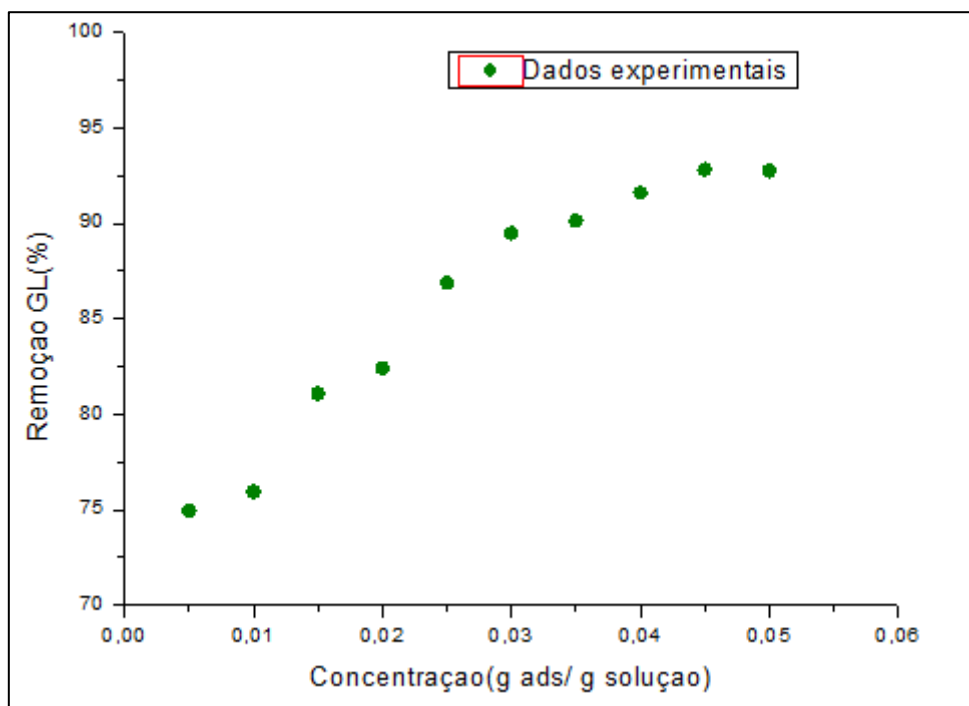


Figura 30 - Dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola refinado.

De acordo com os resultados apresentados, os dados de equilíbrio de adsorção para o biodiesel do óleo de canola refinado apresentou uma curva mais nítida do que os

dados de equilíbrio para o biodiesel do óleo de canola bruto. A curva foi mais nítida porque o teor inicial de glicerina livre do biodiesel de canola refinado foi maior do que o teor inicial de glicerina do biodiesel de canola bruto. Devido o maior teor de glicerina livre apresentada pelo biodiesel cru de óleo de canola refinado (0,66 % do biodiesel do óleo de canola refinado e 0,57 % do biodiesel do óleo de canola bruto), as análises conseguiram reproduzir bem o decrescimento do índice de glicerina livre conforme era aumentada a concentração de adsorvente.

Óleos vegetais brutos apresentam em sua composição fosfolipídios, que possuem uma característica anfifílica, podendo influenciar no momento em que é realizada a extração da glicerina livre do biodiesel para ser analisada, sendo que é formada uma película entre a fase aquosa e a fase dos ésteres, e a sua remoção pode promover a remoção de glicerina livre. As curvas realizadas para o biodiesel proveniente do óleo de canola refinado demonstraram mais uniformidade dos dados.

Quando o teor inicial de glicerina livre é menor, variações muito próximas da concentração de adsorvente acabam adsorvendo quantidades de adsorvato que dificulta a detecção do analito pelo método proposto.

De acordo com os gráficos, dependendo da concentração inicial de glicerina livre, 0,5% de carvão ativado já seria suficiente para obter um teor de glicerina livre abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos reguladores, sendo que esta quantidade teve a capacidade de remover 90% da glicerina presente no meio.

A concentração inicial de glicerina livre foi elevada devido à solubilidade do etanol presente na solução, sendo que foram produzidos grandes volumes de biodiesel, onde a recuperação de etanol por evaporação rotativa requer um tempo maior.

