

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

PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL POR ADSORÇÃO

DOUGLAS RAFAEL AGUIAR

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Maringá, 27 de Março de 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

A282p Aguiar, Douglas Rafael
Purificação de biodiesel por adsorção / Douglas
Rafael Aguiar. -- Maringá, 2013.
i-xi, 81 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia, 2013.

1. Biodiesel - Adsorção - Óleo de soja -
Transesterificação. 2. Purificação de Biodiesel -
Processo de separação. 3. Glicerol. 4. Carvão
ativado - Biodiesel. 5. Carvão ativado - Glicerol.
6. Lavagem a seco - Biodiesel. I. Pereira, Nehemias
Curvelo, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia. III. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

MN-0001092

Dedico a Deus, por guiar-me sempre .

Dedico, também, a todas as pessoas que fizeram parte de toda minha caminhada até aqui e que sempre acreditaram em mim. Minha família, minha namorada, meus amigos e meus professores. Vosso apoio, confiança, companheirismo, ensinamentos e credibilidade depositada em mim nunca será, nem nunca foi, em vão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma oportunidade de crescimento pessoal e profissional, por mais um desafio e, principalmente, por nunca abandonar-me.

A meus pais, meu irmão Glaucio e minha amada companheira Andréia, pelo apoio e amor incondicionais, confiança, credibilidade e, principalmente, pela paciência. A presença de todos foi essencial para que o término de mais um projeto meu fosse realizado, considero este um mérito de todos pois sem vocês nada teria sentido.

A meu Orientador, Nehemias Curvelo Pereira, por todo apoio técnico, companheirismo, por estar sempre disponível à seus orientados e, principalmente, pela confiança.

Aos professores Maria Carolina (Cacá) e Marcelo Vieira, pelo apoio técnico e amizade.

Aos professores, palestrantes e demais instituições ligadas ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia por todo o conhecimento compartilhado.

A todos os amigos que me apoiaram até aqui desde os tempos da minha graduação, aos novos amigos feitos durante a realização deste trabalho. Em especial aos amigos dos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da UEM.

A Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade.

A Cocamar, Bonechar e Usina Renuka, por gentilmente ceder as matérias-primas necessárias para a realização dos experimentos.

A todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Mas, buscai primeiro o Reino de Deus,
e a sua justiça, e todas estas coisas
vos serão acrescentadas"*

Mt. 6:33.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o processo de purificação do biodiesel obtido por transesterificação de óleo de soja degomado com etanol na presença de NaOH como catalisador. A reação ocorreu a 30 °C durante uma hora, com razão molar óleo:álcool de 1:7,5. Desta mistura reacional evaporou-se o excesso de etanol a 65°C e retirou o excesso de glicerol por decantação. Para a separação do glicerol residual do biodiesel foi utilizado um processo de adsorção com carvão ativado de ossos bovinos modificado com ácido nítrico. A solução de ácido nítrico para o tratamento do carvão foi definida analisando o percentual de glicerol adsorvido por este carvão. De acordo com os resultados, uma solução de ácido a 1% foi suficiente para tratar o carvão de modo que um grama deste carvão em 20 gramas de biodiesel foi capaz de adsorver 96,83% do glicerol. A principal modificação sofrida pelo adsorvente foi o aumento de área superficial, de 104,3 m²/g para 235 m²/g. Para fins comparativos, foram utilizadas para a adsorção duas soluções contendo glicerol, uma solução artificial contendo glicerina PA e água destilada preparada em laboratório, denominada solução 1, e a outra, o biodiesel produzido por transesterificação etílica de óleo de soja degomado, denominada solução 2. Os resultados mostraram que a adsorção foi eficiente pois a solução 2 apresentou teor de glicerol dentro dos limites especificados pela ANP e teor de éster de 94,95% dentro de, aproximadamente, 20 minutos de adsorção. A adsorção do glicerol sofreu influencia do biodiesel para os ensaios cinéticos, porém, não foi possível obter uma isoterma de adsorção para a solução 2.

Palavras chave: Biodiesel, adsorção, carvão ativado.

ABSTRACT

In this study it was studied the purification process of biodiesel produced by transesterification of degummed soybean oil with ethanol in the presence of NaOH as the catalyst. The reaction occurred at 30°C for one hour with oil:alcohol molar ratio of 1:7,5. From this mixture was evaporated the ethanol excess at 65°C and the glycerol excess was removed by decantation. For the separation of residual glycerol from biodiesel it was used an adsorption process with bone activated coal modified with nitric acid. The acid solution for treating the coal was defined by analyzing the percentage of glycerol adsorbed by this coal and, according to the results, an nitric acid solution of 1% was sufficient to treat the coal that, at 5% mass in biodiesel, adsorbed 96,83% of glycerol. The major modification undergone by the adsorbent were the increase of superficial area, from 104,3m²/g to 235m²/g. For comparative purposes, it were used for adsorption two solutions containing glycerol, one artificial solution with PA glycerin and distilled water prepared in laboratory, called solution 1, and the other one, the biodiesel produced by ethylic transesterification of degummed soybean oil, called solution 2. The results showed that the adsorption was efficient, solution 2 showed glycerol content within the limits specified by ANP and ester content of 94,95%. The glycerol adsorption was affected by biodiesel for the kinetic experiments, but it was not possible to obtain the adsorption isotherm for solution 2.

Keywords: Adsorption, biodiesel, activated carbon.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1.	BIODIESEL	4
2.2.	ÓLEO DE SOJA NO CENÁRIO DO BIODIESEL.....	10
2.3.	ÁLCOOIS UTILIZADOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO	14
2.4.	CATÁLISE ALCALINA DO BIODIESEL	15
2.5.	CONTAMINANTES E ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	16
2.6.	PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL POR ADSORÇÃO	20
2.6.1.	ADSORVENTES	23
2.6.2.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	24
2.6.3.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
2.6.3.1.	ISOTERMA DE LANGMUIR	26
2.6.3.2.	ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	28
2.6.3.3.	ISOTERMA DE TÓTH	28
2.7.	CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1.	MATÉRIAS PRIMAS.....	30
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	30
3.2.1.	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	30
3.2.2.	VISCOSIDADE E DENSIDADE.....	31
3.2.3.	ÍNDICE DE ACIDEZ	31
3.2.4.	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	32
3.2.5.	TEOR DE UMIDADE	33
3.3.	CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO ADSORVENTE	33
3.3.1.	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO.....	33
3.3.2.	DETERMINAÇÃO DO pH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA	34
3.3.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
3.3.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	35
3.3.5.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	35

3.3.6.	ÁREA ESPECÍFICA, VOLUME E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS	36
3.4.	PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO	37
3.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	37
3.6.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA GASOSA	39
3.7.	DETERMINAÇÃO TEOR DE GLICEROL LIVRE (GL)	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO	44
4.2.	MODIFICAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	47
4.2.1.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	50
4.2.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	51
4.2.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	53
4.2.4.	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	55
4.2.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	57
4.2.6.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	63
5.	CONCLUSÕES	70
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Produção nacional de biodiesel.....	5
Figura 2.2: Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	8
Figura 2.3: Equação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo	9
Figura 2.4: Etapas da transesterificação de um triacilglicerídeo	9
Figura 2.5: Produção Nacional de Soja em Grãos	12
Figura 4.1: Perfil Cromatográfico do óleo de soja degomado.....	45
Figura 4.2: Análise de glicerol do biodiesel purificado com adsorvente não tratado.	47
Figura 4.3: Análise de glicerol do biodiesel purificado com adsorvente tratado.	47
Figura 4.4: Microscopia eletrônica do CA.....	50
Figura 4.5: Microscopia eletrônica do CAM.....	51
Figura 4.6: Difratoograma do CA.....	52
Figura 4.7: Difratoograma do CAM.....	52
Figura 4.8: Espectroscopia no infravermelho do CA.	53
Figura 4.9: Espectroscopia no infravermelho do CAM.	54
Figura 4.10: Isoterma de adsorção de nitrogênio do CA.	56
Figura 4.11: Isoterma de adsorção de nitrogênio do CAM.	56
Figura 4.12: Cinética de adsorção de glicerol para solução 1 a 25 °C	58
Figura 4.13: Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para a cinética da solução 1 a 25 °C	58
Figura 4.14: Cinética de adsorção de glicerol para solução 2 a 25 °C	60
Figura 4.15: Ajuste dos modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para a cinética da solução 2 a 25 °C	61
Figura 4.16: Isoterma de adsorção para glicerol em água.	64
Figura 4.17: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth e linear aos dados experimentais para glicerol em água.	64
Figura 4.18: Isoterma de adsorção para glicerol em biodiesel.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fórmula química de ácidos graxos e a composição do óleo de soja.	13
Tabela 2.2: Especificação do Biodiesel B100.....	18
Tabela 4.1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja degomado.....	45
Tabela 4.2: Características físico-químicas do óleo de soja degomado.....	46
Tabela 4.3: Otimização do tratamento ácido do adsorvente.....	48
Tabela 4.4: pH dos adsorventes.....	50
Tabela 4.5: Caracterização física dos adsorventes.....	55
Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos para adsorção de glicerol na solução 1.....	59
Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos para adsorção de glicerol na solução 2.....	62
Tabela 4.7: Parâmetros de equilíbrio de adsorção da solução 1.....	65
Tabela 4.8: Características físico-químicas do biodiesel purificado.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- ANEC – Associação Nacional dos Exportadores de Cereais;
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
- ASTM – American Society for Testing and Materials;
- BET – Brunauer, Emmett e Teller;
- BJH – Barrett, Joyner e Halenda;
- BX – Mistura de diesel com x% de biodiesel;
- CA – Carvão ativado;
- CAM – Carvão ativado modificado;
- CEN – Comité Européen de Normalisation;
- CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;
- COCAMAR – Cooperativa Agroindustrial de Maringá;
- COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa;
- CPA – composto poliaromático;
- DEQ: Departamento de Engenharia Química;
- DIC – Detector de ionização de chamas;
- DR – Dubunin-Radushkevich;
- DRX – Difração de Raios X;
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho;
- GL – Glicerol Livre;
- HC – Hidrocarboneto;
- ISO – International Organization for Standardization;

IUPAC – International Union Pure and Applied Chemistry;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

MME – Ministério de Minas e Energia;

MP – Materiais particulados;

PA – Padrão Analítico;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

Proálcool – Programa Brasileiro do Álcool;

UEM – Universidade Estadual de Maringá

1. INTRODUÇÃO

Segundo a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, de cerca de 5,8 bilhões de litros. Desde 1º de janeiro de 2010, todo óleo diesel comercializado no Brasil contém 5% de biodiesel, obrigatoriamente, denominado B5.

As características de biodegradabilidade, propriedades lubrificantes, baixos teores de emissões na combustão, dentre outros, fazem com que o biodiesel seja uma alternativa no sentido de reduzir o consumo de combustíveis fósseis (HILL, 2000). Uma das principais dificuldades encontradas para a consolidação de seu uso tem sido torná-lo economicamente viável frente ao diesel de petróleo.

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais que deve atender às normas e especificações estabelecidas pela ANP, que também fiscaliza as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). Dentre os principais parâmetros de qualidade do biodiesel destacam-se o teor de glicerol livre (GL), mono, di e triacilgliceróis, ácidos graxos livre, água e álcool residual, que podem estar presentes no biodiesel.

Segundo Suarez, 2004, a principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo é a transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras. Nessa reação, o óleo ou gordura, que são compostos basicamente de tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, é misturado a metanol ou etanol e, na presença de um catalisador, dá origem a uma mistura de ésteres

metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina. Reações secundárias, reações incompletas, catalisador e excesso do reagente alcoólico levam à formação de impurezas que precisam ser retiradas do produto final. Atualmente o processo mais utilizado para a purificação do biodiesel é a lavagem úmida, na lavagem estas impurezas, tais como resíduos de catalisadores, sais, álcool residual e glicerina, entre outros, são retiradas do meio pela água. Uma das desvantagens desta lavagem é a geração de grandes quantidades de efluentes, que é proporcional ao volume de biodiesel produzido. Para que estes efluentes sejam descartados necessita-se de um tratamento adequado, o que gera ainda mais custos ao processo produtivo do biodiesel.

A busca de novas técnicas de produção e purificação de biodiesel visa a tornar os produtos finais mais puros e com menores preços de mercado, tornando o processo cada vez mais barato, eficiente e ambientalmente correto.

A adsorção tornou-se um processo de purificação e separação de grande importância nas indústrias: petroquímica, alimentícia, biotecnologia e química fina. Esta operação unitária facilita vários processos de separação como: a retirada de contaminantes diluídos em efluentes; recuperação de produtos com alto valor agregado; retirada de contaminantes de inúmeros produtos nas indústrias de alimentos; bebidas; e farmacêutica.

O objetivo deste trabalho foi produzir biodiesel a partir de óleo de soja degomado e realizar sua purificação por adsorção com carvão ativado de ossos bovinos. Fez-se isto com o auxílio de objetivos específicos como a caracterização do óleo de soja degomado, a caracterização do adsorvente, a caracterização do biodiesel purificado por adsorção e a determinação da qualidade deste biodiesel segundo as normas da ANP. Afim de comparar com os resultados de adsorção do glicerol presente no biodiesel produzido em laboratório, foi realizado a adsorção de glicerol em solução artificial de água e glicerina PA afim de determinar se existe influência por parte de algum outro

contaminante presente no biodiesel, ou do próprio biodiesel, na adsorção de glicerol no carvão ativado de ossos.

O trabalho a seguir está estruturado em revisão da literatura necessária ao desenvolvimento do trabalho, materiais e métodos, resultados obtidos e suas respectivas discussões, conclusões e todas as referências consultadas durante a pesquisa e desenvolvimento do trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. BIODIESEL

Conforme legislação vigente, resolução ANP N^o 7, de 19/03/2008, o Biodiesel é um combustível composto de álquil-ésteres de ácidos graxos de cadeias longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação estabelecida pela ANP, este é 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, de acordo com a definição para biodiesel adotada na Lei n^o 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira.

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente, nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (FERRARI *et al.*, 2005).

