



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SINARA DE FÁTIMA FREIRE DOS SANTOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL POR  
LAVAGEM A SECO "DRY WASHING"**

São Luís  
2010

**SINARA DE FÁTIMA FREIRE DOS SANTOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BODIESEL POR  
LAVAGEM A SECO "DRY WASHING"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís  
2010

Santos, Sinara de Fátima Freire dos

Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco “Dry Washing” /Sinara de Fátima Freire dos Santos. – São Luís, 2010.

82 f.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva  
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

1. Biocombustíveis - purificação. 2. Biodiesel de babaçu. 3. Biodiesel de soja. I. Título.

CDU 662.756.3:54.058

**SINARA DE FÁTIMA FREIRE DOS SANTOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL POR  
LAVAGEM A SECO "DRY WASHING"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Aprovada em:    /    /

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)  
Departamento de Química – UFMA

---

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel  
Departamento de Química – UFMA

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Sales Vasconcelos  
Departamento de Elétrica Eletrônica – IFMA

Dedico a Deus por ser tudo  
em minha vida.

A Maria Eduarda Freire (*in memoriam*) por ter sido minha mãe, avó e amiga e  
por tudo que foi enquanto estive ao meu lado. Te amarei eternamente.

Aos meus pais, Maria de Ribamar e Marcos, por todo amor, carinho,  
compreensão, por estarem ao meu lado em mais uma etapa da  
minha vida e pelo apoio em todas as minhas decisões.

Aos meus irmãos Sonia, Flávio, Lorena e Milena pela  
presença constante e por estarem ao meu lado sempre que  
precisei.

Aos meus sobrinhos Luis Felipe, João Emilio,  
Maria de Fátima e Yasmin; e meus afilhados  
Pedro Lucas e Elissandra por serem tão especiais  
em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso pai eterno, pela vida e por me proporcionar mais esta realização.

A minha avó Maria Eduarda Freire (*in memoriam*), palavras não seriam suficientes para expressar todo o meu amor. Te amarei até os últimos dias da minha vida.

Aos meus pais, irmãos, sobrinhos e afilhados por serem essenciais em minha vida, eu não seria nada sem vocês. Obrigada por estarem ao meu lado em mais essa conquista e em todas que ainda virão.

A minha tia e mãe Juliana Freire por ser um anjo que Deus me enviou, pela sua presença e por sempre apoiar as minhas escolhas.

A minha tia Conceição, meu padrinho Luís, minhas madrinhas Carminha e Remédios, minha “boadrasta” Telma e minha avó Concita por todo carinho dedicado ao longo da minha vida.

A todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva pela orientação, paciência, ajuda, confiança, pela imensa oportunidade em trabalhar no seu grupo de pesquisa e por todos os valiosos ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel pela amizade e por todos os ensinamentos e sugestões na realização deste trabalho e na minha vida profissional.

A Profa. Dra. Gilza Prazeres e ao Prof. Msc. Walter Evangelista pela amizade adquirida nestes anos de convivência.

Ao Prof. Hipólito Corrêa e ao Prof. Antônio Carlos Vasconcelos, pelos ensinamentos para utilização da Ponte LCR nas medidas de Capacitância/Constante Dielétrica.

Ao químico Diorgenes Garcez pelas análises realizadas na Brasil Ecodiesel.

A todos os meus bons e velhos amigos: Ana Paula, Flávia, Giovanna, Diorgenes, Davilson, Jennifen, Jéssica, Helen, Lilian, Léo, Ilza, Niele, Ennes, Jordânia, Patrícia, Esmeralda, Camila, Nádia, Isabelly, Dannielly, Raphaella, Joseane, Almir, Rita, Ethiane, Fernandinha, Regina, Isabella, Glecyanna, Patrícia, João, Anderson, Alan, Gléna, Jânio, Abmalena, Paula Naiane, Diogo e Bernardo.

Aos amigos da turma 2008.1 do PPGQuim da UFMA: Alielson, Leyde, Sergiane, Schalcher, Júnior, Waléria, Diogo, Erickson e Rondinelli, pelos bons momentos juntos.

A PROEN, em especial as professoras Ângela, Célia, Rosário, Iran; aos professores Manoel e Aldir; ao técnico administrativo Ilmar e aos estagiários REUNI por todos os momentos compartilhados durante o período de estágio.

A família do Núcleo de Biodiesel: Ângela, Aparecida, Antonio Carlos, Alexandre, Augusto, Cássio, Débora, Djavania, Geise, Gisele, Hilton, Neto, Jéssica, João, Jonas, Junior, Juliana, Karlene, Kedma, Kiany, Luzenir, Marcelle, Maya, Mauro, Mitchell, Natividade, Profa. Kátia, Prof. Sávio, Prof. Thomas, Renata, Rosane, Renilma, Regina, Rógenes, Romário, Sandro, Silmara, Sergiane, Sergio e Vanderson, obrigada pela afável convivência e por todos os momentos partilhados, serei eternamente grata a todos vocês.

Hilton, Neto e Rógenes (HSRN), meus companheiros de adsorção, obrigada pelo trabalho em equipe que realizamos juntos e pelo auxílio na parte experimental deste trabalho, o apoio de vocês foi essencial.

Palica, Didi, Binha, Gio, Davilson, Jenny, Jô, Sergi, Wall, Hiltinho, Mauro e Kiki: as pessoas entram em nossas vidas por acaso, mais não é por acaso que elas permanecem e tenho certeza que vocês ficarão sempre, obrigada pela amizade e por todos os momentos vividos juntos, sei que posso chamá-los de AMIGOS.

Ao Reuni/CAPES pela bolsa concedida.

Aos professores, funcionários, serventes da UFMA, pelo agradável convívio.