Com o objetivo de descrever o comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre em biodiesel proveniente dos óleos de canola bruto e refinado, foram empregadas as isotermas de Langmuir e Freundlich linearizadas. Pela Tabela 15 é possível observar os valores dos parâmetros estimados a partir dos dados experimentais de adsorção.

Tabela 15 - Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção.

Isoterma	Parâmetros	Biodiesel óleo bruto	Biodiesel óleo refinado
Langmuir	q_{max}	0,03367	0,025
	K_L	96,273	798,38
	r^2	0,66984	0,95582
Freundlich	k_f	101,515	19,584
	n	0,358	0,69138
	r^2	0,69138	0,87194

De acordo com a Tabela 15, observando os valores de r^2 apresentado pelos modelos, verifica-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao biodiesel refinado. Os modelos não obtiveram um bom ajuste aos dados experimentais do biodiesel de óleo de canola bruto devido à presença de moléculas de alto peso molecular, como os fosfolipídios, que podem interagir com o glicerol presente na solução dificultando na detecção do mesmo. Para o biodiesel do óleo refinado, os dois modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, porém o modelo proposto por Langmuir obteve um melhor valor de r^2 . Este modelo propõe que a adsorção ocorre em monocamada e que não há interação entre uma molécula adsorvida e o sítio vizinho. Este modelo também é característico de sólidos microporosos, como o carvão ativado se demonstrou pela análise de BET.

O parâmetro n , da isoterma de Freundlich, foi menor do que 1, isto indica que o adsorvato possui maior afinidade com a solução do que com o adsorvente. Isto deve-se ao fato de a glicerina livre do biodiesel estar diluída com o etanol residual, este que por possuir uma característica anfifílica, se liga na fase dos ácidos graxos.

Vasques et al. (2013) utilizando carvão ativado modificado com ácido nítrico para adsorver glicerina livre, mono, di e triglicerídeos de biodiesel proveniente do óleo de soja, concluiu que o modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou para a adsorção de glicerina livre, pois este modelo assume uma superfície heterogênea do adsorvente, conferindo com a modificação do carvão com ácido nítrico.

Pelas Figuras 31 e 32 é possível observar os modelos ajustados linearmente para a adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto e refinado.

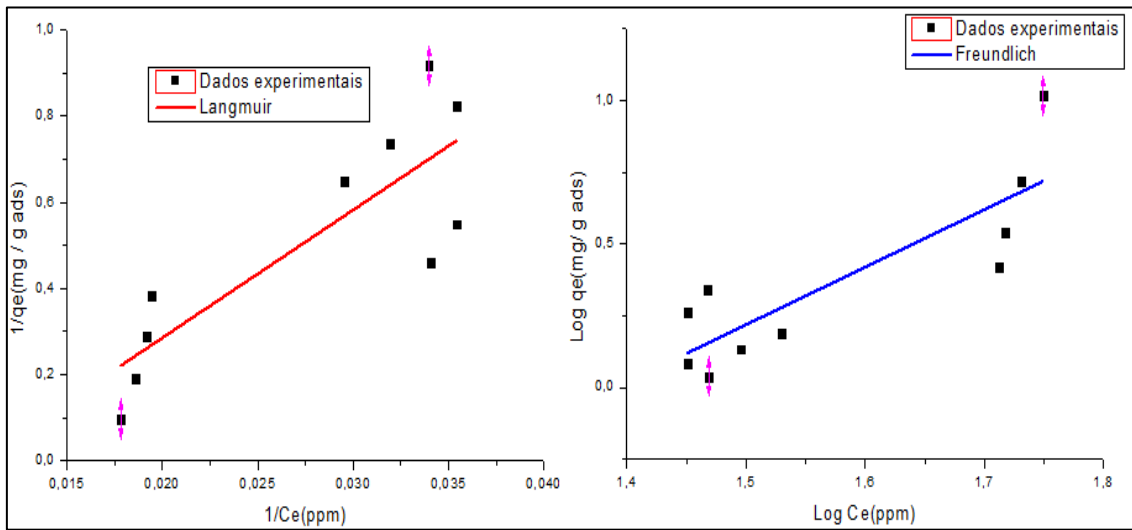


Figura 31 - Ajuste das isothermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola bruto.