Conforme a Figura 2.1, de modo geral, a produção de biodiesel tem crescido nos últimos anos, com leve decréscimo em 2012, devido, principalmente, à obrigatoriedade de sua adição ao diesel, de 2% em 2008 a 5% em 2010, segundo resolução n^o 6, de setembro de 2009, do CNPE (CNPE, 2010).

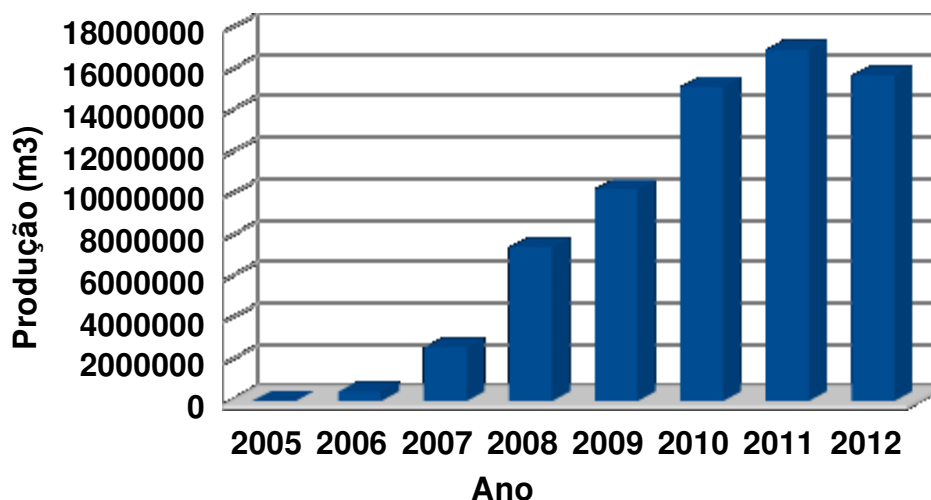


Figura 2.1: Produção nacional de biodiesel

Fonte: ANP, 2013

A utilização de óleos vegetais como combustíveis foi sugerida pela primeira vez em 1900 por Rudolf Diesel (1853-1913), inventor do motor a diesel. Contudo, em razão dos baixos custos e da disponibilidade das reservas de petróleo, o diesel mineral foi adotado como o principal combustível para utilização nos motores (POUSA *et al.*, 2007). Além disso, naquela época, os experimentos realizados utilizando diretamente óleos vegetais como combustíveis em motores de injeção não demonstraram resultados satisfatórios, apresentando entupimento dos filtros, coqueificação nos injetores e uma combustão incompleta. Como alternativa, a mistura de óleos com metanol ou etanol foi testada a fim de se reduzir a viscosidade, densidade e o ponto de fulgor do combustível obtido, trazendo bons resultados (FERRARI *et al.*, 2005; SHAHID e JAMAL, 2008).

No Brasil, os estudos na área de combustíveis oriundos de óleos vegetais foram iniciados na década de 1970, com os trabalhos do professor

Expedito Parente, na Universidade Federal do Ceará, (HOLANDA, 2004; PARENTE, 2003).

Como o biodiesel tem características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, o biodiesel pode ser utilizado puro (B100) ou em misturas com óleo diesel, em qualquer proporção, em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel), sem necessitar qualquer modificação (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2005; DEMIRBAS, 2008a). Por outro lado, pesquisas revelam que os melhores resultados foram obtidos com um percentual de 20% de biodiesel misturado no diesel mineral (B20) (SHAHID e JAMAL, 2008).

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Trata-se de um biocombustível que possui grande adaptabilidade à tecnologia atual dos motores do ciclo diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender de imediato a toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo. O biodiesel também apresenta várias vantagens ambientais em relação ao petrodiesel, como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas (LIU *et al.*, 2008).

Industrialmente, o biodiesel ainda é em grande parte produzido por catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região. Entretanto, para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres para evitar o consumo do catalisador

alcalino e assim reduzir o rendimento do processo de alcoólise. Outro requisito importante é que o material graxo possua baixo teor de umidade. Isto porque a água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido, produzindo o álcool correspondente e o hidróxido do metal utilizado como contra-íon do alcóxido. Além disso, a presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões e de uma conseqüente redução no rendimento do processo (SCHUCHARDT *et al.*, 1998, CORDEIRO *et al.*, 2011).

A Figura 2.2 mostra as etapas da produção de biodiesel por transesterificação alcalina a partir de matéria graxa.

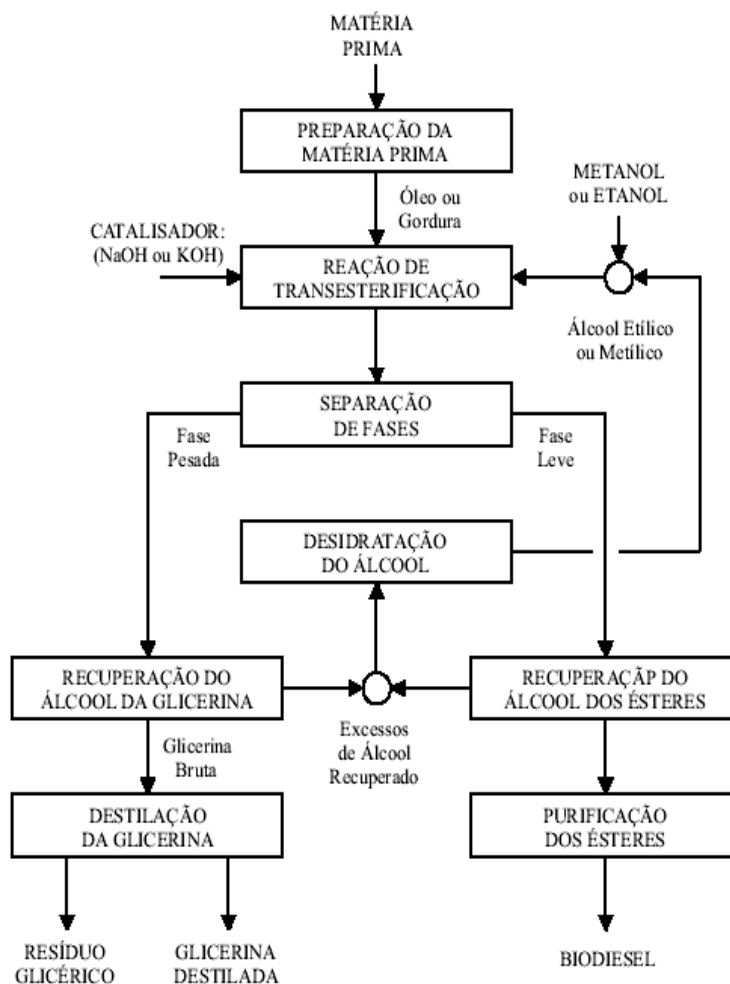


Figura 2.2: Fluxograma do processo de produção de biodiesel

Fonte: Parente (2003).

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, em que um éster é transformado em outro pela troca do resíduo alcóxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (Figura 2.3). Esta reação é reversível e, a presença de um catalisador (ácido ou base)

acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

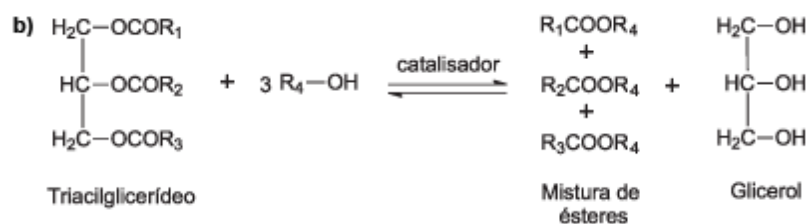


Figura 2.3: Equação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo

Fonte: SCHUCHARDT *et al.*, 1998

Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais (Figura 2.4): inicialmente, as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilglicerol, depois em monoacilglicerol e, finalmente, em glicerina, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O álcool, considerado o agente de transesterificação, deve conter uma cadeia de carbonos curta para facilitar a reação (BARNWAL *et al.*, 2005).

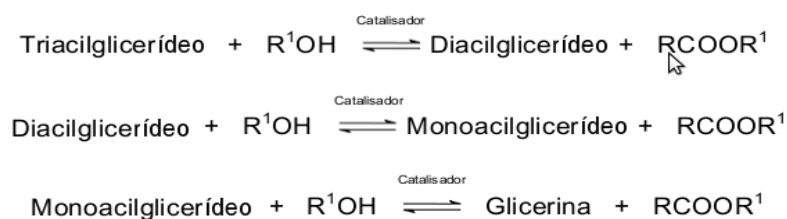


Figura 2.4: Etapas da transesterificação de um triacilglicerídeo

Fonte: SCHUCHARDT *et al.*, 1998

2.2. ÓLEO DE SOJA NO CENÁRIO DO BIODIESEL

As principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais. Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível, irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima para ser utilizada na produção de biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Devido à sua biodiversidade, grande extensão territorial, diversidade climática e condições de solo, o Brasil possui diferentes fontes oleaginosas para produção de biodiesel, dentre elas, soja, mamona, babaçu, algodão, dendê, girassol, canola e nabo forrageiro. Uma vez que o Brasil possui a segunda maior produção mundial de soja e o setor industrial bem desenvolvido no seu processamento, esta oleaginosa ocupa uma posição de destaque como matéria-prima para a produção do biodiesel (POUSA *et al.*, 2007).

Segundo Dall'Agnol (2008), a produção brasileira de biodiesel deixa clara a preferência de produtores de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel: 80%, dos cerca de 50 milhões de litros de biodiesel produzidos em novembro de 2007 pelas usinas instaladas pelo Brasil afora, utilizaram o óleo de soja como matéria prima. Os 20% restantes correspondem à gordura animal (15%) e a outras oleaginosas, que apesar do enorme potencial, respondem por apenas 5%.

Noventa por cento do óleo vegetal produzido no Brasil é de soja e outros 4% provêm do algodão, justamente as duas oleaginosas com o menor teor de óleo por unidade de massa. Se assim é, porque essas outras oleaginosas não disputam com a soja a liderança nacional na produção de óleo vegetal, a matéria prima do biodiesel?!

O óleo de soja é consequência da demanda - sempre crescente - por mais farelo proteico, a matéria prima da ração animal que alimenta o frango, o

porco e o bovino confinado, produtores de carne, de ovos e de leite, cuja demanda não para de aumentar, resultado do crescimento da economia e da renda per cápita, principalmente dos países emergentes.

A razão porque a soja responde pela maior parcela do óleo vegetal brasileiro tem outras causas, além das indicadas acima:

- A soja tem uma cadeia produtiva bem estruturada;
- A soja conta com tecnologias de produção bem definidas e modernas;
- Existe uma ampla rede de pesquisa que assegura pronta solução de qualquer novo problema que possa aparecer na cultura;
- É um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional;
- A soja pode ser armazenada por longos períodos;
- O biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios;
- É um dos óleos mais baratos: só é mais caro do que o óleo de algodão e da gordura animal;
- Seu óleo pode ser utilizado tanto para o consumo humano, quanto para produzir biodiesel ou para usos na indústria química e;
- A soja produz o farelo proteico mais utilizado na formulação de rações para animais produtores de carne: responde por 69% e 94% do farelo consumido em nível mundial e em nível nacional, respectivamente;

A Figura 2.5 apresenta a produção de soja em grãos no últimos 8 anos no Brasil.

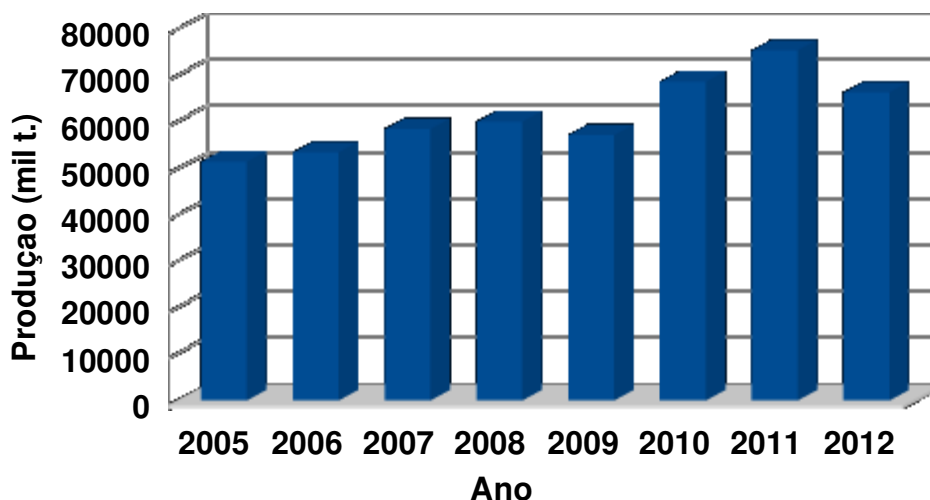


Figura 2.5: Produção Nacional de Soja em Grãos

Fonte: ANEC, 2013

Óleos e gorduras em geral são substâncias hidrofóbicas constituídas de um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, comumente chamadas de triacilgliceróis ou triglicerídeos. Os triacilgliceróis de óleos e gorduras contêm, tipicamente, diferentes tipos de ácidos graxos. Os ácidos graxos podem variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, grau de insaturação e presença de outras funções químicas. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos e gorduras (KNOTHE *et al.*, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2008).

Diferentes tipos de óleos possuem diferentes tipos de ácidos graxos. A fórmula empírica e a estrutura dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais podem ser vistas na Tabela 2.1, com a exemplificação da composição típica do óleo de soja (BARNWAL, 2005).

Tabela 2.1: Fórmula química de ácidos graxos e a composição do óleo de soja.

Nome do Ácido Graxo	Nomenclatura	Estrutura (xx:y)(*)	Fórmula	Composição (%m/m)
Mirístico	Ácido Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	< 0,5
Palmítico	Ácido Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	8 - 12
Esteárico	Ácido Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	3 - 5
Araquídico	Ácido Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	< 0,5
Behênico	Ácido Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$	Tr
Oléico	Ácido Octadecanóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	18 - 25
Linoléico	Ácido Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	49 - 57
Linolênico	Ácido Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	6 - 11

(*) **xx** indica o número de carbonos, **y** o número de ligações duplas na cadeia do ácido graxo e **Tr** indica nível de traços.