***“O futuro tem muitos nomes: para os fracos é o inatingível, para os temerosos é o desconhecido, para os corajosos é a chance.”***

**Victor Hugo**

## RESUMO

O presente trabalho tem o objetivo de otimizar as condições do processo de purificação a seco de biodiesel, utilizando como adsorvente a bentonita e o talco, sob monitoramento por medidas de constante dielétrica, índice de acidez e teor de umidade. Inicialmente, foi determinada a qualidade dos óleos de babaçu e soja através de testes físico-químicos, em seguida foi sintetizado o biodiesel metílico e etílico. Os adsorventes foram caracterizados por adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e infravermelho. Durante a purificação do biodiesel utilizou-se várias percentagens de adsorventes (0,5, 1, 2, 3 e 4% por 50 g de biodiesel) e tempos de adsorção de 20, 30, 60, 90 e 120 min, sob agitação constante e temperatura ambiente, os resultados foram comparados com o processo de lavagem com água acidificada, através do monitoramento com medidas de constante dielétrica, índice de acidez e teor de umidade. A avaliação da purificação do biodiesel por lavagem a seco, monitorada por constantes dielétricas, obteve respostas melhores que o processo de lavagem com água acidificada, com menores valores de constante dielétrica em torno de 4,0 % de adsorvente e 120 min de tempo de adsorção. Em relação ao índice de acidez e o teor de umidade, as amostras de biodiesel purificadas com os adsorventes, estão de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Portanto, considera-se que a metodologia por lavagem a seco, bem como, o monitoramento por constante dielétrica, é viável como método de purificação e monitoramento, respectivamente, usando como referências os resultados obtidos do processo de purificação convencional.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Bentonita, Talco, Constante dielétrica

## ABSTRACT

The present work has the objective to purify the babassu and soy biodiesel using as adsorbent bentonite clay and talc, under monitoring by measurements of dielectric constant, index of acidity and humidity test. Initially, it was determined the quality of babassu oil and soy through physic-chemical, then was synthesized methylic and ethylic biodiesel. The talc and bentonite adsorbents were characterized for their surface area, pore diameter, MEV, XRD and FTIR. During the purification of biodiesel was used some percentages of adsorbent (0.5, 1, 2, 3 and 4% for 50 g of biodiesel) and adsorption times of 20, 30, 60, 90 and 120 min, under constant agitation and ambient temperature, the results were compared with the process of washing with acidified water, by monitoring with measurements of dielectric constant, acidity index and humidity test. The evaluation of the purification of biodiesel by dry washing, monitored by dielectric constants, got better answers than the process of washing with acidified water, with lower values of dielectric constant around 4.0% of adsorbent and 120 min of adsorption time. In relation to the index of acidity and the humidity test, samples of purified biodiesel with the adsorbent are in accordance with the specifications of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Therefore, it is considered that the methodology for dry washing, as well as monitoring by dielectric constant, is feasible as a method of purification and monitoring, respectively, using as references the results of conventional purification process.

**Key-words:** Biodiesel, Bentonite, Talc, Dielectric constant

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Produção de amêndoas de babaçu no Brasil.....	19
Figura 2	- Produção do óleo de soja no Brasil.....	21
Figura 3	- Produção de grãos de soja no Maranhão.....	23
Figura 4	- Produção nacional de biodiesel.....	24
Figura 5	- Estrutura da montmorilonita.....	32
Figura 6	- Arranjo atômico para o talco.....	34
Figura 7	- Esquema do processo utilizado para a produção e purificação do biodiesel.....	46
Figura 8	- Micrografias obtidas por MEV do talco.....	53
Figura 9	- Difratoograma de raios X (DRX) do talco.....	55
Figura 10	- Difratoograma de raios X (DRX) da bentonita.....	56
Figura 11	- Espectro na região do infravermelho da bentonita e talco.....	57
Figura 12	- Variação da constante dielétrica do BMB(a), BMSo(b), BEB(c) e BESo(d) em função do teor de talco e bentonita.....	62
Figura 13	- Variação da constante dielétrica do BMB(a), BMSo(b), BEB(c) e BESo(d) em função do tempo de adsorção com talco e bentonita.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Perfil cromatográfico do óleo de babaçu .....	20
Tabela 2	- Composição de ácidos graxos do óleo de soja.....	22
Tabela 3	- Ensaios e métodos para a caracterização do óleo de babaçu e óleo de soja.....	45
Tabela 4	- Principais características físico-químicas dos óleos de babaçu e de soja.....	50
Tabela 5	- Valores da área superficial (BET) e volume e diâmetros de poros.....	51
Tabela 6	- Principais vibrações dos adsorventes.....	57
Tabela 7	- Índice de acidez do BMB, BMSO, BEB e BESo com talco e bentonita no tempo de contato de 120 min.....	58
Tabela 8	- Índice de acidez do BMB, BMSO, BEB e BESo com teor de talco e bentonita.....	59
Tabela 9	- Teor de umidade do BMB, BMSO, BEB e BESo com talco e bentonita no tempo de contato de 120 min.....	60
Tabela 10	- Teor de umidade do BMB, BMSO, BEB e BESo com teor de talco e bentonita.....	60
Tabela 11	- Valores da constante dielétrica com tempo de contato de 120 min no BMB, BMSO, BEB e BESo.....	61
Tabela 12	- Valores da constante dielétrica com teor de adsorvente no BMB, BMSO, BEB e BESo.....	64
Tabela 13	- Teor de ésteres metílicos e etílicos de babaçu e soja.....	66

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;  
ASTM – American Society for Testing and Materials;  
BA – Biodiesel lavado com água;  
BB – Biodiesel bruto;  
BEB – Biodiesel Etílico de Babaçu;  
BESo – Biodiesel Etílico de Soja;  
BET – Brunauer, Emmett e Teller ;  
BJH – Barrett, Joyner e Halenda;  
BMB – Biodiesel Metílico de Babaçu;  
BMSo – Biodiesel Metílico de Soja;  
*C* – Capacitância;  
*C<sub>0</sub>* – Capacitância no vácuo;  
CG – Cromatografia à Gás;  
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;  
DG – Diglicerídeos;  
DRX – Difração de Raios X;  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;  
IV – Infravermelho;  
*k* – constante dielétrica;  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;  
MG – Monoglicerídeos;  
SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates;  
TG – Triglicerídeos.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Óleos vegetais.....</b>	<b>18</b>
2.1.1	Óleo de babaçu.....	18
2.1.2	Óleo de soja.....	20
<b>2.2</b>	<b>Biodiesel.....</b>	<b>23</b>
<b>2.3</b>	<b>Principais contaminantes presentes no biodiesel bruto.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4</b>	<b>Processos de purificação do biodiesel.....</b>	<b>26</b>
2.4.1	Lavagem com água.....	26
2.4.2	Lavagem a seco.....	28
<b>2.5</b>	<b>Adsorção.....</b>	<b>30</b>
<b>2.6</b>	<b>Adsorventes.....</b>	<b>31</b>
2.6.1	Bentonita.....	32
2.6.2	Talco.....	34
<b>2.7</b>	<b>Caracterizações dos adsorventes.....</b>	<b>35</b>
<b>2.8</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>36</b>
2.8.1	Isoterma de Langmuir.....	37
2.8.2	Isoterma de Freundlich.....	38
2.8.3	Isoterma de BET.....	38
<b>2.9</b>	<b>Capacitância.....</b>	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>40</b>
3.1	Geral.....	41
3.2	Específicos.....	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Equipamentos, materiais e vidrarias.....</b>	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>Matérias-primas e reagentes.....</b>	<b>43</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterizações dos adsorventes.....</b>	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterizações físico-químicas do óleo de babaçu e do óleo de soja.....</b>	<b>44</b>
<b>4.5</b>	<b>Produção de biodiesel.....</b>	<b>45</b>
<b>4.6</b>	<b>Purificação do biodiesel.....</b>	<b>46</b>
<b>4.7</b>	<b>Medidas de capacitância.....</b>	<b>47</b>
<b>4.8</b>	<b>Caracterizações do biodiesel.....</b>	<b>47</b>
4.8.1	Índice de acidez do biodiesel purificado.....	47