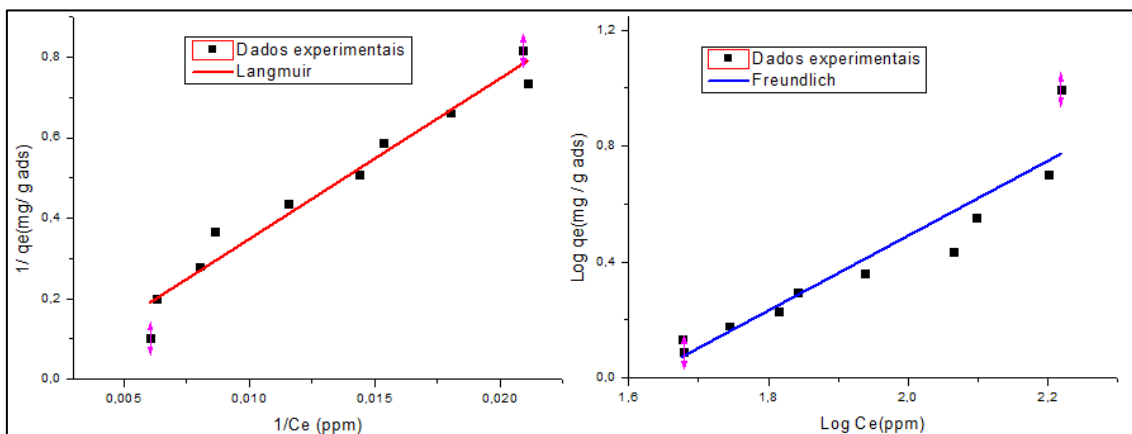


Figura 32 - Ajuste das isothermas de adsorção aos dados de equilíbrio de adsorção de glicerina livre do biodiesel de óleo de canola refinado.

De acordo com as Figuras 31 e 32, as isothermas de adsorção do biodiesel de óleo refinado obteve uma melhor correlação linear do que as isothermas de adsorção do biodiesel do óleo de canola bruto.

Vera et al., (2011) Apud Kimmel (2004) determinou que o teor de glicerina livre fosse dependente do teor de metanol, onde o mesmo age como um cossolvente. Soluções em que o metanol presente é totalmente removido, o teor de glicerina livre fica dependente apenas da temperatura, sendo no máximo de 0,2 % para 25 °C e aumentando gradativamente conforme a temperatura.

Muitos autores utilizam adsorventes compostos principalmente de sílica, que possui uma característica polar, sendo então mais fácil a remoção de glicerina livre e glicerídeos. Ruthven (1984) afirma que o carvão ativado, por ter em sua composição básica o carbono, possui afinidade com compostos apolares, fazendo com que a adsorção de glicerina livre não seja favorecida, porém Yori et al. (2008) estudando as propriedades da sílica gel para o refino de biodiesel, avaliaram a influência de cada componente sobre a adsorção de glicerina livre e afirmou que o metanol contribui para uma redução da afinidade da glicerina livre com a sílica gel.

Devido à utilização de etanol para a produção de biodiesel, a cadeia carbônica maior do etanol pode ter sido fundamental para a adsorção da glicerina livre no carvão ativado, sendo que a glicerina livre presente no meio se solubiliza no etanol. Esta afirmação pode ser concluída com base nos modelos de cinética e isoterma de equilíbrio, melhor ajustados aos dados de adsorção, sendo que os dois propõem adsorção física.

4.5 Análise termogravimétrica do carvão ativado

A análise termogravimétrica foi realizada para a identificação de compostos adsorvidos por degradação térmica. Foram analisados o carvão ativado normal e o carvão ativado após a adsorção. A análise termogravimétrica do carvão ativado após a adsorção pode ser observada pela Figura 33.