Fonte: BARNWAL, 2005

O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 2.1). Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado (COSTA NETO *et al.*, 2000).

2.3. ÁLCOOIS UTILIZADOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO

O álcool, que é o agente transesterificante, é utilizado em excesso na reação para aumentar o rendimento em ésteres alquílicos e, também, permitir a formação de uma fase separada de glicerol. O excesso de álcool desloca a reação no sentido de formação de produtos aumentando a conversão (FERRARI *et al.*, 2005).

Freedman *et al.* (1984), demonstraram que a transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação.

Os álcoois mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. No Brasil o uso de etanol anidro é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido de biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se menos dependente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola (FERRARI *et al.*, 2005).

No Brasil, a utilização de etanol tem importância estratégica, já que a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, resultando num produto mais barato do que o metanol (MONTEIRO *et al.*, 2008).

2.4. CATÁLISE ALCALINA DO BIODIESEL

Os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos (VICENTE *et al.*, 2004).

Quando bases como o NaOH ou KOH são utilizadas na alcoólise, o íon alcóxido é produzido *in situ* para então promover o ataque nucleofílico à carbonila do acilglicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Embora este processo proporcione altos rendimentos em monoésteres alquílicos, sob condições ideais de reação, as etapas subsequentes de purificação são bastante onerosas em função dos monoésteres e, principalmente, da glicerina obtida como coproduto no processo, apresentarem contaminação com sais, acilglicerois, sabões, entre outros. Tal fato exige a realização de várias operações unitárias de purificação, que aumentam o investimento de capital e, portanto, encarecem o processo (CORDEIRO *et al.*, 2011).

As reações de transesterificação catalisadas por álcali são muito rápidas do que as conduzidas em meio ácido. Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, utilizando catalisadores como os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (SCHUCHARDT *et al.*, 1998, VICENTE *et al.*, 2004).

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez (menor do que 1 mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool (e.g., etanol) para a produção alcóxido correspondente (e.g., etóxido de sódio), que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento (MITTELBAACH *et al.*, 1996).

2.5. CONTAMINANTES E ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

Ao final da transesterificação, tem-se uma mistura composta principalmente por ésteres alquílicos de ácidos graxos, além de álcool residual, glicerol, catalisador, mono, di e triglicerídeos. Estes e outros contaminantes presentes no biodiesel causam problemas operacionais e ambientais e devem ser separados para que os ésteres possam ser utilizados como combustível (VAN GERPEN *et al.*, 2004, MONTEIRO *et al.*, 2008).

Um dos pontos críticos no processo de produção de biodiesel é a separação do glicerol, principalmente, quando utilizada transesterificação etílica, pois os ésteres etílicos apresentam maior afinidade ao glicerol que os ésteres metílicos, dificultando a separação. Devido à baixa solubilidade do glicerol nos ésteres metílicos, a separação, neste caso, geralmente ocorre com rapidez e não necessita recuperar o metanol antes desta separação. O excesso de álcool nos ésteres etílicos atua como solubilizador e pode dificultar a separação do glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006; VAN GERPEN, 2005).

Após a separação, uma certa quantidade de glicerol livre pode permanecer dispersa como gotículas suspensas ou como uma pequena fração que é capaz de se dissolver no biodiesel. Este glicerol deverá ser removido durante as etapas de lavagens. A recuperação do etanol antes da remoção do glicerol é uma alternativa para aumentar a eficiência de separação do glicerol dos ésteres etílico (KNOTHE *et al.*, 2006). Altas concentrações de glicerina no biodiesel podem acarretar problemas de estocagem, devido a sua separação, como também provocar entupimento do bico injetor e emissões de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel (MITTELBAACH, 1996).

Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Desta forma, o teor de umidade e de ácido graxo livre do óleo vegetal são parâmetros indispensáveis para a viabilidade do seu uso no processo de transesterificação (MEHER *et al.*, 2006). Portanto, é extremamente necessário o emprego de etapas eficientes de lavagem do produto para garantir a remoção total de contaminantes como sabões e glicerol livre ou ligado, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (ANP) para o seu uso no setor automotivo. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (KUCEK *et al.*, 2007).

Vários fatores como composição da matéria-prima, processo de produção, armazenamento e manuseio podem influenciar na qualidade do combustível. A qualidade é avaliada pela determinação da composição química e das propriedades físicas do combustível. O controle de qualidade garante que possíveis contaminantes e componentes residuais presentes no biodiesel estejam dentro do limite especificado e, também, que as características sejam adequadas ao uso como combustível (MONTEIRO *et al.*, 2008).

No Brasil, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseada nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). Desta forma, a especificação brasileira é similar às especificações europeia e americana, com algumas mudanças para atender às características de matérias-primas nacionais (ANP, 2008).

A Tabela 2.2 apresenta as especificações exigidas pela ANP e a metodologia recomendada para a caracterização do biodiesel.

Tabela 2.2: Especificação do Biodiesel B100.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT	ASTM	CEN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas-	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884

Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP (2008)

Algumas propriedades das especificações, como o número de cetano e a densidade, refletem as características químicas das substâncias que compõem o biodiesel. Outras propriedades fornecem uma indicação de qualidade obtida na produção (KNOTHE *et al.*, 2006).

O teor de glicerina livre é um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel. Um alto teor de glicerina resulta em sua

separação, o que causa problemas de armazenagem e no sistema de injeção de combustível. A glicerina livre também é associada à depósitos no fundo dos tanques, atraindo água e outros contaminantes, aumentando a corrosão do motor e, assim, diminuindo sua vida útil (FERRARI *et al.*, 2005; MONTEIRO *et al.*, 2008).

A viscosidade e a densidade são propriedades importantes no que diz respeito ao funcionamento dos motores de injeção por compressão. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível (PARENTE, 2003).

2.6. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL POR ADSORÇÃO

I da reação de transesterificação, faz-se necessário utilizar um dos reagentes em excesso (álcool) para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos (FUKUDA *et al.*, 2001). O álcool, utilizado em excesso para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos, produz vários intermediários durante a reação química, paralelamente à formação dos ésteres. Para a remoção dessas impurezas é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente em três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador; excesso do álcool utilizado na reação; glicerina livre residual; e sais de ácidos graxo, de forma a atender as especificações regulamentadas pela ANP. Duas configurações são mais comumente utilizadas no processo de lavagem: o borbulhamento com gás e a lavagem por borrifação (“mist washing”), que utiliza um chuveiro para borrifar água no biodiesel na forma de uma nevoa fina, essa água faz solubilizar as impurezas e se deposita no fundo do recipiente, sendo aos poucos retirada (HILL, 2000).

Os processos utilizados na purificação do biodiesel determinam se o combustível atenderá às especificações necessárias. Geralmente, após a

separação do glicerol dos ésteres, o biodiesel é neutralizado com solução ácida e lavado com água. O ácido é adicionado à solução para neutralizar o catalisador residual e quebrar o sabão que tenha se formado durante a transesterificação. Os sabões reagirão com o ácido formando sais solúveis em água e ácidos graxos livres. A etapa posterior de lavagem aquosa tem por objetivo a remoção de qualquer quantidade residual de catalisador, sais, álcool ou glicerol livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, quando se adiciona água para a lavagem do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006)

Kucek *et al.* (2007) desenvolveram um método em que era utilizado a adição de 10% de água a 80 °C, por três vezes, nas purificações por via úmida. Obtiveram biodiesel de boa qualidade, porém, com a desvantagem de continuar gerando efluentes.

Ferrari *et al.* (2005) purificaram os ésteres, com uma solução contendo água destilada e 0,5% de HCl. Separou-se a fase aquosa do éster por decantação e a umidade foi eliminada por meio da filtração com sulfato de sódio anidro. Também, usando grande volume de água.

Diante da diversidade de matérias-primas e processos utilizados para a produção de biodiesel e das dificuldades em se obter um produto de qualidade, tornam-se necessários a pesquisa e desenvolvimento de processos para tornar a separação mais eficiente. Os trabalhos publicados na literatura indicam que diferentes metodologias têm sido empregadas na remoção do glicerol e purificação de biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Devido à grande quantidade de efluentes produzidos nesse processo, novas metodologias de purificação têm sido propostas, dentre as quais se destaca a lavagem a seco. Nesse processo utilizam-se adsorventes com forte afinidade pelos contaminantes presentes no biodiesel, baseando-se no

fenômeno de adsorção, em que são observados a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie adsorvida) sobre a superfície de um determinado adsorvente (HILL, 2011).

Segundo Ruthven (1984), a adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes, denominados adsorvatos, de uma fase fluida, líquida ou gasosa, para a superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente.

Segundo Haghseresht *et al.* (2002), existem três fatores principais que afetam o processo de adsorção, são eles:

- Natureza do adsorvente: matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área específica, porosidade e processo de ativação;
- Natureza do adsorbato: grupos funcionais, polaridade e massa molecular;
- Condições da solução e do processo: temperatura, pH, agitação, concentração do adsorbato e tempo de contato.

A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Este por sua vez é um fenômeno de superfície na qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado em uma superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é chamado de adsorbato, e o material sobre o qual o soluto é depositado é chamado de adsorvente. Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente.

Faccini *et al.* (2011) estudaram a purificação de biodiesel por via seca, utilizando os adsorventes Magnesol® e Sílica. Como resultados, foi possível observar que a purificação por via seca, em batelada, com aplicação de 1% de Magnesol® e 2% de Sílica, foi eficiente para eliminação de impurezas, gerando um biodiesel especificado segundo as normas brasileiras.

Santos *et al.*(2010) otimizaram o processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco utilizando como adsorventes a bentonita e o talco. Monitorando a constante dielétrica e comparando com a qualidade do biodiesel, chegaram à conclusão de que o biodiesel purificado com 4% de adsorvente, durante 20 minutos, possui melhor resposta que o biodiesel purificado com água acidificada, e que o índice de acidez e teor de umidade do biodiesel purificado por lavagem a seco estão de acordo com as especificações da ANP.

Vasques *et al.* (2010) adsorveram glicerol, mono e di-glicerídeos de biodiesel de soja utilizando como adsorventes a zeólita, a alumina o carvão ativado de coco de babaçu e o carvão ativado orgânico. Além disso, foram feitas modificações químicas com HNO_3 nos adsorventes. Os resultados indicaram que o carvão ativado orgânico modificado quimicamente com HNO_3 (CAM) foi o mais eficaz na remoção dos contaminantes, atendendo ao limite requerido pela legislação. Os dados experimentais obtidos indicaram que este processo é fortemente dependente do pH do carvão em solução aquosa. Foi obtida uma remoção de glicerol de cerca de 86% utilizando o carvão ativado orgânico modificado quimicamente. A massa de CAM utilizada foi de 1,5% em relação à massa de biodiesel. O tempo para que se atingisse o equilíbrio de adsorção foi de 30 horas para o glicerol , 10 horas para mono-glicerídeo e 15 horas para o di-glicerídeo.

2.6.1. ADSORVENTES

Os adsorventes podem ser classificados de duas formas: os adsorventes cristalinos e os adsorventes amorfos. O adsorvente cristalino mais conhecido é a zeólita, a qual apresenta uma porosidade regular com aberturas variando de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura. No caso dos adsorventes amorfos, os mais comuns são: os dióxidos de silício (sílica gel – SiO_2), a alumina ativada (Al_2O_3) e o carvão ativado. Os carvões ativados, geralmente, apresentam uma

distribuição do tamanho dos poros não uniforme, na faixa de tamanho de mesoporo ou macroporo. Devido a sua grande área específica, possui várias aplicações em processos industriais, as quais dependem da natureza de interação entre o adsorvente e o adsorbato (RUTHVEN, 1984).

2.6.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Segundo HO (2004), a cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorbato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção.

Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898). A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa conforme equação (2.1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (2.1)$$

na qual q_{eq} e q_t são a quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de primeira ordem.

Integrando-se a equação (2.1) e estabelecendo-se os limites de integração como $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a equação (2.2).

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 \cdot t \quad (2.2)$$

Se dividirmos a equação (2.2) por $\ln 10$, obtém-se a equação (2.3).

$$\frac{\ln(q_{eq} - q_t)}{\ln(10)} = \frac{\ln(q_{eq})}{\ln(10)} - \frac{k_1 \cdot t}{\ln(10)} \quad (2.3)$$

Da qual se obtém a equação (2.4).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2.4)$$

Segundo Barros *et al.* (2000), os resultados experimentais geralmente não se ajustam ao modelo cinético da equação de primeira ordem. Isso acontece porque o parâmetro $k_1(q_{eq}-q_t)$ pode não representar o número de sítios disponíveis. Para o ajuste deve-se determinar, experimentalmente, a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_{eq}) ou utilizar o método da tentativa e erro para o valor inicial de q_{eq} . O parâmetro $\log(q_{eq})$ deve ser, matematicamente, igual ao intercepto de $\log(q_{eq}-q_t)$ versus t .

A equação (2.5) apresenta o modelo cinético de segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.5)$$

na qual k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da adsorção de segunda ordem. Integrando-se a equação (2.5) da mesma forma que a (2.1), obtém-se a equação (2.6).

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_2 \cdot t \quad (2.6)$$

Rearranjando a equação (2.6) obtém-se a equação (2.7).

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}} \quad (2.7)$$

2.6.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente, a temperatura constante, até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q_e em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (BARROS *et al.*, 2000).

2.6.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo teórico de isoterma mais simples para a adsorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (CHEN & WU, 2004). Tal modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Esse modelo leva os seguintes pontos em consideração:

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, e

- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Sendo assim, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa.

A isoterma de Langmuir, aplicada à adsorção de líquidos, tem a forma geral apresentada como:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2.8)$$

sendo C_{eq} (mg L^{-1}) a concentração da solução no equilíbrio e q_{eq} (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros K_L (L mg^{-1}) e q_{max} (mg g^{-1}) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro q_{max} (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorvato e adsorvente (RUTHVEN, 1984, McCABE *et al.*, 1993).