4.8.2	Teor de umidade do biodiesel purificado.....	48
<b>4.9</b>	<b>Análises cromatográficas do biodiesel purificado.....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>Análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterizações físicas dos adsorventes.....</b>	<b>51</b>
5.2.1	Isotermas de adsorção de nitrogênio.....	51
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
5.2.3	Difração de raios X (DRX).....	54
5.2.4	Infravermelho (IV).....	56
<b>5.3</b>	<b>Purificação das amostras de biodiesel.....</b>	<b>58</b>
5.3.1	Monitoramento do biodiesel purificado por índice de acidez.....	58
5.3.2	Monitoramento do biodiesel purificado por teor de umidade.....	59
5.3.3	Monitoramento do biodiesel purificado por constante dielétrica variando a concentração dos adsorventes.....	61
5.3.4	Monitoramento do biodiesel purificado por constante dielétrica variando o tempo de contato do adsorvente.....	64
<b>5.4</b>	<b>Análises Cromatográficas.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS.....	72

# *Capítulo 1*

---

## *Introdução*

Os combustíveis fósseis são atualmente as principais fontes de energia, porém, tais produtos não são de origem renovável, podem poluir o ambiente durante seu manuseio, transporte e queima, sendo o principal responsável pelo aquecimento global. Devido a esses e outros fatores, voltou-se a atenção do mundo aos biocombustíveis, principalmente os produzidos a partir de óleos vegetais como o biodiesel.

No Brasil existe uma variedade de espécies oleaginosas que podem ser utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel, tais como soja, babaçu, pinhão manso, algodão, girassol, dendê, amendoim, etc. Muitas dessas oleaginosas podem ser produzidas em pequenas propriedades rurais ou em localidades isoladas, podendo ser utilizadas como fonte de renda para agricultura familiar.

Teoricamente, o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos tais como a hidrólise e esterificação ou pela transesterificação de triacilglicerídeos. A transesterificação é o processo mais utilizado e consiste na reação entre óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador alcalino ou ácido.

Após a sua obtenção, o biodiesel bruto necessita passar por um processo de purificação de forma a atender as especificações regulamentadas pela ANP, através da Resolução nº 7/2008, pois é necessário retirar os contaminantes presentes no biodiesel bruto, tais como o excesso de álcool, sais de ácidos graxos, pequenas quantidades do catalisador, glicerina livre e de mono, di, triglicerídeos (DABDOUB et al., 2009).

A purificação do biodiesel bruto, geralmente, utiliza-se água como agente de purificação e de solubilização de contaminantes. Esse processo remove com eficiência os traços de catalisador, sabões, álcool e glicerina residuais.

O processo de purificação convencional com água, apesar de apresentar relativa eficiência, gera um grande volume de efluente líquido, chamado “água de lavagem”, que devido sua toxicidade não pode ser descartado diretamente no ambiente (BERRIOS & SKELTON, 2008). Como o catalisador usado é uma base (KOH, NaOH, etc.), ocorre geralmente a formação de sabões durante a purificação,

havendo a necessidade de neutralização com soluções ácidas. Além disso, é requerido um grande número de lavagens para sua correção, ocasionando a hidrólise dos ésteres e reduzindo o rendimento do produto final.

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 física reversível, onde são observados a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie adsorvida) sobre a superfície de um determinado adsorvente. (HILL, 2008).

No presente trabalho, pretende-se desenvolver um processo de purificação de biodiesel, empregando a bentonita (Argila) e talco (Comercial) como adsorventes, com o intuito de reduzir a produção de águas residuais, oriundas do processo de purificação convencional. A avaliação da eficiência do processo foi monitorada por meio de vários parâmetros: índice de acidez, teor de umidade, cromatografia gasosa e capacitância/constante dielétrica (método desenvolvido no Núcleo de Biodiesel – NuBio/UFMA).

## *Capítulo 2*

---

# *Revisão da Literatura*

## 2.1 Óleos vegetais

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem uma alternativa viável de energia limpa (RAMOS et al., 2003).

Os óleos vegetais contêm, em média, 95% de triglicerídeos (TG), 0,1% de diglicerídeos (DG), 2% de monoglicerídeos (MG) e outros como os fosfatídeos, carotenóides, tocoferóis, mono, di e triglicerídeos são moléculas de glicerol ligado a uma, duas ou três moléculas de ácidos graxos, respectivamente (FELIZARDO, 2003).

Os óleos vegetais, entretanto, apresentam alta viscosidade, baixa volatilidade, elevado grau de instauração, perda de potência e a combustão incompleta são apenas alguns dos problemas que ocorrem cujos efeitos no motor diesel limitam a sua possibilidade de uso diretamente como combustível (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Para utilizá-los como combustíveis é necessário modificar as propriedades dos óleos vegetais que são prejudiciais ao motor. Em geral o processo de transesterificação é empregado, considerando o seu aspecto técnico e econômico produzindo ésteres características, muito semelhantes às do diesel de petróleo (PINTO et al., 2005).

### 2.1.1 Óleo de babaçu

O Maranhão possui a maior concentração de babaçuais do país, distribuídos de forma descontínua em 10,3 milhões de hectares (RIOS, 2005), sendo o principal produto do extrativismo vegetal do Estado. As atividades envolvidas com o babaçu geram cerca de 300 mil empregos desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo (TEIXEIRA, 2001). Segundo informações do IBGE (Figura 1), entre 2004 e 2008, verificou-se uma redução da produção de amêndoas, devido a falta de investimento na cultura.