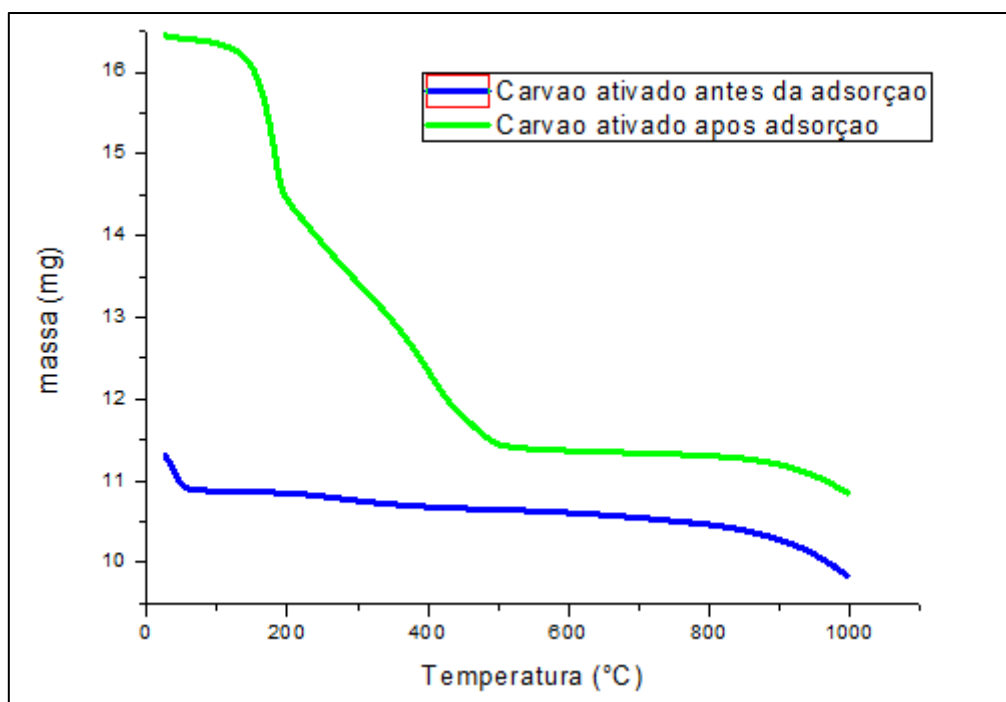


Figura 33 - Análise termogravimétrica do carvão ativado antes e após a adsorção.

A partir de 100°C ocorre uma perda de massa, provocada pela evaporação de água contida no meio, intensificando a partir dos 200°C até 450°C aproximadamente. A perda de massa a partir de 200°C pode estar relacionada às misturas dos componentes na parte exterior do adsorvente como os ésteres etílicos presentes e misturados com etanol residual, que contribui para uma diminuição do ponto de ebulição da mistura. Por fim, uma leve curva de 300 a 400°C está relacionada com a volatilização da glicerina adsorvida juntamente com outras moléculas de ponto de ebulição elevado como, ácidos graxos livres, mono, di e triglicerídios.

Um ponto que indica fisiossorção pela análise termogravimétrica, é que após a adsorção não houve modificação na estrutura do carvão ativado, sendo que após os 500°C, a curva para os dois tipos de carvão analisados segue a mesma, com perda de massa semelhante.

Kleitz et al. (2015) utilizaram sílica mesoporosa revestida com uma camada de sílica microporosa para a adsorção de glicerina livre. Pela análise termogravimétrica, foi atribuída a primeira volatilização cerca de 300°C os éteres metílicos na fase superior dos poros, sendo que a segunda fase significativa de perda de massa ocorreu após os 300°C e foi atribuída à volatilização simultânea de moléculas com ponto de ebulição

elevado, sendo glicerina livre, mono, di e triglicerídeos, e ácidos graxos livres presentes.

4.6 Comparação dos métodos de lavagem e adsorção por carvão ativado.

Por motivos de comparação, foi realizada uma lavagem com os biodieseis produzidos a partir do óleo de canola refinado e bruto. O método proposto para a lavagem foi proposto por Geris et al. (2007) com algumas modificações. Os valores da caracterização das amostras de biodiesel purificadas por carvão ativado e por lavagem convencional estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Características dos biodieseis purificados por adsorção e por lavagem convencional.

parâmetro	Biodiesel Purificado por adsorção		Biodiesel purificado por lavagem convencional	
	Bruto	Refinado	Bruto	Refinado
Acidez (mgKOH.g de amostra ⁻¹)	2,81	0,49	0,13	0,24
Umidade (%)	0,16	0,18	0,17	0,25
Massa Específica 20°C (Kg.m ⁻³)	876,5	875,7	876,5	875,5
Viscosidade cinemática(mm ² .s ⁻¹)	3,498	3,495	3,496	3,497
Teor de ésteres (%)	96,7	97,9	96,7	97,9
Glicerina Livre (%)	0,019	0,015	0,006	0,007