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 2.9. O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.9)$$

sendo que C_0 é a maior concentração inicial do soluto. Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a adsorção não é favorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível.

2.6.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica. Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich (equação 2.10) geralmente apresenta um bom ajuste, para K_F e n constantes, e $n > 1$, particularmente para adsorção de líquidos (McCABE *et al.*, 1993).

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

na qual K_F ((mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}) e n são constantes empíricas.

O expoente $1/n$ é adimensional, geralmente tem valor menor do que um, e relaciona-se com a intensidade da adsorção.

2.6.3.3. ISOTERMA DE TÓTH

Várias isotermas combinam aspectos de ambas as equações, de Langmuir e de Freundlich. Uma que tem se mostrado eficaz em descrever matematicamente os dados para adsorventes heterogêneos é a isoterma de Tóth (SANTOS, 1989).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{(1 + (K_L \cdot C_{eq}^D))^{\frac{1}{D}}} \quad (2.11)$$

A isoterma de Tóth é definida pela equação (2.11), na qual q_{max} e K_L tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e D (adimensional) são seus parâmetros (LEVAN e CARTA, 2008).

2.7. CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com os dados da revisão bibliográfica apresentada acima, conclui-se que melhorar o processo de produção de biodiesel por transesterificação

alcalina com óleo de soja, dando continuidade ao trabalho de muitos pesquisadores da área de produção de biodiesel. Tendo em vista que: a demanda por soja, bem como sua produção é crescente, é maior do que a de outras oleaginosas e ainda possui uma cadeia de produção bem conhecida, estruturada e capaz de se adaptar em qualquer região do país; o processo de transesterificação alcalina é o mais usado industrialmente, independente do tipo de óleo utilizado, é uma reação rápida comparada com as reações em meio ácido; apesar de ficar claro que o uso do metanol para a produção do biodiesel é tecnicamente mais viável, a região de Maringá é uma grande produtora de etanol, podendo fornecer etanol anidro em grandes quantidades e a custos competitivos em relação ao metanol, já que, assim como a cadeia produtiva da soja, a cadeia produtiva da cana-de-açúcar é bem conhecida e estruturada, além de poder ter um biocombustível ainda mais independente do petróleo, por fim, o adsorvente escolhido, carvão de ossos ativado, é produzido na cidade de Maringá e, segundo o fabricante, é quase que totalmente exportado pois é pouco conhecido em nosso país, o que demonstra a necessidade de conhecer melhor este adsorvente e valorizar as indústrias regionais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

Nos experimentos foram utilizados óleo de soja degomado fornecido pela cooperativa agroindustrial Cocamar (Maringá - Paraná), o qual teve suas características determinadas conforme a metodologia oficial AOCS (American Oil Chemists' Society), álcool anidro (99,8% INPM) fornecido pela Usina Renuka (São Pedro do Ivaí, Paraná), carvão ativado de ossos bovinos fornecido pela Bonechar (Maringá, Paraná), glicerina U.S.P., da marca Chemco, hidróxido de sódio de grau analítico na forma de micropérolas, da marca Fmaia e ácido nítrico 65%, da marca Fmaia.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

3.2.1. PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Para a determinação do perfil de ácido graxo do óleo vegetal foi utilizada cromatografia gasosa. Primeiramente, foi necessário realizar a derivatização, já que os óleos a serem analisados precisam ser convertidos em componentes de maior volatilidade, tais como os ésteres etílicos (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

A metodologia de transesterificação de lipídios com baixo teor de acidez que foi utilizada consistiu em pesar 100 mg do óleo em um tubo de ensaio, adicionar 2,0 mL de n-heptano e agitar até a solubilização total da matéria graxa. Em seguida deve-se adicionar 2,0 mL de solução 2 mol/L de KOH em metanol e agitar novamente por cerca de cinco minutos. Após a completa

separação das fases, o sobrenadante foi utilizado para injeção no cromatógrafo.

O cromatógrafo utilizado é da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30m x 0,25mm. Hélio será utilizado como gás de arraste, numa razão “split” de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciada a 140°C, sendo aquecida até 250 °C a 5 °C/min. A temperatura do detector será mantida em 220 °C e a do injetor em 260 °C.

3.2.2. VISCOSIDADE E DENSIDADE

Para o estudo reológico do óleo foi utilizado um reômetro digital Brookfield modelo DV-III, variando-se a velocidade rotacional. Em cada velocidade rotacional selecionada, foi fornecido pelo equipamento o valor da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação. Com estes foi encontrado o valor da viscosidade dos óleos e as densidades foram determinadas utilizando um picnômetro de 25 mL com termômetro acoplado. Todas as análises foram feitas em triplicata.

3.2.3. ÍNDICE DE ACIDEZ

O método de determinação do índice de acidez utilizado, conforme apresentado em Instituto Adolfo Lutz (2008), é aplicado a óleos vegetais brutos e refinados e gordura animal. Desta forma, para a realização da análise, primeiramente, foi necessário pesar 2 g da amostra em um frasco erlenmeyer e adicionar 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1). Após a adição de duas gotas do indicador fenolftaleína a solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea, a qual persistiu por

30 segundos. A seguinte equação foi utilizada para o cálculo do índice de acidez:

$$\text{índice de acidez} = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (3.1)$$

sendo que:

v = volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação;

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

P = massa da amostra em gramas.

3.2.4. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Esta análise expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra. O método de determinação do índice de acidez utilizado, conforme apresentado em Instituto Adolfo Lutz (2008), é aplicado a óleos vegetais brutos e refinados e gordura animal. O procedimento para esta análise consiste em filtrar o óleo em papel de filtro para remover impurezas e traços de umidade, pesar uma quantidade de amostra. Esta massa normalmente é de (4-5) g. Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH. Preparar uma amostra semelhante sem adicionar a massa de óleo, chamada de “branco”, e proceda ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Conectar um condensador e deixar ferver suavemente até a completa saponificação da amostra. Após o resfriamento do frasco, lavar a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectar do condensador, adicionar 1 mL do indicador e titular com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

Cálculo do índice de saponificação:

$$\text{índice desaponificação} = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B - A)}{P} \quad (3.2)$$

A = volume gasto na titulação da amostra, em mL

B = volume gasto na titulação do branco, em mL

f = fator de correção da solução de HCl 0,5 mol/L

P = massa da amostra em gramas

3.2.5. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi determinado utilizando 5 g de amostra, em triplicata, por meio do método Karl Fischer. Para isto, foi utilizado um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

3.3. CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO ADSORVENTE

3.3.1. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO

No carvão ativado foi realizada uma modificação química utilizando o agente oxidante ácido nítrico. Nesta modificação, 5 g de carvão ativado foram colocados em um béquer com 50 ml de ácido nítrico 65%. A mistura foi agitada por um período de 1 hora a 60 °C. Em seguida, o ácido nítrico foi removido e a amostra de carvão modificado foi lavada com água destilada e colocada em um secador a 110 °C (ABDEL-NASSER e EL-HENDAWY, 2003).

Por ser um método muito agressivo ao adsorvente utilizado neste trabalho, no qual restavam apenas 10% do adsorvente após o tratamento. Otimizou-se a quantidade de ácido nítrico que foi usada na solução para tratar o adsorvente, porém, utilizando o mesmo método proposto por Abdel-Nasser e

El-Hendawy (2003). Para se obter a melhor solução ácida, analisou-se a capacidade de remoção de glicerol e observou-se a possível formação de emulsão no biodiesel, para cada adsorvente tratado com diferentes massas de ácido em solução.

Como testes iniciais, foram tratados adsorventes em solução de 1%, 2%, 3% e 4% de ácido nítrico. Como em todos os testes foram obtidos bons resultados, não foi necessário a utilização de soluções com maiores proporções de ácido.

Os ensaios de adsorção com os diferentes carvões obtidos nas soluções de ácido nítrico (1%, 2%, 3% e 4%) foram feitos em um shaker da marca MARCONI, modelo MA 420, a 25 °C e 80 rpm. Aos Erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados 20 g de biodiesel e 4 g do adsorvente. Após alcançar o tempo de equilíbrio, previamente determinado, o biodiesel foi filtrado e analisado quanto ao teor de glicerol.

3.3.2. DETERMINAÇÃO DO pH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Para a medida do pH do adsorvente seguiu-se a Norma ASTM D3838 (2011). Neste procedimento 10 g do adsorvente foram aquecidos com 100 mL de água destilada. Após o ponto de fervura deixou-se a amostra na chapa aquecedora por 15 minutos e posteriormente filtrou-se em filtro qualitativo.

A leitura do pH da solução, a 50 °C, filtrada foi feita em um pH-metro da marca Digimed, modelo DM 20.

3.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura do adsorvente foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, utilizando um microscópio eletrônico da marca Shimadzu, modelo SS550 Superscan.

O procedimento para a análise consiste em colocar a amostra em uma fita dupla face de cobre sobre um suporte de alumínio (STUB), visando fixar o adsorvente. Em seguida as amostras foram colocadas em um metalizador da marca Shimadzu, a fim de cobrir as amostras com pó de ouro, tornando-as condutoras do feixe de elétrons do microscópio eletrônico.

3.3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A caracterização microestrutural de materiais cristalinos foi realizada por difratometria de raios X. A principal aplicação da DRX é identificar materiais cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Os planos de difração e suas distâncias respectivas, assim como a densidade dos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características únicas de cada substância cristalina, bem como o padrão difratométrico gerado por cada substância.

Para esta análise o carvão foi triturado e peneirado até que se obtivesse um pó bem fino, este foi então analisado num difratômetro de raios-X Shimadzu 6000 entre os ângulos de Bragg de 20 e 70.

3.3.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem como objetivo determinar as frequências de vibrações de grupos funcionais específicos, com a interação dos demais átomos que compõe uma molécula. Esta análise foi feita no Departamento de Química da UEM, utilizando a técnica de pastilhas de KBr.

As amostras foram preparadas misturando, aproximadamente, 3 mg de carvão, previamente pulverizado e seco a vácuo, com cerca de 80 mg de KBr anidro. Com esta mistura foi feita uma pastilha de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Em seguida procedeu-se a obtenção dos espectros das amostras utilizando um espectrofotômetro BOMBEM-MB-100-HARTMANN & BRAUN, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.6. ÁREA ESPECÍFICA, VOLUME E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS

O método da adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas pode variar entre zero e infinito e seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio. A partir da isoterma de N_2 é possível calcular as propriedades texturais com o auxílio de alguns modelos, tais como Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barret-Joyner-Halenda (BJH) e Dubunin-Radushkevich (DR) (BORGES, 2006). O modelo BET é o mais popular para avaliação de áreas específicas totais (BRUNAUER, 1938).

A área específica é importante para se determinar a capacidade de adsorção do material. Em princípio, quanto maior a área específica, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente

A área específica BET, o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a 77,4 K com o equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome, com o software Autosorb Automated Gas Sorption System Report, Version 1.19.

3.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação de óleo de soja degomado foram feitas de acordo com os resultados obtidos pelo planejamento experimental de Gomes *et al.*(2011). As quais serão descritas a seguir.

As reações foram conduzidas em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL, equipado com um agitador mecânico, um termômetro digital e um condensador com refluxo para evitar perda de etanol. O balão permaneceu imerso em um banho termostático para que a temperatura permaneça constante durante todo o tempo de reação.

Para cada reação, o óleo foi colocado no balão e permaneceu sob agitação até que se atingisse a temperatura desejada de 30 °C. Em seguida, foram adicionados ao reator o hidróxido de sódio, na concentração de 1% em relação à massa de óleo e previamente dissolvido no álcool, e o etanol numa razão de 7,5 mol de etanol para 1 mol de óleo. A mistura foi mantida sob agitação por uma hora para garantir a completa transesterificação do óleo. Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura em torno de 65 °C para a recuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso até que haja a separação das fases.

3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram utilizadas para a adsorção do glicerol duas soluções, uma solução artificial contendo glicerina PA e água destilada preparada em laboratório, chamada de solução 1 e, a outra, o biodiesel produzido por transesterificação etílica de óleo de soja degomado, chamada de solução 2.

Para a determinação da cinética de adsorção do glicerol da fase aquosa, 5% em massa de adsorvente foram adicionados à solução. Foram preparadas oito amostras, todas em duplicata, as quais tiveram tempos de adsorção de 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, todas à 25°C. Após cada adsorção, o adsorvente foi retirado por filtração e o teor de glicerol na solução foi determinado. Com isto foi possível determinar o tempo que o processo de adsorção atinge o equilíbrio.

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação da cinética de adsorção da solução 2.

A isoterma de adsorção da solução 1 a 25°C foi determinada adicionando 5% em massa do adsorvente em soluções contendo diferentes porcentagens mássicas de glicerol (0,27; 0,24; 0,21; 0,19; 0,16; 0,13; 0,10; 0,08 e 0,02%) até que se atingisse o equilíbrio.

Para determinar a isoterma de adsorção da solução 2 a 25°C adicionou-se o adsorvente em diferentes concentrações mássicas (4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 e 0,25%) por massa de biodiesel até que se atingisse o equilíbrio.

Após atingido o equilíbrio, o adsorvente foi retirado das soluções por filtração e as soluções tiveram seu teor de glicerol no equilíbrio determinado. Utilizando cálculos de balanço de massa foi possível encontrar a massa de glicerol adsorvida pelo carvão e, com estes dados, foi possível encontrar as isotermas de adsorção a 25°C

Os modelos teóricos de cinética e de isotermas foram ajustados aos dados experimentais pelo software Origin 6.0.

3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Para a quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi utilizada a metodologia da padronização interna, conforme descrita em Visentainer e Franco (2006), tanto para o biodiesel não purificado quanto para as amostras de diferentes purificações. Esta metodologia foi escolhida por ser menos sensível a erros de injeções e variações instrumentais, como, por exemplo, o fluxo do gás de arraste e a temperatura da coluna. Isto ocorre devido à injeção da amostra e do padrão serem feitas conjuntamente, em que os possíveis erros na injeção ou variações instrumentais ocorrem em ambos, anulando-se mutuamente.