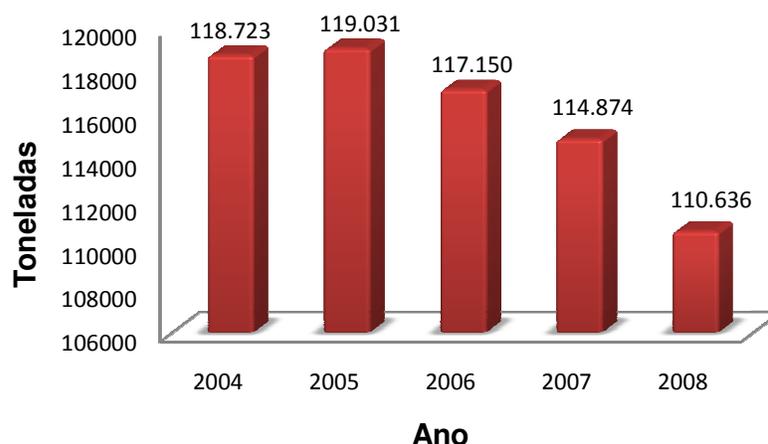


Figura 1 – Produção de amêndoas de babaçu no Brasil  
Fonte: IBGE, 2009

A extração do óleo inicia-se com trituração das amêndoas do coco em um moinho, com objetivo de seu cozimento e conseqüentemente a liberação do óleo. O óleo é usualmente extraído pelo processo mecânico contínuo, sendo este posteriormente filtrado em prensa de placas verticais, produzindo assim óleos para fins comestíveis e outro para fins industriais. O mercado brasileiro de óleos láuricos constitui-se atualmente no principal mercado para o óleo de babaçu, como também o coco carbonizado como carvão vegetal, em substituição ao carvão oriundo de matas nativas (BRANDÃO, 2005).

Quimicamente, o óleo de babaçu é considerado saturado, visto que 82 a 88% de sua composição são de ácidos graxos de estruturas saturadas, dentre eles destacam-se: Cáprico, Caprílico, Láurico, Mirístico, Palmítico, Esteárico, Oléico, Linoléico (Tabela 1) (ANVISA, 2008).

Tabela 1 – Perfil cromatográfico do óleo de babaçu

ÁCIDOS GRAXOS	INSATURAÇÃO	NOMENCLATURA	COMPOSIÇÃO (%)
C 8	0	Cáprico	2,6 - 7,3
C 10	0	Caprílico	1,2 - 7,6
C 12	0	Láurico	40 – 55
C 14	0	Mirístico	11 – 27
C 16	0	Palmítico	5,2 – 11
C 18	0	Esteárico	1,8 - 7,4
C 18	1	Oléico	9,0 – 20
C 18	2	Linoléico	1,4 - 6,6

Para viabilizar o uso de babaçu como matéria-prima para geração de energia, a saída é o aproveitamento integral do coco, incluindo a casca, para a combustão em fornos e caldeiras; o mesocarpo, já consumido popularmente com fins farmacêuticos e que pode gerar álcool etílico de boa qualidade e o seu óleo que pode ser aplicado para a produção de biodiesel (SANTOS JÚNIOR, 2008).

### 2.1.2 Óleo de soja

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo, entretanto, tornou-se um produto de alto valor agregado no mercado dos óleos vegetais. Dada a grandeza do mercado brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que essa oleaginosa apresenta o grande potencial para o desenvolvimento do Programa Nacional de Biodiesel (KUCEK, 2004).

O óleo de soja é obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, dos grãos de soja, isenta de misturas de outros óleos, gorduras ou outras matérias estranhas ao produto, e tendo suas características de identidade e composição em ácidos graxos (BRANDÃO, 2005). A Figura 2 apresenta a evolução da produção do óleo de soja nos últimos oito anos no Brasil, o sucesso da soja decorre, antes de tudo, do desenvolvimento de pesquisas e tecnologias inovadoras, novos cultivares e agro-químicos, mecanização, técnicas de plantio direto.

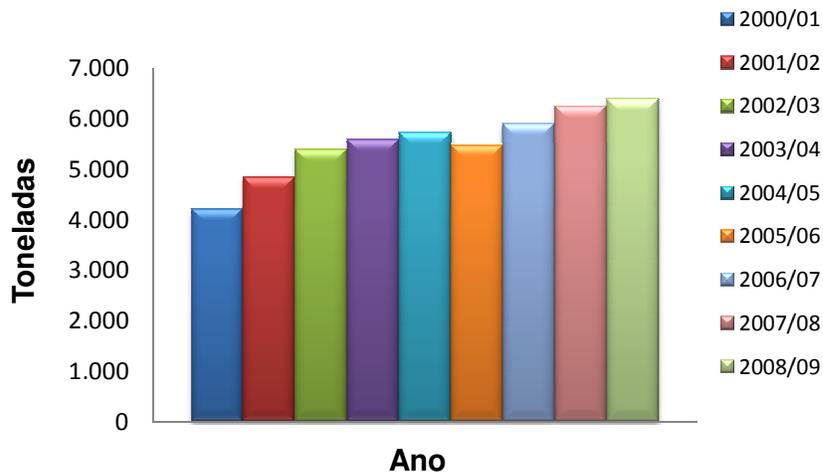


Figura 2 – Produção do óleo de soja no Brasil  
Fonte: ANEC, 2009

Quimicamente, o óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 2). Desta forma este é considerado um óleo insaturado, tendo em vista o alto percentual de ácidos graxos insaturados presentes na sua composição (COSTA NETO et al., 2000).

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos do óleo de soja

<b>Nº DE CARBONOS</b>	<b>INSATURAÇÃO</b>	<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>CONCENTRAÇÃO (%)</b>
C 12	0	Láurico	0,1 (max.)
C 14	0	Mirístico	0,2 (max.)
C 16	0	Palmítico	9,9 – 12,2
C 16	1	Palmitoléico	Traços 0,2
C 18	0	Esteárico	3 – 5,4
C 18	1	Oléico	17,7 – 26
C 18	2	Linoléico	49,7 – 56,9
C 18	3	Linolênico	5,5 – 9,5
C 20	0	Araquídico	0,2 – 0,5
C 20	1	Gadolênico	0,1 – 0,3
C 22	0	Beheênico	0,3 – 0,7
C 22	1	Erúcico	0,3 (max.)
C 24	0	Lignocérico	0,4 (max.)

Em média, a composição do grão da soja possui 38% de proteínas, 26% de carboidratos (açúcares como glicose, frutose e sacarose, e outros), 17% de lipídios (óleo), 8% de água, 6% de fibras e 5% de minerais (BELSOY, 2009).

Hoje o estado do Maranhão encontra-se numa posição privilegiada em relação à produção de soja, pois o sul do Estado é um pólo produtor e exportador deste produto. Atualmente a produção de grãos de soja no Maranhão está em torno de 975,1 mil toneladas anualmente (Figura 3).