Os melhores resultados obtidos com a adsorção por carvão ativado foram satisfatórios para remoção de glicerina livre e umidade, exceto pela remoção da acidez. Como citado acima, o teor inicial de glicerina livre influencia no teor final. Para que o biodiesel lavado obtivesse valores de glicerina livre abaixo do permitido, foi necessário realizar quatro lavagens além do proposto por Geris et al. (2007).

O teor de ésteres está dentro do especificado pela ANP, onde a mesma considera biodiesel um teor de ésteres acima de 96,5%, assim como os dados de massa específica e viscosidade cinemática, também estão dentro das normas.

O alto teor de etanol contribui para uma maior umidade do biodiesel. Neste caso, todos os biodieseis estão com o índice de umidade acima do pré estabelecido pela ANP, que é de 0,05%.

Camarão et al. (2011), utilizaram para a purificação em batelada de biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, Magnesol[®] e Sílica e obteve índices de glicerina livre de 0,02 e 0,03 respectivamente.

Manique et al. (2012), purificaram biodiesel de óleo de fritura usado obtido por transesterificação alcalina por via seca, com cinza de casca de arroz a 4% (m/m) a temperatura de 65 °C durante 20 min, obtendo um índice de glicerina livre bem abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 0,2%.

Squissato et al. (2015) purificaram biodiesel de óleo de girassol obtido por transesterificação alcalina, utilizando polpa de eucalipto em leito fixo. O melhor resultado apresentado utilizou cerca de 1 g da polpa em uma coluna de 1,3 cm de diâmetro, com pressão de 18psi, obtendo os valores de glicerina livre, metanol e umidade dentro das normas europeias.

Yori et al. (2014) purificaram biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, utilizando alguns tipos de Sílica. O processo de purificação foi realizado sob uma pressão de 0,2 bar. A Sílica Trisyl 3000 alcançou melhor resultado a uma temperatura de 90 °C durante 45 min, tendo como resultado uma redução de glicerina livre de 0,2% para 0,02%.

Pasquini et al. (2015) testaram vários tipos de adsorventes naturais que possuem em sua estrutura básica a celulose e o amido. Os adsorventes utilizados foram celulose de eucalipto e as féculas de milho, mandioca, batata e arroz. Foram realizadas as purificações do biodiesel de girassol, produzido por transesterificação alcalina. Os ensaios de adsorção foram realizados durante 10 min a uma temperatura de 25 °C e o teor de glicerina livre passou de 0,13% para abaixo de 0,02%.

5. Conclusões

Uma nova metodologia para purificação de biodiesel foi desenvolvida com a finalidade de obter um método alternativo ao convencional, e que gere pouco resíduo. As conclusões obtidas por meio dos resultados obtidos neste trabalho são apresentadas a seguir.

- Os óleos de canola bruto e refinado produzidos por transesterificação alcalina utilizando etanol como reagente alcançaram o teor de ésteres etílicos acima do mínimo estabelecido pelas normas regulamentadoras.
- O carvão ativado de origem mineral foi caracterizado e, de acordo com as análises, possui uma boa área específica e maior do que alguns adsorventes citados no trabalho.
- A cinética de adsorção para o biodiesel do óleo de canola refinado atingiu o equilíbrio aos 60 minutos, além de adsorver grande quantidade do adsorbato em apenas um minuto, enquanto que a cinética de adsorção para o biodiesel do óleo de canola bruto atingiu o equilíbrio após os 120 minutos.
- O modelo cinético que se ajustou melhor aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem, porém a concentração de carvão utilizada foi muito elevada, podendo mascarar os resultados.
- As isotermas de equilíbrio alcançaram uma alta porcentagem de remoção de adsorbato em apenas 0,5% de adsorbato em solução.
- O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de equilíbrio foi o de Langmuir.
- Pela análise termogravimétrica, foi possível determinar que houve fisiossorção, pois não houve diferença na temperatura de desintegração do material quando o mesmo estava puro e depois da adsorção, indicando que não houve modificação química do mesmo.
- O carvão ativado de origem mineral utilizado apresenta-se como um bom adsorbente para remoção de glicerina livre, tendo o biodiesel adsorvido dados semelhantes ao biodiesel purificado com lavagem.