O padrão interno (PI) utilizado foi o éster metílico do ácido tricosanóico 99%. Este éster foi escolhido como PI por não ter sido identificado como componente da amostra de biodiesel produzido. Além disso, é um composto estável e permite a adição de uma quantidade precisa na amostra e, principalmente, apresenta a resposta próxima aos componentes encontrados no biodiesel produzido.

Para o cálculo da massa de ácidos graxos presentes na amostra foi necessária a utilização de fatores de correção para os ésteres, em relação ao padrão interno, que também é um éster. Existem dois fatores para corrigir esta resposta diferencial, o fator de correção experimental (F_{CE}), cujo valor é determinado experimentalmente, e o fator de correção teórico (F_{CT}), determinado a partir do número de carbonos ativos (C^*).

Para o cálculo do fator de correção teórico deve-se, primeiramente, definir um éster que será utilizado como referência, sendo que este éster receberá arbitrariamente o valor da unidade. A partir disso, calcula-se a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila), bem como do éster a ser determinado. Desta forma, tem-se:

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x} \quad (3.3)$$

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.

Considerando o ácido palmítico como exemplo, tem-se:

Para o composto de referência a $MM_{\text{estereato de etila}} = 312,50$ g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C^*) = 228,20 g/gmol. Assim, para a massa molar de 312,50 g/gmol do composto de referência (100%), a porcentagem de carbonos ativos (228,20 g/gmol) neste composto corresponderá a 73,03%.

Para o ácido palmítico a $MM_{\text{ácido palmítico}} = 284,48$ g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C^*) = 204,19 g/gmol. Assim, para a massa molar de 248,48 g/gmol do ácido palmítico (100%), a porcentagem de carbonos ativos (204,19 g/gmol) no ácido palmítico corresponderá a 71,78%.

Portanto, o fator de correção teórico será obtido como sendo

$$F_{CT} = \frac{73,03}{71,78} = 1,0174 \quad (3.4)$$

O mesmo procedimento deve ser repetido para o cálculo do fator de correção teórico dos outros componentes presentes na amostra.

Além disso, de acordo com Visentainer e Franco (2006), os componentes injetados são ésteres metílicos/etílicos e para convertê-los para ácido graxo é necessário calcular o fator de conversão. O objetivo disto é

corrigir a resposta diferencial do detector entre um éster metílico/etílico e o seu ácido graxo correspondente. Para isso, a seguinte relação deve ser utilizada:

$$F_{CEA} = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\ graxo}} \quad (3.5)$$

sendo que:

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

$MM_{ácido\ graxo}$ = massa molar do ácido graxo correspondente.

A partir da determinação destes parâmetros foi possível calcular a massa de ácido graxo na amostra, bem como a massa de éster etílico. Assim, para o cálculo da massa de ácido graxo na amostra a seguinte relação foi utilizada:

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a} \quad (3.6)$$

sendo que:

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

M_p = massa do padrão interno em mg;

M_a = massa de lipídios totais em g;

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

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

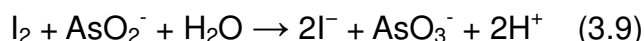
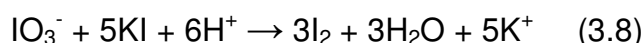
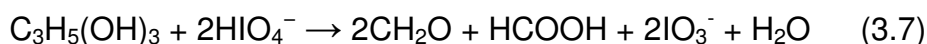
F_{CT} = fator de correção teórico;

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

3.7. DETERMINAÇÃO TEOR DE GLICEROL LIVRE (GL)

O teor de glicerol livre no permeado será determinado por meio de uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56), sugerida por Dantas (2006).

O método titulométrico é fundamentado na reação da glicerina em meio aquoso com periodato de sódio em excesso produzindo formaldeído, ácido fórmico e ácido iódico, conforme equação (3.7). Em seguida, é feita a determinação iodométrica, representada na equação (3.8), com a adição de iodeto de potássio para reagir com o periodato de sódio em excesso e com o ácido iódico formado. O indicador usado na finalização da reação do iodo formado com o arsenito de sódio (equação (3.9)) é uma solução de amido. No método utilizando o periodato proporciona determinação do glicerol em óleos e gorduras com rapidez e exatidão, além do baixo custo quando comparado com os métodos cromatográficos (NAVIGLIO *et.al.*, 2007; MONTEIRO *et al.*, 2008).



O procedimento experimental consiste na pesagem de aproximadamente 3 g de uma amostra do biodiesel, com uma balança analítica. Essa massa deve ser colocada num funil de separação e adicionados 20 mL de água destilada e 0,5 mL de H_2SO_4 (1:4). A mistura é agitada e deixada em repouso até que ocorra a formação de duas fases. A fase mais densa deve ser retirada e colocada num erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, devem ser adicionados 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra foi ser agitada para homogeneização e titulada

com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se tornou um pouco mais clara. Após a adição de gotas de solução de amido, a titulação prosseguiu até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução se tornou incolor. Todo o procedimento acima foi realizado, também, para uma amostra em branco.

O percentual mássico de glicerol foi calculado de acordo com a equação a seguir:

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 \cdot C \cdot (V_b - V_a)}{m} \times 100 \quad (3.10)$$

Em que C é a concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL⁻¹), V_b é o volume gasto na titulação da amostra em branco (mL), V_a é o volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL) e m é a massa total da amostra de biodiesel (g).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

A composição do óleo degomado de soja foi determinada e mostrou um elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados, conforme Tabela 4.1 e Figura 4.1. Os principais ácidos graxos são: palmítico (11,4 %), oléico (30 %), linoléico (47,5 %) e linolênico (5,5%). Estes valores estão de acordo com os obtidos na literatura (SING e SING, 2010; DEMIRBAS, 2008b; GOMES *et al.*, 2011).

A Figura 4.1 apresenta a área dos picos de cada ácido graxo presente no óleo em função do tempo que cada ácido graxo leva para passar pela coluna cromatográfica. Esta área é diretamente proporcional ao teor do ácido graxo. Os picos foram devidamente identificados e o teor de cada ácido graxo foi calculado e estão apresentados na tabela 4.1.

O padrão interno de cromatografia utilizado foi o éster metílico do ácido tricosanóico 99%.

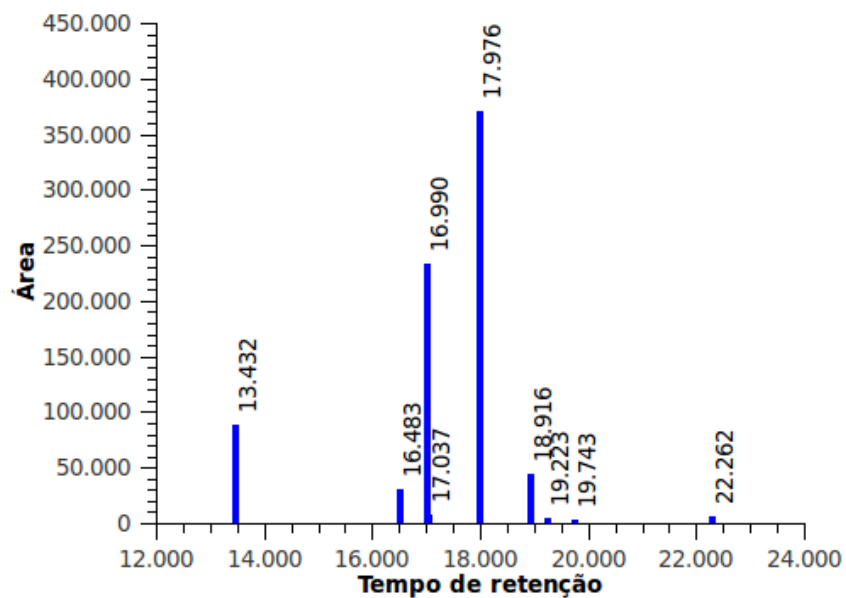


Figura 4.1: Perfil Cromatográfico do óleo de soja degomado.

Tabela 4.1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja degomado

Ácido graxo	% mássico médio
Palmítico (16:0)	11,4
Esteárico (18:0)	3,7
Oléico (18:1)	30
Linoleláidico (18:2)	0,7
Linoléico (18:2)	47,5
alfa-linolênico (18:3)	5,5
cis-11-eicosenóico (20:1)	0,4
Linolênico (18:3)	0,3
cis-11,14,17 eicosatrienóico (20:3)	0,5

Na Tabela 4.2 são apresentadas as características físico-químicas do óleo de soja degomado determinadas experimentalmente conforme metodologias descritas no capítulo anterior.

Tabela 4.2: Características físico-químicas do óleo de soja degomado.

Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9189 ± 0,0007
Viscosidade a 40°C (cP)	25,96
Acidez (%)	0,9131 ± 0,0047
Índice de Acidez (mg KOH / g amostra)	1,7348 ± 0,0090
Umidade (%)	0,1187 ± 0,0045

O óleo de soja degomado apresentou densidade de 0,9189 g/cm³ a 25°C e viscosidade de 25,96 cP a 40°C. A acidez do óleo, 0,9131%, foi mais elevada do que o recomendado por Freedman *et al.* (1984). Porém, em razão da existência na literatura de trabalhos apresentando bons resultados na transesterificação alcalina de óleos vegetais com até 3% de acidez (MURUGESAN *et al.*, 2009 e GOMES *et al.*, 2011) e a possibilidade de redução de custos de tratamento da matéria-prima, não foi realizado pré-tratamento no óleo degomado. O teor de umidade, 0,1187%, ficou abaixo de 0,5% que é o valor máximo recomendado para que a transesterificação alcalina não seja prejudicada (GOMES *et al.*, 2011)

4.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram, respectivamente, as análises de glicerol do biodiesel purificado com o carvão ativado (CA) e com o carvão ativado modificado (CAM).



Figura 4.2: Análise de glicerol do biodiesel purificado com adsorvente não tratado.



Figura 4.3: Análise de glicerol do biodiesel purificado com adsorvente tratado.

Durante as análises de glicerol do biodiesel purificado com o adsorvente não tratado observa-se a formação de três fases distintas, a fase superior do biodiesel, a fase do meio da emulsão desconhecida e a fase inferior a da água utilizada para a análise, conforme mostra a Figura 4.2. O biodiesel purificado com o adsorvente tratado não apresentou a formação de emulsão, como mostra a Figura 4.3, na qual observa-se apenas as fases do biodiesel e da água. Por outro lado, ao seguir a metodologia proposta por Abdel-Nasser & El-Hendawy(2003) de tratar quimicamente o adsorvente em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 65%, a massa de carvão remanescente do tratamento foi de apenas 10%. Portanto, decidiu-se reduzir a concentração de ácido nítrico em solução a ponto de contornar estes dois problemas. Otimizando, assim, a etapa de tratamento químico do adsorvente.

Os testes de redução da concentração de HNO_3 em solução para tratamento do adsorvente serão apresentados na Tabela 4.3. Na qual consta a porcentagem de HNO_3 em solução utilizada para tratamento do adsorvente e o teor de glicerol presente no biodiesel purificado por cada adsorvente.

Tabela 4.3: Otimização do tratamento ácido do adsorvente.

Solução de HNO_3 (%)	Teor de glicerol (%)
1	0,0013
2	0,0013
3	0,0013
4	0,0013

65	0,0013
Adsorvente sem tratamento	0,0078
Biodiesel não purificado	0,041

Não houve diferença entre os teores de glicerol no biodiesel purificado com os adsorventes tratados em diferentes concentrações de HNO_3 , como mostra a Tabela 4.3. Sendo assim, o tratamento escolhido para o adsorvente foi com solução de ácido nítrico de 1%. Com este tratamento já é possível atingir níveis de glicerol abaixo de 0,02% (Teor de glicerol máximo aceito pela ANP) sem que haja a formação de emulsão durante a análise de glicerol. Tendo em vista a eficiência deste tratamento não houve necessidade de se tratar o adsorvente em soluções mais concentradas de HNO_3 .

Conforme Tabela 4.3, o biodiesel purificado com o adsorvente sem tratamento ficou com teor de glicerol de 0,0078%, abaixo do exigido pela ANP, porém, é um resultado incerto devido ao fato de não se saber a composição da emulsão visualizada na Figura 4.2 e nem se esta impediu a lavagem correta do biodiesel pela água. Mesmo que o valor de glicerol deste biodiesel esteja correto, ele não atende à especificação da ANP no quesito aspecto, o qual deve ser límpido e isento de impurezas.

Mesmo tendo escolhido o carvão ativado modificado em solução de HNO_3 a 1% para os testes de purificação a seguir, o carvão sem tratamento foi caracterizado da mesma forma que o tratado, afim de determinar as diferenças entre eles.

A Tabela 4.4 mostra o pH encontrado para os adsorventes tratado e não tratado quimicamente.

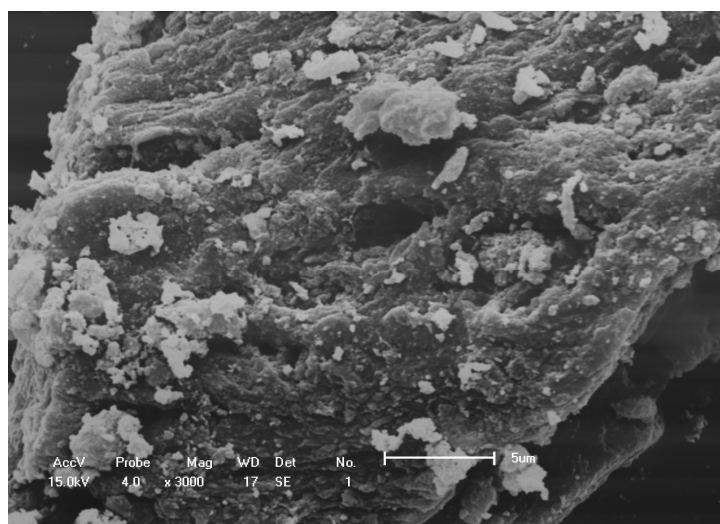
Tabela 4.4: pH dos adsorventes

Adsorvente	pH
Não Tratado	8,75 ± 0,288
Tratado	5,03 ± 0,128

O pH dos adsorventes passa de básico, (8,75) para o não tratado, para ácido, (5,03) para o tratado, mesmo usando uma solução muito menos concentrada de ácido nítrico que a proposta inicialmente.