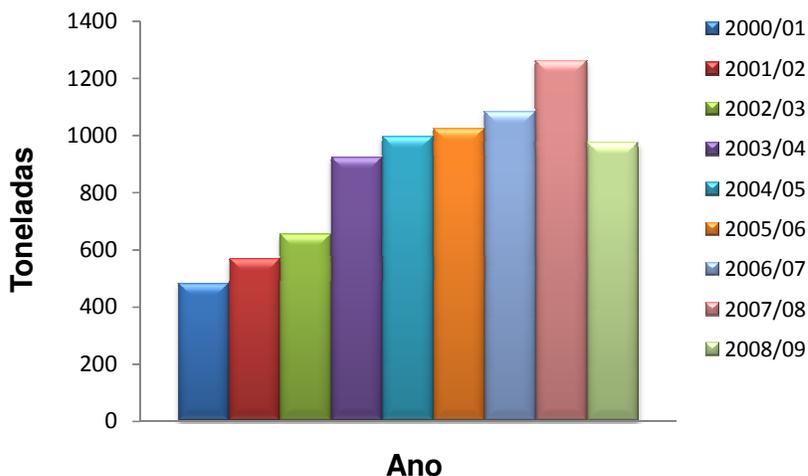


Figura 3 – Produção de grãos de soja no Maranhão  
Fonte: CONAB, 2009

A soja domina os mercados mundiais de óleo e proteínas vegetais, apesar da competição com outras oleaginosas. As razões para tal domínio incluem a boa qualidade do farelo com proteína para ração animal, produtos comestíveis derivados do óleo de alta qualidade, e um mercado absorvente para toda matéria-prima produzida. A proteína e o óleo oferecem benefícios aos consumidores, a um custo bem menor do que pode ser obtido de qualquer outra oleaginosa (COSTA NETO, 2002).

## 2.2 Biodiesel

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados na fritura de alimentos. É obtido através da reação de ácidos graxos com álcool, na presença de um catalisador, processo conhecido como reação de transesterificação. Os produtos da reação química são ésteres de ácidos carboxílicos (o biodiesel) e glicerina (OLIVEIRA & VELLANI, 2004).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja transesterificado, utilizando metanol e catalisadores alcalinos (FERRARI;

OLIVEIRA; SCABIO, 2005). No Brasil, entretanto, pretende-se desenvolver preferencialmente biodieseis etílicos, tendo em vista que o país tem uma grande produção deste álcool, o qual inclusive, já é empregado como aditivo à gasolina. Além disso, o biodiesel etílico é considerado um combustível biodegradável, pois apenas utiliza matérias primas renováveis (óleo vegetal e álcool etílico). (MEIRELLES, 2004).

De modo geral a produção nacional de biodiesel tem crescido nos últimos anos (Figura 4) devido, principalmente, ao incentivo do governo referente à obrigatoriedade de sua adição ao diesel, passando de 2% em 2008 para 4% em 2009 e 5% a partir de 2010, segundo Resolução n° 6 de Setembro de 2009 do CNPE, (CNPE, 2009).

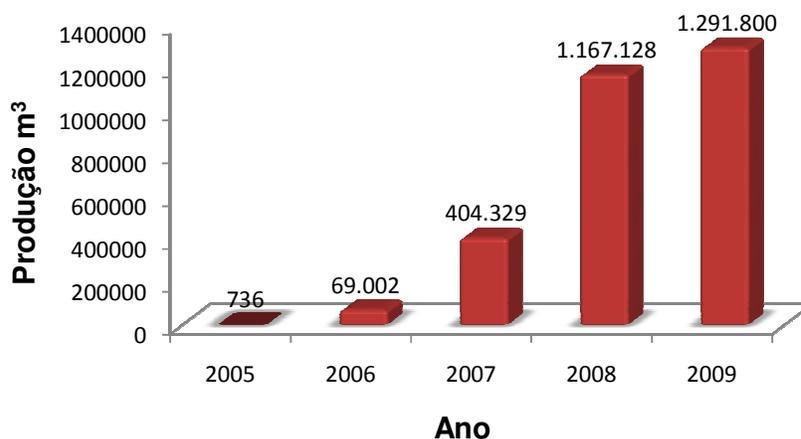


Figura 4 – Produção nacional de biodiesel  
Fonte: ANP, 2009

### 2.3 Principais contaminantes presentes no biodiesel bruto

A reação de transesterificação dificilmente consegue ser completa e, por isso, os produtos da reação encontram-se contaminados com triglicerídeos que não reagiram (FELIZARDO, 2003).

O biodiesel obtido após a separação da glicerina e destilação do álcool em excesso, apresenta as seguintes impurezas:

- Resíduo de glicerina (Pequenas quantidades que não foram eliminadas no processo de separação);
- Álcool residual;
- KOH ou NaOH (Quando utiliza-se catalisadores homogêneos, solubilizar-se no meio reacional, sendo impossível a sua remoção por processo simples de filtração);
- Mono-, di- e triglicerídeos (Provenientes da transesterificação incompleta dos óleos ou gorduras);
- Ácidos graxos livres (Influenciam o aumento da acidez do biodiesel);
- Sais de ácidos graxos (Obtidos pela saponificação dos ácidos graxos livres contidos nos óleos vegetais).

A concentração de glicerina residual, ou glicerina livre, no biodiesel é um importante parâmetro de sua qualidade, dentre outros previstos na Resolução ANP 042/2004 (ANP, 2007). A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A contaminação com sódio e potássio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de KOH ou NaOH, porém ambos na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização (HAJIMAHMOODI, 2005). O catalisador que permanece no biodiesel bruto é removido durante o processo de lavagem, no limite máximo de  $K^+$  e  $Na^+$  é  $5 \text{ mg Kg}^{-1}$  presente nas especificações contidas na Resolução n° 7 da ANP, quantidades superiores a esta provocam a formação de partículas sólidas que causam o entupimento dos bicos injetores (ANP, 2009).

A água está presente no biodiesel em duas formas, dissolvida ou suspensa na forma de gotículas, a presença de água no biodiesel provoca à corrosão do sistema de injeção e também ao aumento da atividade microbiana que

contribui para a diminuição do pH e formação de gomas que causam entupimentos nos filtros de combustível (GERPEN, 2005). 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. 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 (KNOTHE, 2006).

O excesso de álcool usado para garantir a produção do biodiesel, geralmente é retirado por destilação, todavia, traços destas substâncias são removidos durante o processo de lavagem do biodiesel. A presença de álcool no biodiesel causa uma diminuição no ponto de fulgor do combustível, embora tenha um impacto pequeno no desempenho no funcionamento do motor, esse parâmetro é relevante durante a estocagem do combustível (GERPEN, 2005).

## **2.4 Processos de purificação do biodiesel**

Após a reação é necessário efetuar a separação biodiesel/glicerina pelo processo de decantação, obtendo o biodiesel bruto sendo necessário purificá-los, retirando as impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; mono, di e triglicerídeos.