6. Referências

AGUIAR, D. R. Purificação de biodiesel por adsorção. Maringá: UEM, 2013. Dissertação (pós-graduação em bioenergia) - **Universidade Estadual de Maringá**, 2013.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.

ANP, 2011. Agência Nacional do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Relatório Mensal do Biodiesel. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=58819&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1325941677039>> Acesso em: 30 de janeiro de 2015.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Relatório Mensal do Biodiesel. Disponível em <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:InyZsK99RM8J:www.anp.gov.br/%3Fdw%3D74913+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>> Acesso em Dezembro de 2015.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A.J. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, p. 1360-1364, 1999.

BATISTA, A.C.F.; VIEIRA, A.T.; RODRIGUES, H.S.; SILVA, T.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; BELUOMINI, M.A.; REZENDE, H.P.; HERNANDEZ –TERRONES, M.G. Production and physicochemical characterization of methyl and ethyl biodiesel from canola oil. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 8, p. 289-298, 2014.

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of the American Chemical Society**, v.73, n.1, p.373–380, 1951.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas, CYTED – **Ciência y Tecnología para el Desarrollo**, 1º Edición, Madrid, España, 2001.

BONDIOLI, P.; DELLA BELLA, L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **Euro Lipid Science Technology**, v. 107, p. 153-157, 2006.

BRASIL. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Cadernos NAE n. 2. Biocombustíveis. Brasília, DF, 2005, 112 p.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309–316, 1938.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. *Progress in Energy and Combustion Science*, doi:10.1016/j.pecs.2011.11.001, 2011.

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

CARDELLO, H. M. A. B.; BORGHI, A. B. M. P.; VILA, M. M. D. C.; GONÇALVES, L. A. G. Clarificação convencional de óleo de sementes de algodão. **Alimentos e Nutrição**. V. 6, p. 77-87, 1995.

CIOLA, R., Fundamentos da catálise. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

CONAB, 2011, Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_12_08_10_58_12_08.pdf> Acesso em: 8 de março de 2015.

COSTA NETO, P. R.; DE PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química nova**, v. 34, p. 91-95, 2011.

CRUZ, R. S.; LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

DANTAS, Manoel Barbosa. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, **Universidade Federal da Paraíba**, João Pessoa, 2006.

EMBRAPA, 2011. Definição e histórico da canola. Disponível em <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm> Acesso em: 3 de março de 2015.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. **oils with ethanol**. **Energy and Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

ESTUPIÑAN, P. R.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante hno₃ y h₂o₂: efecto sobre la remoción de níquel (ii) en solución acuosa. **Revista Colombiana de Química**, V. 40, 2011.

FAITARONE, A. B. G.; GARCIA, E. A.; ROÇA, R. O.; RICARDO H. A.; ANDRADE, E. N.; PELÍCIA, K.; VERCESE, F. Cholesterol Levels and Nutritional Composition of Commercial Layers Eggs Fed Diets with Different Vegetable Oils. **Brazilian Journal of Poultry Science**. v.15, p. 31-38, 2013.

FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation **Carbon**, v. 31, p. 721-730, 1993.

Capítulo 6 - Referências

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

GEANKOPLIS, C. J., Transport Processes and Unit Operations, 3ª ed., Prentice-Hall, p. 754-794, 1993.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3023-3027, 2007.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30 p. 1369-1373, 2007.

GOKCE, Y.; AKTAS, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. **Applied Surface Science**. v. 313, p.352–359, 2014.

GOMES, M. C. S. Estudo da Produção de Biodiesel por Transesterificação Etflica e sua Purificação Utilizando Processo com Membranas. Maringá: UEM, 2012. Tese (pós-graduação em Engenharia Química) - **Universidade Estadual de Maringá**, 2012.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel Production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 453-461, 2011.

GOMIDE,R., Operações Unitárias, 1ª Edição, Volume 4, Editora do autor, São Paulo, 1988.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. *Laboratory Practice*, v.22, p.475-476, 1973.