4.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam, respectivamente, as microscopias eletrônicas de varredura do CA e do CAM, ambas com um aumento de 3000 vezes.

**Figura 4.4:** Microscopia eletrônica do CA.

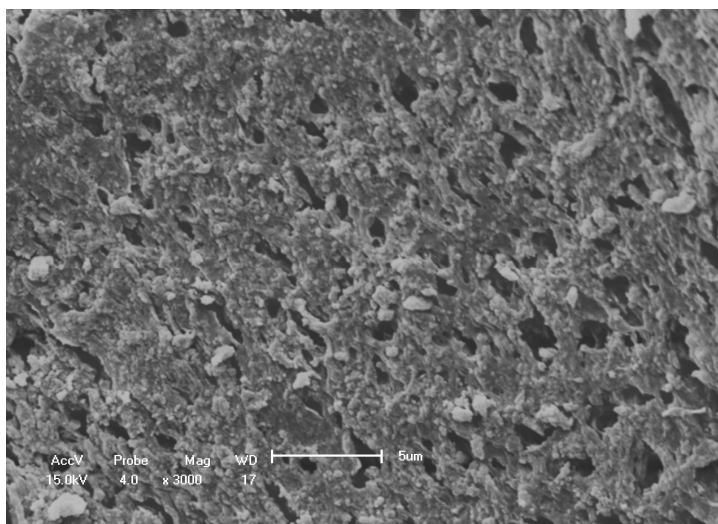


Figura 4.5: Microscopia eletrônica do CAM.

Ao comparar as Figuras 4.4 e 4.5 é possível observar mudança na superfície do carvão, a Figura 4.5 apresenta uma superfície mais limpa e com um grande número de poros a mostra, diferentemente da Figura 4.4, permitindo identificar que o tratamento do carvão com solução de ácido nítrico a 1% promoveu a retirada superficial de impurezas, deixando os poros do carvão desobstruídos.

4.2.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam, respectivamente, os difratogramas individuais do CA e CAM.

De acordo com o fabricante, Bonechar, o carvão de osso bovino tem aproximadamente 10% de carbono, diferentemente dos carvões ativados convencionais. O carvão de osso apresenta principalmente hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e em quantidades menores o carbonato de cálcio. Como

poderá ser visto nas Figuras 4.6 e 4.7, que representam os difratogramas de raios X do CA e do CAM, respectivamente.

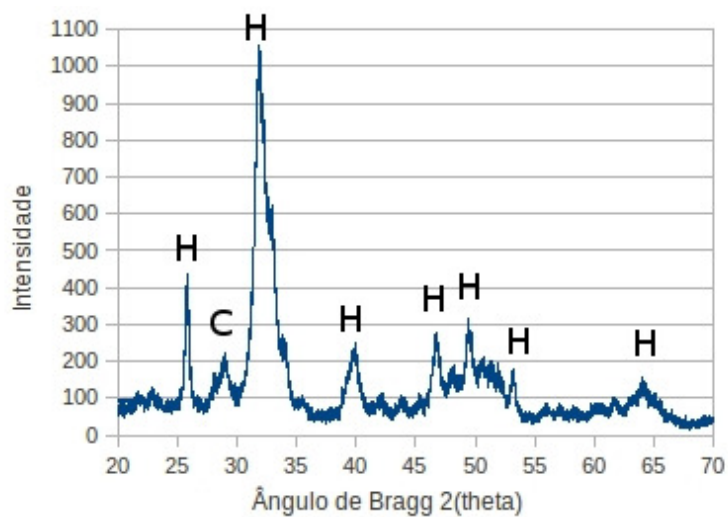


Figura 4.6: Difratograma do CA.

H = hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e C = calcita (CaCO_3)

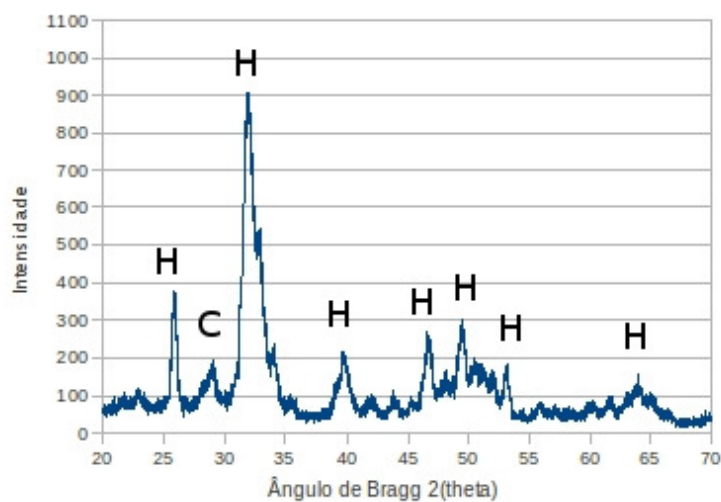


Figura 4.7: Difratograma do CAM.

H = hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e C = calcita (CaCO_3)

Verificou-se na Figura 4.6 que a estrutura da fase majoritária é da hidroxiapatita, apontada pela maioria dos picos, com exceção do pico principal, que identifica pequenas quantidades de calcita (CaCO_3). Este resultado está de acordo com Guedes *et al.* (2007), Chen *et al.* (2006) e Hassan *et al.* (2008), que também utilizaram o carvão de ossos em suas pesquisas.

Comparando as Figuras 4.6 e 4.7 observa-se a diminuição na intensidade dos picos, porém, sem nenhuma mudança no comportamento dos difratogramas, demonstrando que o tratamento do CA em solução de ácido nítrico não resulta em modificação dos grupos cristalinos presentes em sua estrutura.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam, respectivamente, os espectros no infravermelho individuais do CA e CAM.

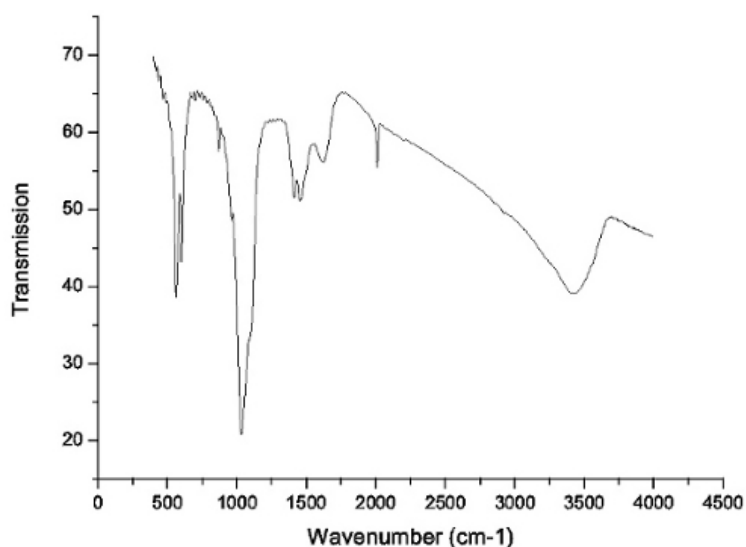


Figura 4.8: Espectroscopia no infravermelho do CA.

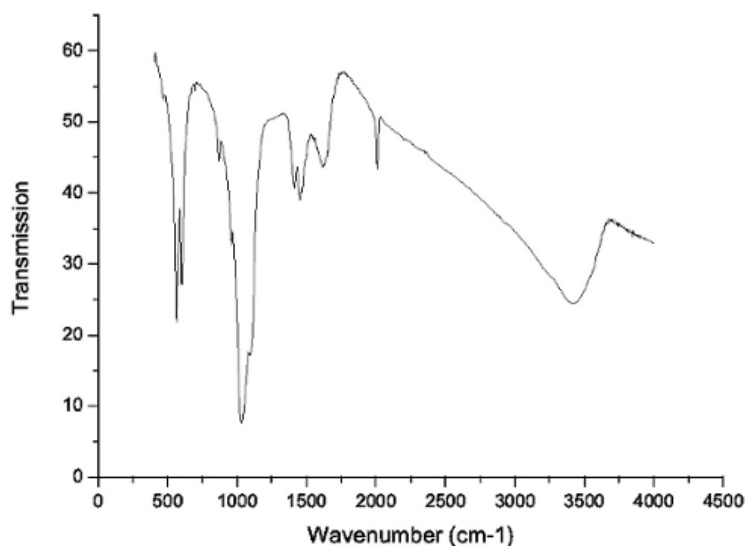


Figura 4.9: Espectroscopia no infravermelho do CAM.

Os resultados obtidos por FTIR são coerentes com a origem do adsorvente, apresentando características de banda do grupo funcional OH nos comprimentos de onda da faixa de 600 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} . Na faixa de 1500 cm^{-1} tem-se característica do grupo NO_3 . Na faixa de 1750 cm^{-1} tem-se características do grupo CO_3^{2-} , confirmadas na análise de DRX com o pico principal, e para a faixa de 1000 cm^{-1} temos características do grupo PO_4^{3-} . Estes picos podem estar ligados a cátions como cálcio ou H^+ . Estando de acordo com os resultados encontrados por Hassan *et al.* (2008) e Brum *et al.* (2010).

Sugere-se que, após o tratamento com HNO_3 , a mudança nas intensidades dos picos é devida à formação de diferentes grupos superficiais de oxigênio e de estruturas que contêm ligações N-O (nitro-grupos e complexos de nitrato) de acordo com os resultados obtidos por Abdel-Nasser & El-Hendawy (2003).

4.2.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Foram analisados os carvões utilizados nos experimentos, com diâmetro médio de 0,595 mm (20-50 Mesh Tyler). As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ forneceram a caracterização física dos adsorventes. Os parâmetros principais obtidos foram a área específica, o volume e o diâmetro dos poros, apresentados na Tabela 4.5. A área específica e o volume de poros foram estimadas pelo modelo BET e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo modelo BJH.

Tabela 4.5: Caracterização física dos adsorventes

Parâmetros	CA	CAM
Área específica BET (m ² .g ⁻¹)	104,3	235,6
Diâmetro dos poros (Å)	30,56	27,19
Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,26	0,61

Segundo a distribuição do tamanho dos poros, calculado pelo método BJH, apresentada por Greeg e Sing (1982), a maior concentração de poros está entre 20 e 50 Å, este adsorvente possui valores de diâmetro médio de poros de 30,56 Å para o CA e 27,19 Å para o CAM, valores que classificam o material como mesoporoso.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção de nitrogênio do CA e CAM. Nas quais as curvas em azul representam a quantidade de gás adsorvido em volume por massa (cc/g) durante o aumento da pressão relativa (P/P₀) e as curvas em vermelho a quantidade de gás dessorvido durante o processo inverso.

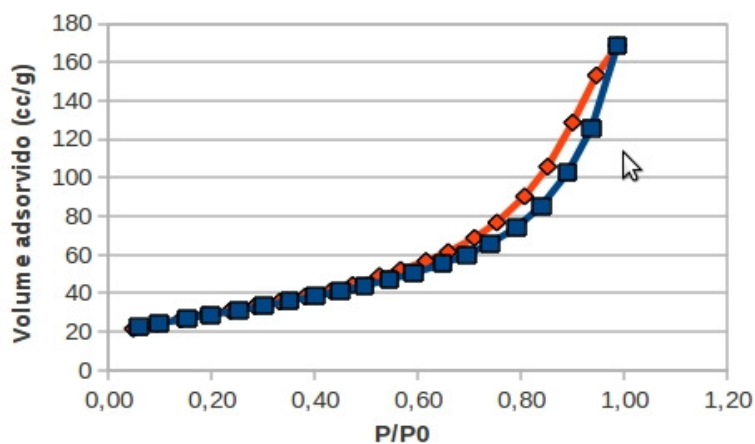


Figura 4.10: Isoterma de adsorção de nitrogênio do CA.

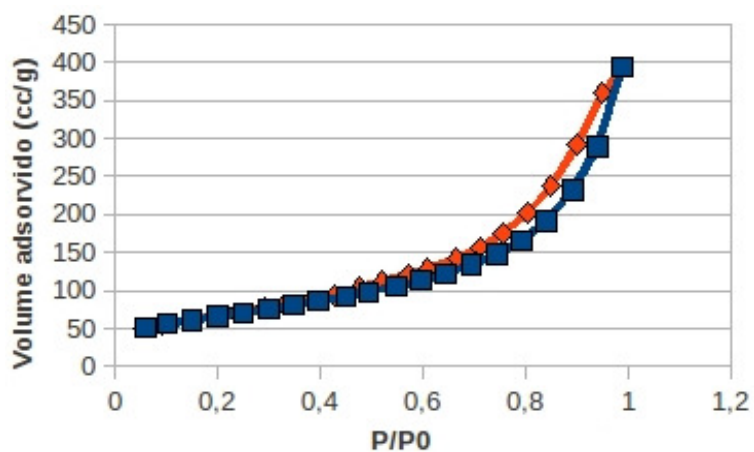


Figura 4.11: Isoterma de adsorção de nitrogênio do CAM.

Observa-se nas curvas apresentadas que os CA e o CAM possuem uma grande diferença no volume de nitrogênio adsorvido, sendo que a curva de adsorção referente ao CAM apresenta um volume adsorvido 135% maior que a do CA. Resultado coerente com o aumento de 127% no volume de microporos do CAM em relação ao CA demonstrado na Tabela 4.4.

As isotermas de adsorção e dessorção apresentadas podem ser classificadas, de acordo com a Classificação da IUPAC, como isotermas do tipo IV, isto é, isotermas com histerese, associadas a mesoporos. Pode-se dizer que a histerese é do tipo H4, a qual é geralmente observada em materiais complexos que contêm tanto microporos como mesoporos, como é o caso das amostras analisadas (GREGG e SING, 1982).