Existem processos de purificação do biodiesel baseados em lavagem com água à temperatura ambiente, água aquecida ou solução ácida ou lavagem a seco com o uso de adsorventes (Magnesol<sup>®</sup>, sílica, resinas de troca iônica, etc). (DALLAS, 2005).

### **2.4.1 Lavagem com água**

Duas configurações são mais comumente utilizadas no processo de lavagem com água: o borbulhamento com ar e a lavagem por borrifação.

A lavagem por borbulhamento consiste em adicionar água ao biodiesel, em seguida borbulhar ar através da água, que permite uma espécie de agitação, e o arraste da água e dos contaminantes solúveis. Um problema encontrado nesse processo é a formação de emulsão e as bolhas de ar podem provocar uma agitação em excesso, causando a emulsificação, dificultando a separação do biodiesel da fase aquosa (COLLABORATIVE BIODIESEL TUTORIAL, 2009).

A purificação por borrifação, conhecida como “mist washing” utiliza um dispersor de água sob a forma de uma névoa fina. Neste processo um suave spray de água incide sobre o biodiesel, arrastando as impurezas solúveis, sem que haja a formação de emulsão. Por outro lado, esse processo requer sistemas mais complexos que a lavagem por borbulhamento e utiliza um volume maior quantidade de água (COLLABORATIVE BIODIESEL TUTORIAL, 2009; HILL, 2008).

Vários pesquisadores utilizam esse processo de purificação com água acidificada, sendo o método mais utilizado, entretanto, as desvantagens deste método é a grande quantidade de água utilizada, e o procedimento é mais demorado, os custos da produção aumentam e torna-se necessário o tratamento do efluente.

Guo et al. (2002), utilizaram água deionizada a 50 °C para purificar os ésteres resultantes da transesterificação de óleo de fritura, após a separação das fases por decantação, houve a necessidade de repetir a lavagem, pois verificou-se a presença de catalisador residual.

Zhang et al. (2003) utilizaram hexano como solvente para extração das impurezas do biodiesel, substituindo a lavagem com água acidificada, obtendo resultados satisfatórios, no entanto o custo do processo foi muito elevado.

Nakayama e Tsuto (2004) descreveram uma metodologia onde foi realizada uma lavagem com ácido para neutralizar o meio, impedindo a reação de hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos graxos e conseqüentemente a formação de sabão.

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. A glicerina foi submetida a destilação a 80 °C sob vácuo, para sua purificação. Felizardo et al.

(2006) utilizaram a mesma proporção de água destilada e HCl empregado por Ferrari et al. (2005), purificando os ésteres metílicos obtidos por catalise alcalina.

Kucek et al. (2007) desenvolveram um método em que utilizavam nas purificações por via úmida a adição de 10% de água a 80 °C por três vezes. Foi possível obter biodiesel de boa qualidade, porém com a desvantagem de utilizar grande quantidade de água e conseqüentemente gerar grande volume de efluentes.

Devido à grande quantidade de água e tempo utilizados no processo de purificação convencional, a procura por novas metodologias estão sendo estudadas e a lavagem a seco diminui significativamente a geração de efluentes contribuindo dessa forma com meio ambiente. E ainda, a lavagem com água tem várias limitações, incluindo rendimentos menores devido à perda de ésteres na água e níveis de sabão que causam emulsificação, tratamentos da água residual e o maior tempo de secagem dos ésteres.

#### 2.4.2 Lavagem a seco

Em 2005, Bertram et al. (Patente US 2005/0081436 A1) desenvolveram uma nova alternativa para purificação de biodiesel para evitar a formação das emulsões, a emissão de efluentes líquidos, e a redução dos custos de produção alusivos da lavagem com água. Tal processo foi denominado “dry washing” ou lavagem a seco, que utiliza adsorventes com forte afinidade pelos contaminantes presentes no biodiesel.

O processo “dry washing” é baseado no fenômeno de adsorção física reversível, onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie adsorvida) sobre a superfície de um determinado adsorvente. Este processo pode significar uma alternativa eficiente para os processos de purificação do biodiesel bruto, para obtenção de combustível de alta qualidade comercial e baixo impacto ambiental.

A purificação de biodiesel por via seca esta sendo bastante aceita por não utilizar água no processamento, várias substâncias adsorventes podem ser utilizadas, tais como: silicato de magnésio (Alguns silicatos de magnésio comercialmente disponível ganharam destaque nessa ultima década, a exemplo do

Magnesol<sup>®</sup>, Florisil<sup>®</sup>, Mizukaife F1<sup>®</sup>), silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carvão ativado, sílica gel (MAHAJAN; KONAR; BOOCOOCK, 2007).

Na literatura, encontra-se uma grande variedade de adsorventes que podem ser utilizados na purificação do biodiesel, no entanto até o momento o mais usado é o silicato de magnésio amorfo, patenteado como Magnesol<sup>®</sup> (COOKE; ABRAMS; BERTRAM, 2005).

O Magnesol<sup>®</sup>, nome comercial atribuído a um silicato de magnésio que tem a capacidade de purificar o biodiesel, adsorvendo os contaminantes nele existentes, tem o inconveniente de ter partículas muito finas, na ordem dos 5nm, e a sua separação é normalmente de grande complexidade e de elevados custos. Se a quantidade de contaminantes for alta, a adição de Magnesol<sup>®</sup> conduzirá a formação de emulsão na interface, sendo esta de separação do biodiesel (VERGA, 2007).

O uso desse composto como adsorvente, visa eliminar a produção de águas residuais, oriundas do processo de lavagem do biodiesel, ao mesmo tempo produzindo ésteres de boa qualidade e dentro das especificações, pois tem afinidades com sabões e outros contaminantes, e também auxilia na redução do teor de glicerina livre no meio reacional.

Saad (2005) testou 2 % de Magnesol<sup>®</sup> em relação á massa de óleo antes ou após a lavagem dos ésteres com água quente. O sistema foi agitado por 30 minutos a 65°C e em seguida o material foi filtrado para a remoção e descarte do Magnesol<sup>®</sup>. Lee et al. (2007) utilizaram 1,2 % de Magnesol<sup>®</sup> na purificação de biodiesel sob uma temperatura de 60°C com o tempo de 10 minutos.

Domingos et al.(2007) utilizaram 2 % de Magnesol<sup>®</sup> (sob temperatura de 65°C agitando continuamente por 20 minutos), em relação à massa de biodiesel, obtendo teor de umidade, glicerina livre, glicerina total e outros parâmetros abaixo dos limites especificados pela ANP.