HO, I. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4a edicao, São Paulo:Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JOSHI, H.; TOLER, J.; MOSER, B.R.; WALKER, T. Biodiesel from canola oil using a 1:1 molar mixture of methanol and ethanol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, p. 464-473, 2009.

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

KLEITZ, F.; MASOUMIFARD, N.; ARNAL, P. M.; KALIAGUINE, S. Zeolitic Core@Shell Adsorbents for the Selective Removal of Free Glycerol from Crude Biodiesel. **Chem. Sus.Chem.** v. 8 p. 2093-2105, 2015.

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.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual de biodiesel, Ed. Edgard Blucher, Sao Paulo, 2006, 340p.

LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, v.4, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

LEE, S.B.; HAN, K.H.; LEE, J.D.; HONG, I.K. Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 1006-1010, 2010.

LEE, S. B.; HONG, I. K.; LEE, S. B. Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: Higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 335-340, 2015.

LIPPENS, B.C, LINSEN, B.G., DE BOER, J.H. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. **Journal of Catalysis**, v.3, n.1, p.32-37, 1964.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

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

MEDEIROS, J. F. Análise da produção e purificação de biodiesel etílico de óleos de soja e canola por centrifugação. Dissertação (Mestrado), **Universidade Estadual de Maringá**, Maringá, PR, 2014.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.

MITTELBAACH, M. Diesel Fuel Derived From Vegetable Oils, vi: Especifications and Quality Control of Biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 7-11, 1996

- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p.593-605, 2008.
- NA-RANONG, D.; LAUNGTHALEONGPONG, P.; KHAMBUNG, S. Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth. **Fuel**, v. 143, p. 229-235, 2015.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza. Editora UFC. 2014.
- PARENTE, E. J. de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 68p. 2003.
- PASQUINI, D.; GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q.; MORAIS, L. C. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. **Fuel**, v. 155, p. 1-6, 2015.
- PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.152, p.2–13, 2009.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCIA, F.; TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and binding properties. **Carbon**, v. 40 p. 1493-1505, 2002.
- REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.
- RUTHVEN D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, New York, 1984.
- SING, K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v.54, p.2201–2218, 1982.
- SING, S. P.; SING, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 200-216, 2010.
- SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. *Organic Chemistry*. 7 Ed., New York, John Willey & Sons Inc., 1258 p., 1998.
- SQUISSATO, A. L.; FERNANDES, D. M.; SOUZA, R. M. F.; CUNHA, R. R.; SERQUEIRA, D. S.; RICHTER, E. M.; PASQUINI, D.; MUÑOZ, R. A. A. Eucalyptus pulp as na adsorbent for biodiesel purification. **Cellulose**, v. 22, p. 1263-1274, 2015.

- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações na Catálise Oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, p. 667-676, 2010.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*, Elsevier Science Publishers, Kodansha Ltd., Amsterdam, 1990.
- TREYBAL, R.E., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1987.
- VAN GERPEN, J.H.; HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; MARLEY, S.J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. The Iowa Soybean Promotion Board, Iowa State University, 1996. 11p.
- VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Midwest Research Institute, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004, 105p.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, p. 1097-1107, 2005.
- VASQUESA, E. C.; TAVARES, C. R. G.; YAMAMOTO, C. I.; MAFRAA, M. R.; IGARASHI-MAFRAA, L. Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. **Environmental Technology**, p. 37-41, 2013.
- VERA, C.; BUSTO, M.; YORI, J.; TORRES, G.; MANUALE, D.; CANAVESE, S.; SEPÚLVEDA, J. Adsorption in Biodiesel Refining – A Review. **Biodiesel Feedstocks And Processing Technologies**. 2011.
- VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297–305, 2004.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação, Ed. Varela, Sao Paulo, 120p. 2006.
- VISENTAINER, J. V.; SANTOS JUNIOR, O. O. *Produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras*. Maringá: Eduem, 2013.
- YORI, J. C., D'IPPOLITO, S. A., PIECK, C. L. & VERA, C. R. Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds. **Energy & Fuels**, Vol. 21, No 1, p. 347-353, 2007.
- YORI, J. C.; MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. V. 256, p. 372-379, 2014.