4.2.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam, respectivamente, a cinética de adsorção e o ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais, de glicerol em solução aquosa, denominada solução 1.

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados a 25°C e foram necessários 120 minutos para que se atingisse o equilíbrio, pois não houve variação significativa da concentração a partir desse tempo. Neste experimento obtém-se a massa de glicerol em equilíbrio (C_e) nos diversos tempos analisados e a massa de glicerol adsorvida por massa de adsorvente (q)

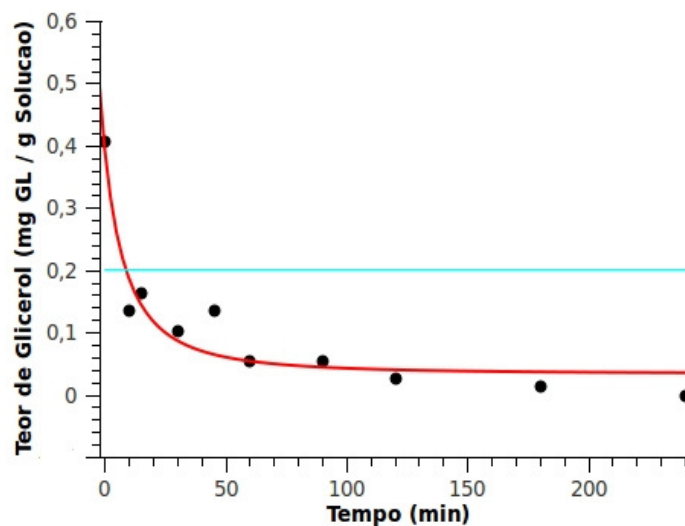


Figura 4.12: Cinética de adsorção de glicerol para solução 1 a 25°C

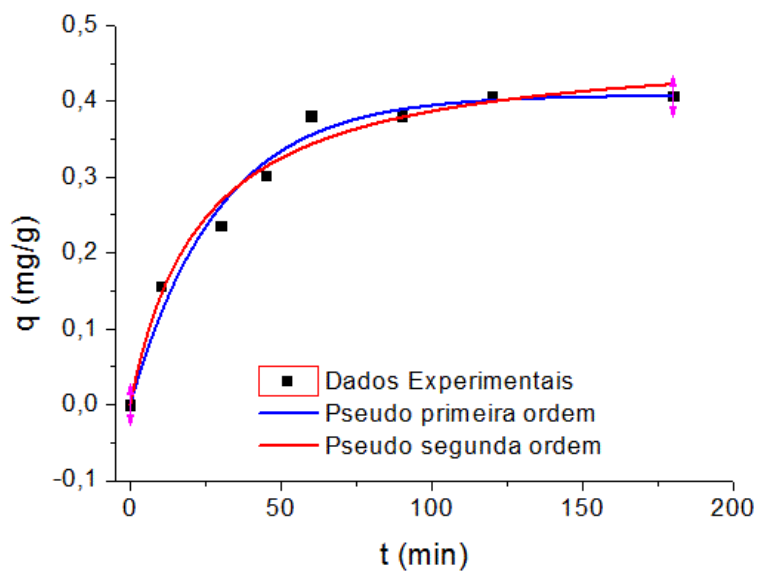


Figura 4.13: Ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para a cinética da solução 1 a 25°C

Na Figura 4.12 observa-se que a adsorção do glicerol foi mais rápida nos instantes iniciais, sendo que com 15 minutos de adsorção a solução aquosa de glicerol já apresenta níveis de glicerol abaixo 0,02%.

A Tabela 4.5 a seguir apresenta os valores dos parâmetros com seus respectivos erros, as equações e os coeficientes de correlação dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais. A quantidade de glicerol em solução inicial experimental (q_e experimental) foi de 0,4082 (mg GL /g).

Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos para adsorção de glicerol na solução 1

Modelo	Equação		R²
Pseudo-primeira ordem	$q=q_e-q_e \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$		0,97466
	Parâmetros	Valor	Erro
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,03413	0,00455
	$q_e(\text{calculado})$	0,40824	0,0157
Pseudo-segunda ordem	$q=(k_2 \cdot (q_e^2) \cdot t)/(1+(k_2 \cdot q_e \cdot t))$		0,97598
	Parâmetros	Valor	Erro
	$k_2 \ k_1(q_{eq}-q_t)$	0,08885	0,02258
	$q_e(\text{calculado})$	0,47801	0,02626

Apesar da equação de pseudo-segunda ordem possuir um R^2 ligeiramente maior, o erro dos valores dos parâmetros k_2 e q_e são maiores do que o erro dos valores k_1 e q_e da equação de pseudo-primeira ordem, o que nos leva a crer que o modelo de pseudo-primeira ordem representa melhor os dados experimentais para a solução 1.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam, respectivamente, a cinética de adsorção e o ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais, de glicerol no biodiesel, denominada solução 2. Nas quais é possível observar que a adsorção do glicerol foi mais rápida nos instantes iniciais, sendo que com 20 minutos de adsorção a solução aquosa de glicerol já apresenta níveis de glicerol abaixo 0,02%.

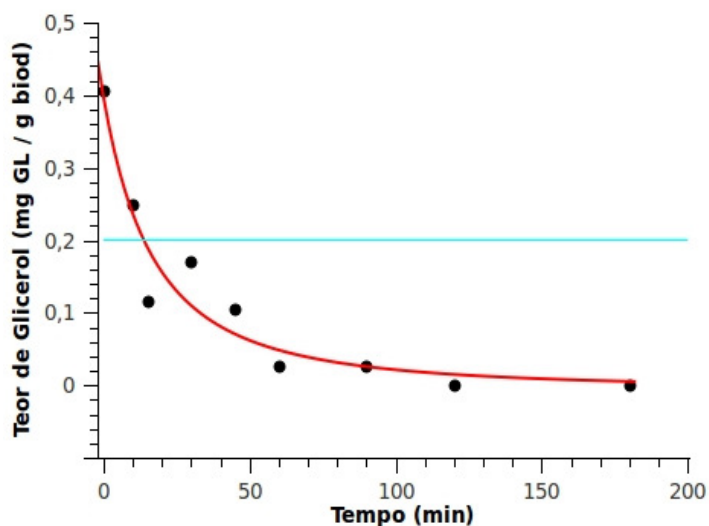


Figura 4.14: Cinética de adsorção de glicerol para solução 2 a 25 °C

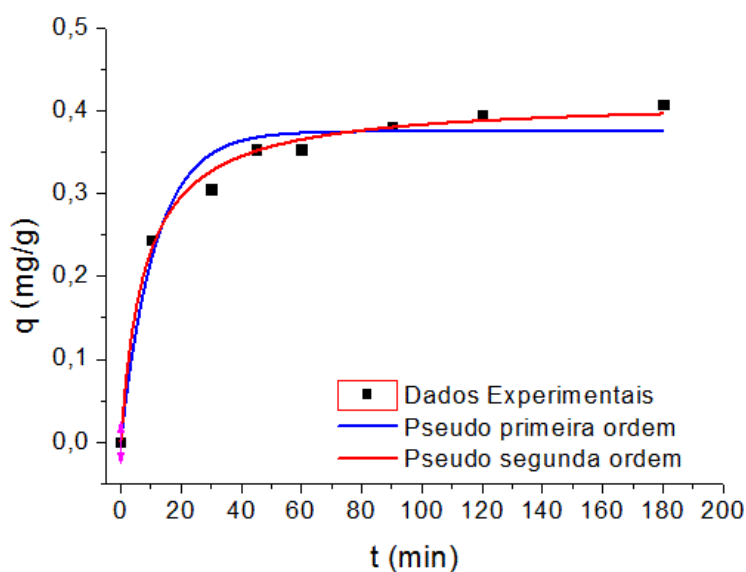


Figura 4.15: Ajuste dos modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para a cinética da solução 2 a 25 °C

Ambos os testes alcançaram o equilíbrio em 120 minutos, mantendo o teor de glicerol em solução abaixo de 0,005%, demonstrando que o tempo para que o sistema entre em equilíbrio, assim como a concentração de glicerol presente em ambas as soluções estudadas no equilíbrio, não é afetado por outros contaminantes presente no biodiesel, ou pelo próprio biodiesel.

A Tabela 4.6 a seguir apresenta os valores dos parâmetros com seus respectivos erros, as equações e os coeficientes de correlação dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais. O q_e experimental foi de 0,40705 (mg GL /g adv).

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos para adsorção de glicerol na solução 2

Modelo	Equação		R²
Pseudo-primeira ordem	$q=q_e-q_e \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$		0,95814
	Parâmetros	Valor	Erro
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,08682	0,01722
	$q_e(\text{calculado})$	0,37571	0,0126
Pseudo-segunda ordem	$q=(k_2 \cdot (q_e^2) \cdot t)/(1+(k_2 \cdot q_e \cdot t))$		0,97598
	Parâmetros	Valor	Erro
	$k_2(q_{eq}-q_t)$	0,30141	0,04799
	$q_e(\text{calculado})$	0,41442	0,0092

Neste caso, pode-se observar que além do R² do modelo de pseudo-segunda ordem, os erros de seus parâmetros k₂ e q_e, são menores do que os erros dos parâmetros k₁ e q_e do modelo de pseudo-primeira ordem. Indicando que a adsorção do glicerol da solução 2 segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Weber e Smith (1986), no processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é caracterizada pela transferência de massa externa ou difusão intrapartícula ou ambos. A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa entre as seguintes etapas:

- Transporte no seio da solução;

- Transporte por difusão através da camada limite;
- Transporte entre os poros da partícula;
- Adsorção, ligação do adsorvato.

As duas primeiras etapas são responsáveis pelo transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente e as duas últimas etapas pela adsorção propriamente dita.

Apesar de o tempo de equilíbrio e a concentração de glicerol ser a mesma em ambas as soluções no equilíbrio, os resultados obtidos com o estudo de cinética mostram que a solução 1 não segue o mesmo modelo cinético que a solução 2. Sendo as etapas iniciais de adsorção da solução 2 mais lenta que da solução 1, como foi visto nas Figuras 4.12 e 4.14, pois, a solução 2 possui, além de outros contaminantes, grandes moléculas de ésteres (biodiesel) que interferem nas duas primeiras etapas da adsorção citadas por Weber e Smith (1986), ou seja, nas etapas de transporte do glicerol do seio da solução à camada limite e desta à superfície do adsorvente.

4.2.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A construção de isotermas de adsorção é muito importante para a escolha de determinado adsorvente para a remoção de certos compostos. As isotermas são apresentadas por meio de dados de equilíbrio obtidos experimentalmente. São estes, a concentração de equilíbrio (C_e) e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente em equilíbrio (q_e). Ou seja, para cada massa de adsorvente avaliada foi encontrado um C_e e um q_e .

A Figuras 4.16 e 4.17 apresentam, respectivamente, os dados de equilíbrio de adsorção de glicerol da solução 1 a 25°C e o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth e linear aos dados experimentais.

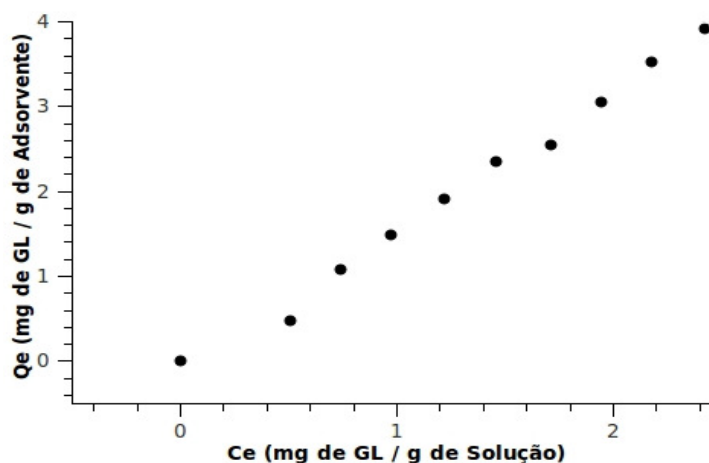


Figura 4.16: Isoterma de adsorção para glicerol em água.

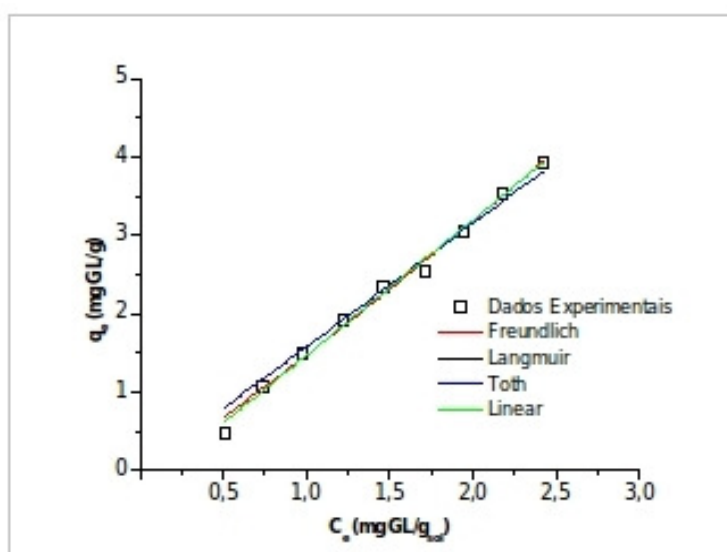


Figura 4.17: Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Tóth e linear aos dados experimentais para glicerol em água.

A Tabela 4.7 a seguir apresenta os valores dos parâmetros com seus respectivos erros, as equações e os coeficientes de correlação dos ajustes dos

modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir, Tóth e linear aos dados experimentais.