Faccini (2008), utilizou 1 e 2 % de adsorventes (Magnesol<sup>®</sup>, Sílica, Amberlite BD10 DRY<sup>®</sup> e Purolite PD 206<sup>®</sup>) na purificação do biodiesel metílico de soja. Os melhores resultados foram quando utilizou-se 1 % Magnesol<sup>®</sup> e 2 % de Sílica, estando estes dentro das especificações da ANP. Os procedimentos utilizando Purolite PD 206<sup>®</sup> e Amberlite BD10 DRY<sup>®</sup> também apresentaram resultados aceitáveis, exceto pelo teor de sabões e potássio.

Também esta sendo testada nos últimos anos a utilização de adsorventes orgânicos naturais, a exemplo da casca de arroz, sendo facilmente obtida como resíduo da indústria de arroz (TURKAY et al., 2006).

Özgül-yücel e Türkay (2003) realizaram um estudo comparativo da adsorção de contaminantes no biodiesel metílico de gordura animal, com elevado índice de ácidos graxos livres (AGL), utilizando a cinza da casca de arroz e a sílica gel. Os resultados demonstraram que a sílica gel apresentou resultados mais satisfatórios, porém ambos os adsorventes foram efetivos para redução de níveis de AGL's.

Yori et al. (2007) estudou a remoção de glicerina livre e traços de metanol por adsorção com sílica gel num reator industrial, constatando que a presença da sílica foi eficiente na remoção desses contaminantes do biodiesel.

Santos Neto (2009) utilizou a quitina como adsorvente para refino de biodiesel, sendo monitorados por medidas de capacitância/constante dielétrica. Seus resultados indicaram que a maioria dos contaminantes presentes apresenta alta polaridade e a concentração desses compostos é diretamente proporcional ao valor da capacitância. A análise do índice de acidez do biodiesel apresentou resultado dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

A lavagem a seco apresenta várias vantagens em comparação ao método convencional, pois se trata de um processo reversível. O adsorvente pode ser recuperado e reutilizado devido a não formação de efluentes. Esse processo evita a formação de sabão e aumento do índice de acidez.

## **2.5 Adsorção**

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certas espécies de carvão retinham, em seus poros, grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (CIOLA, 1981).

A adsorção é proporcional à área de interface fluído-sólido, de modo que as quantidades adsorvidas são significativas quando o sólido apresenta uma

elevada superfície específica. Isto ocorre no caso de sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros bem desenvolvido (LUZ, 2006).

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 (RUTHVEN, 1984).

A fixação do adsorbato sobre o sólido ocorre devido às forças não balanceadas na superfície do adsorvente, criando um campo de força tal que atrai as moléculas. Dependendo da intensidade das forças envolvidas, pode ocorrer de duas formas distintas: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). A adsorção química é caracterizada por uma associação de natureza química entre os íons ou moléculas do adsorbato e fase sólida e o processo pode não ser reversível. Já a adsorção física possui características de um processo físico, reversível e a formação de múltiplas camadas (AMORIM, 2007).

## **2.6 Adsorventes**

Adsorventes são substâncias que possuem como principais características, a afinidade com um ou mais compostos presentes na mistura, a estabilidade no meio e a alta capacidade de retenção.

Segundo Guo et al. (2000), um adsorvente usado num processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais.

Os primeiros adsorventes utilizados na separação de biomoléculas foram às celuloses (CM-celulose e fósforo- celulose) em sua forma natural. Posteriormente, foram empregados adsorventes sintéticos como polímeros ou adsorventes naturais modificados. Com a evolução dos processos biotecnológicos e o desenvolvimento de novos adsorventes, técnicas mais recentes empregam o uso de materiais com

ligantes específicos, denominados adsorventes de afinidade (VOET & VOET, 1995) e materiais poliméricos com características bioespecíficas (ALVAREZ et al., 1996).

### 2.6.1 Bentonita

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis (SANTOS et al, 2002).

A bentonita é extraída e utilizada em cerâmica branca, como agente suspensor de esmalte cerâmico. Na década de 80 no Brasil, houve extração de bentonita branca dos pegmatitos do Rio Grande do Norte e da Paraíba (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2007).

As argilas nacionais, do tipo bentonita, são minerais lamelares constituídos por duas camadas tetraédricas de silicatos, com uma camada central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns as camadas (MENEZES, 2009). Denomina-se, genericamente, como bentonita a argila composta predominantemente pelo argilo mineral montmorilonita (Figura 5) (55-70%), fazendo parte do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (WAN et al., 2003).

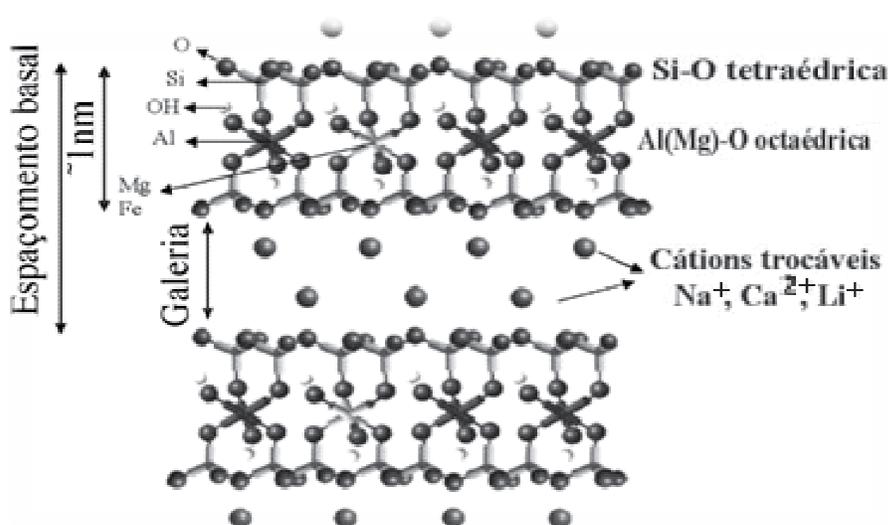


Figura 5 – Estrutura da montmorilonita  
Fonte: PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008.

Foletto et al. (2000) correlacionaram aspectos estruturais de bentonitas ácidas com o poder de descoramento desenvolvido após o seu tratamento com ácido clorídrico. De acordo com seus resultados, as bentonitas naturais podem aumentar aproximadamente dez vezes sua capacidade descorante, se as mesmas forem tratadas com ácido clorídrico. Esse tipo de argila se aplica ao descoramento de óleos vegetais e sua ativação em meio ácido aumenta suas propriedades adsorptivas e catalíticas.