Tabela 4.7: Parâmetros de equilíbrio de adsorção da solução 1

Modelo	Equação		R²
Freundlich	$q=K_f \cdot C^{1/n}$		0,9899
	Parâmetros	Valor	Erro
	n(adimensional)	0,8956	0,0416
	$K_f((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	1,4678	0,0523
Langmuir	$q=(q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C)/(1+K_L \cdot C)$		0,9819
	Parâmetros	Valor	Erro
	Qmax (mg/g)	6422,9609	$1,11 \times 10^6$
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	$2,45 \times 10^{-4}$	0,04246
Tóth	$q=(q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C)/(1+K_L \cdot C^D)^{1/D}$		0,9789
	Parâmetros	Valor	Erro
	Qmax (mg/g)	4896,8338	$1,13 \times 10^6$
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	$3,26 \times 10^{-4}$	0,12601

	D(adimensional)	0,0269	928,1288
	q=a*C		
		0,9876	
Linear	Parâmetros	Valor	Erro
	a(adimensional)	1,5758	0,0284

O modelo que melhor representa os dados de equilíbrio de adsorção da solução 1 na faixa de concentração estudada é o linear, partindo da origem, na qual a quantidade de glicerol adsorvido é proporcional à sua concentração no fluido, apresentou um $R^2 = 0,9876$, e o menor erro para R^2 . O modelo de Freundlich, não só apresenta um alto valor de R^2 de 0,9899, como também baixos valores de erros dos parâmetros, porém um maior erro para seu R^2 . Apesar de os modelos de Langmuir e Tóth apresentarem altos valores de R^2 , até muito próximos do R^2 do modelo linear, os valores dos erros de seus parâmetros são muito altos, chegando a ser maior que o valor do próprio parâmetro. A isoterma linear

Peereboon *et al.* (2007) estudaram a adsorção de glicerol presente em solução aquosa a 25°C com dois tipos distintos de carvão ativado comerciais, ROX e 3310 carbon, numa faixa de concentração de 0 a 184 mg de glicerol por grama de solução e chegaram à conclusão de que o modelo de Langmuir é o que melhor representa os dados experimentais até uma concentração de glicerol de 69 mg por grama de solução. Usando para a obtenção dos dados de equilíbrio a cromatografia líquida de alta eficiência.

O método de análise de glicerol utilizado neste trabalho não permite determinar soluções de glicerol muito concentradas, o que tornou a análise dos

dados de equilíbrio de adsorção inviável. Há a possibilidade da isoterma de adsorção de glicerol da solução 1 seguir outros modelos, como o de Langmuir, apresentado por Peereboon *et al.* (2007), quando se estuda uma faixa de concentração de glicerol maior.

A Figura 4.18 apresenta os dados de adsorção de glicerol da solução 2.

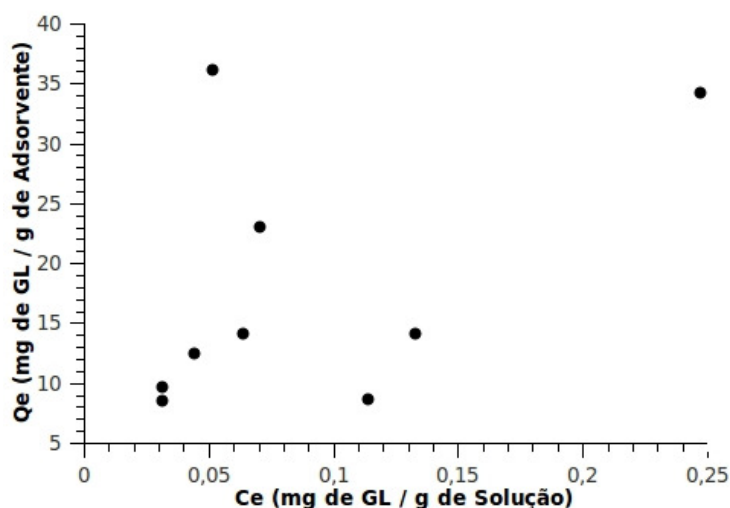


Figura 4.18: Isotherma de adsorção para glicerol em biodiesel.

A maior concentração de glicerol em biodiesel possível de se obter com o método de produção de biodiesel utilizado é de 0,4 mg de glicerol por grama de biodiesel, abaixo dos utilizados nos trabalhos que serão apresentados a seguir. Devido ao método de produção apresentar alto rendimento e alta eficiência de separação de glicerol por decantação não é possível deixar uma quantidade maior de glicerol no biodiesel e nem acrescentar glicerina PA pois esta decanta com rapidez, portanto, não foi possível terminar qual modelo de isoterma se ajusta aos dados experimentais da Figura 4.18.

Vasques (2010) utilizando carvão ativado orgânico modificado com ácido nítrico e biodiesel, com 4,354 mg de glicerol por grama de biodiesel, valor 10 vezes maior que a do biodiesel produzida neste trabalho, obteve isotermas de adsorção de glicerol desfavoráveis a 20, 30 e a 40 °C.

Costa (2010) utilizando adsorventes alternativos e o adsorvente comercial Purolite PD206 e biodiesel com 2,6 mg de glicerol por grama de biodiesel, valor 6,5 vezes maior que o biodiesel produzido neste trabalho, obteve isotermas de adsorção de glicerol favoráveis. Em baixas concentrações de glicerol, como é o caso deste trabalho, Costa (2010) também teve dificuldades para determinar a quantidade de glicerol com precisão.

Comparando os resultados das isotermas deste trabalho com os resultados deste dois trabalhos aqui apresentados pode-se dizer que a concentração de glicerol é o fator determinante para que se possa obter uma isoterma de adsorção de glicerol presente em biodiesel.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da caracterização do biodiesel purificado com o carvão ativado de ossos modificado com solução de ácido nítrico a 1%.

Tabela 4.8: Características físico-químicas do biodiesel purificado.

Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,874 ± 0,0001
Viscosidade a 40°C (cP)	3,42
Acidez (%)	0,4444 ± 0,016
Umidade (%)	0,318 ± 0,004
Glicerol (%)	0,0013
Teor de éster (%)	94,95 ± 1,13

As propriedades do biodiesel analisadas neste trabalho apresentaram bons resultados pois estão dentro dos limites exigidos pela ANP, com exceção do teor de éster que ficou pouco abaixo do teor mínimo, portanto, o objetivo principal do trabalho, que era de remover glicerol, foi alcançado.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que o óleo de soja utilizado esta dentro dos parâmetros físico-químicos necessários para a produção de biodiesel via etanólise alcalina, estando de acordo com os parâmetros encontrados por outros autores para o mesmo tipo de óleo.

O pH e a área específica do adsorvente tiveram grande influencia no resultado final do processo de adsorção. O adsorvente modificado quimicamente com ácido nítrico apresentou pH ácido, enquanto o adsorvente sem modificação apresentou pH básico e o aumento de área específica com a modificação foi de 125,31%. O biodiesel purificado com o adsorvente modificado apresentou valores de glicerol livre abaixo dos especificados pela ANP, de 0,02%, reduzindo de 0,041% para 0,0013% o ter de glicerol presente no biodiesel, resultando numa redução de 96,83%.

O processo e adsorção utilizando carvão ativado de ossos modificado com ácido nítrico em solução a 1% foi eficiente na remoção de glicerol livre de biodiesel a níveis abaixo dos especificados pela ANP, não demonstrando haver influência de outros componentes presentes no biodiesel sobre o tempo de equilíbrio de adsorção do glicerol no carvão. Porém, as curvas de cinética da solução 1 e da solução 2 demonstraram que não seguem o mesmo modelo cinético e que inicialmente não tem a mesma velocidade de adsorção, o que acontece devido ao fato do glicerol quando em solução de biodiesel ter maior dificuldade de chegar à superfície do adsorvente do que quando está presente solução aquosa.

A isoterma de adsorção para a solução 1 na faixa de concentração estudada segue o modelo linear, com um coeficiente de correlação a este modelo de 0,9876. A isoterma de adsorção da solução 2 não foi possível

determinar devido a baixa concentração de glicerol no biodiesel produzido. Mesmo assim, as propriedades do biodiesel analisadas neste trabalho apresentaram bons resultados pois estão dentro dos limites exigidos pela ANP, com exceção do teor de éster que ficou pouco abaixo do teor mínimo. Mesmo que não tenha sido possível obter uma isoterma de adsorção para a solução 2, conclui-se que a produção de biodiesel dentro dos padrões de qualidade depende de se ter bons resultados em todas as etapas de produção e demonstra que o método de purificação proposto tem potencial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABDEL-NASSER A.; EL-HENDAWY. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. Carbon, v. 41, p. 713 - 722, 2003.

ANEC – Associação Nacional dos Exportadores de Cereais – Disponível em : <<http://www.anec.com.br/estatisticas.html>>. Acessado em Fevereiro de 2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: <www.anp.gov.br>, acessado em 28 de Agosto de 2011.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 19 de Março de 2008. Disponível em <http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>, acessado em 19 de Fevereiro de 2013.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção de biodiesel. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=8970#secao4>>. Acessado em Fevereiro de 2013.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 9, p. 363-378, 2005.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. *Métodos de Adsorção*. Disponível em <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>> acessado em 07 de Setembro de 2011.

BRUM, F.R.; MARINUCHI, R.; GOMES, J. M.; OSTROSKY, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; BARROS, M. A. S. D. Esquilibrium Estudios of Mn(II), Pb(II) ans CR(III) in Bone Char. *Chemical Engineering Transaction*, v. 21, p. 721-726. 2010.

BRUNAUER, S. DEMING, L.S. DEMING, W.S. TELLER, E.J. n the theory of Van de Walls adsorption of gases. *American Chemical Society*, v.62, p. 1723. 1940.

CHEN, S.; ZHU, Y.; MA, Y.; MCKAY, G. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil. *Environmental Pollution*, v. 139, p. 433-439, 2006.

CHEN, J. P., WU, S. Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. *Langmuir*, v 20, p. 2233-2242. 2004.

CIOLA, R. *Fundamentos de catálise*. 1 ed. São Paulo: Moderna, 1981.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n° 4, de 03 de fevereiro de 2010. Disponível em: http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_4_proporcao_mistura_biodiesel.pdf> Acessado em Fevereiro de 2013.

CORDEIRO, C. S. ; SILVA, F. R. ; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). Química Nova, v. 34, p. 477-486, 2011.

COSTA, A. E.. Purificação de Biodiesel Com Uso de Adsorventes Alternativos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

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

DALL`AGNOL, Amélio. Porque Fazemos Biodiesel de Soja. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/>>. Acessado em Fevereiro de 2013.

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.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines, Ed. Springer– Verlag London Limited, 2008a.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*. v. 49, p. 2106-2116, 2008b.

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

FERRARI R. A., OLIVEIRA V. S., SCABIO A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19 - 23, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAACS*, v. 61, no. 10, p. 1638-1643, 1984.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas* 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 744 – 756, 2002.

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

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

GREGG S. I., SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area And Porosity*. Academy Press Inc., 2^a ed., 1982.

GUEDES, T. S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. A Perspective Of Bone Char Use In The Treatment Of Industrial Effluents Containing Heavy Metals. XXII ENTMME / VII MSHMT. Ouro Preto-MG. 2007.

HAGHSERESHT F., NOURI, S., FINNERTY J. J., LU G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *Journal of Physical Chemistry*, v. 106, n. 42, p. 10935 – 10943, 2002

Hassan, S. S. M., Awwad, N. S.; Aboterika, A. H. A., 2008, Removal of mercury(II) from wastewater using camel bone charcoal. *Journal of Hazard Materials* 154, 992–997.

HILL, K.; *Fats and oils as oleo chemical raw materials*. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, no. 7, pp. 1255–1264, 2000.

HILL, P. Mist washing biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselgear.com/documentation/MistWashingBiodiesel.pdf>> Acesso em: 28 de agosto de 2011.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 01, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. Série Cadernos de Altos Estudos n.1. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.

IUPAC, Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual de biodiesel. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

KUCEK, K.T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHEM, H. M.; RAMOS, L. P., Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *Journal American Oil Chemical Society*, v. 84, p. 385-392, 2007.

LEVAN, D. M.; CARTA, G. Adsorption and Ion Exchange. *Perry's Engineer's Handbook*. 8th ed. McGraw-Hill, Inc, New York, 2008.

LIU, X.; HE, H.; WHANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X.; Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, v. 87, p. 216-221, 2008.

MAKARAVICIENE, V.; JANULIS, P.; Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*, v. 28, p. 2395-2403, 2003.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. McGraw-Hill, Inc., Nova York, 1993.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268 2006.

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

MIOTTO, D. M. M.; MACHADO, N. R. C. F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. *Acta Scientiarum*, v. 26, n. 6, p 1627-1635. 2002.

MME, Ministério de Minas e Energia. Selo Combustível Social. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/selo_combustivel_social.html>. Acessado em Fevereiro de 2013.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, p.593-605, 2008.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non edible oils – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 825-834, 2009.

NAVIGLIO, D.; ROMANO, R.; PIZZOLONGO, F.; SANTINI, A.; DE VITO, A.; SCHIAVO, L.; NOTA, G.; MUSSO, S. S. Rapid determination of esterified glycerol and glycerides in triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification. *Food Chemistry*, v. 102, p. 399-405, 2007.

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

PEEREBOON, L.; KOENIGSKNCHT, B.; HUNTER, M.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Aqueous-phase adsorption of glycerol and propylene glycol onto activated carbon. *Carbon*, v 45, p. 579-586, 2007.

PETERSON, C. L.; HUSTRUILD, T.; *Biomass and Bioenergy*, 14, 91-101, 1998.

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.

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

SANTOS, P. S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, Edgard Blucher: São Paulo, 1989.

SANTOS, S. F. F.; *Otimização do Processo de Purificação de Bioiesel Por Lavagem a Seco "Dry Washing"*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. *A review of biodiesel as vehicular fuel*. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 12, p. 2484-2494, 2008.

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.

Suarez, P. A. Z.; Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 209, 29.

VAN GERPEN, Jon. *Biodiesel processing and production*. *Fuel Processing Technology*, v.86, p. 1097-1107, 2005.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Nacional. Midwest Research Institute, Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004.

VASQUES. E. K., Adsorção de Glicerol, Mono e Di-glicerídeos Presentes no Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Soja. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. 2010.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, 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, São Paulo, 2006.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. Environmental Science, v. 29, p. 455-492, 1986.