Rossetto et al. (2009) caracterizaram amostras de argilas naturais (montmorillonita, gipso, quartzo, plagiocásio, feldspato, anatásio, diatomita) e estudou as suas propriedades de adsorção, adicionando 100 mg de cada argila em 50 mL de solução de azul de metileno (em concentrações que variaram de  $5 \cdot 10^{-6}$  a  $5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), por 2 h, com agitação de 125 rpm à 26°C. A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença do indicador azul de metileno em soluções antes e após a adição das argilas. Os resultados obtidos comprovaram que a composição química, morfologia e área superficial dos materiais cumprem um papel importante no processo de adsorção.

As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podendo ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. (CAVALCANTI et al., 2009). Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (ARAÚJO, 2000).

Os principais segmentos do consumo da bentonita são indústrias petrolíferas, siderúrgicas, de fundição e de tintas e vernizes, além das indústrias vinícolas, alimentícia animal, farmacêutica e de cosméticos (TEIXEIRA NETO et al., 2009).

## 2.6.2 Talco

O mineral talco é um filossilicato de magnésio hidratado com fórmula estrutural do mineral talco puro  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$  ou  $3MgO.4SiO_2.H_2O$ , correspondente à composição química teórica de: 31,7 %  $MgO$ , 63 % de  $SiO_2$  e 4,8 % de  $H_2O$ , pertencendo ao grupo das cloritas. É um mineral monoclinico, raramente cristalizado (Figura 6), estrutura lamelar fibrosa ou compacta, untoso ao tato, baixa dureza, clivagem perfeita em uma direção, translúcida e com densidade em torno de 2,7. As suas principais propriedades, que o habilitam para uso industrial, são a alta resistência ao choque térmico, leveza, baixo teor de umidade, alto poder de absorção de óleo e graxa, baixa condutividade térmica e elétrica e inércia química (CAMPOS, 2001).

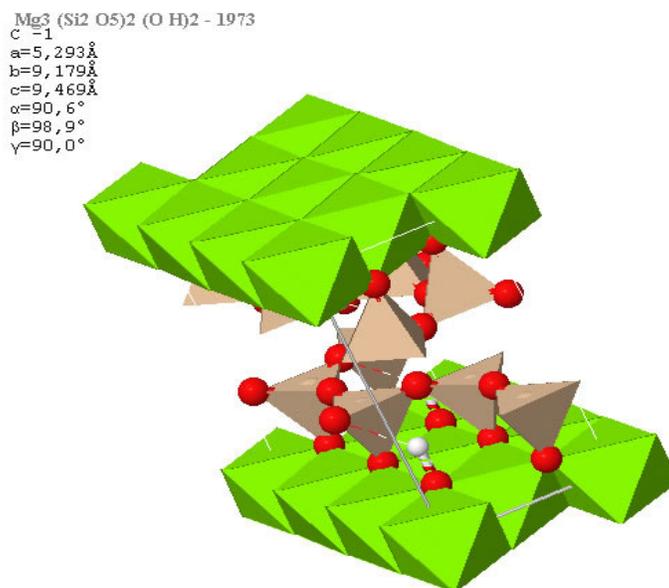


Figura 6 – Arranjo atômico do talco

A maior parte da produção anual de talco é empregada nas indústrias de cerâmica, inseticidas, tintas, borrachas, papel, têxtil, cosméticos, isolantes térmicos, moldes de fundições, polidores de cereais, polidores de calçados, etc. O talco é utilizado em diversos setores industriais, sendo que as impurezas contidas podem prejudicar ou até mesmo beneficiar a sua aplicação. A indústria cerâmica (azulejos, pisos, cerâmicas artísticas, louças, porcelanas, cerâmicas elétrica e refratária) é responsável pelo consumo de cerca de 75 % do talco produzido, sendo o restante

destinado à produção de papel e celulose, borrachas, defensivos agrícolas, tintas e vernizes, produtos farmacêuticos e veterinários, perfumaria e cosméticos, sabões, plásticos, alimentos (beneficiamento de arroz, óleos comestíveis, balas e doces), minas para lápis, têxteis, produtos asfálticos, eletrodos para solda, explosivos, ornamentos (pedra sabão), etc. (MME, 2008).

## **2.7 Caracterizações dos adsorventes**

O emprego de técnicas de caracterização física, química e estrutural nos adsorventes, são utilizadas como critério de avaliação de sua natureza e geometria (NEVES & SCHVARTZMAN, 2005).

A difração de Raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos de conhecimento. A técnica é usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um composto. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre à penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os Raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados (BISH & REYNOLDS, 1989).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido amplamente utilizada para a obtenção da natureza física dos adsorventes, como sua morfologia e topografia, verificação da presença de materiais amorfos, a forma, o tamanho dos cristais e a distribuição dos poros (NEVES & SCHVARTZMAN, 2005). O MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. É um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A espectroscopia de infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como

as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. O objetivo do IV é a determinação dos grupos funcionais do material em estudo. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (RYCZKOWSKI, 2001).

## 2.8 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental das isotermas de adsorção pode fazer-se por métodos estatísticos ou dinâmicos. Em qualquer método utilizado faz necessário desgasificar o sólido, por aquecimento sob vácuo. O método estático admite quantidades sucessivas da substância a adsorver, num volume, onde se encontra a amostra do catalisador, e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, utilizando uma microbalança elétrica ou volumetricamente. Neste caso, o cálculo baseia-se na aplicação da equação dos gases ideais, quando conhecido o volume do sistema (por calibração prévia) (ARROYO, 2000).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET). As isotermas de Langmuir, Freundlich e BET são as mais utilizadas na modelagem da adsorção.

### 2.8.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- a) O sistema é ideal;
- b) As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- c) Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;
- d) A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (ARROYO, 2000).

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa conforme a Equação 1.

$$W = \frac{K' b C}{1 + K' C} \text{ ou } \frac{1}{W} = \frac{1}{K' b C} + \frac{1}{b} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

$W$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente;

$C$  é a concentração no fluido;

$b$  e  $K'$  são constantes.

$K'$  é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. “ $b$ ” é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (ARROYO, 2000).

Quando  $K' C \gg 1$ , a isoterma é muito favorável e se  $K' C < 1$ , esta é quase linear.

Os parâmetros  $K'$  e  $b$  são determinados a partir de dados experimentais e devem dar uma linha reta no gráfico  $1/W$  em função de  $1/C$ , de acordo com a equação, caso o sistema obedeça a isoterma de Langmuir (ARROYO, 2000).

### 2.8.2 Isoterma de Freundlich

Em outros casos o sistema pode ser descrito pela *Isoterma de Freundlich*, que corresponde a uma equação do tipo:

$$(X/m) = k \cdot c^{(1/n)} \text{ onde } n < 1 \quad \text{Equação 2}$$

A Equação 2 também pode ser escrita de forma a fornecer uma reta, como mostra a Equação 3:

$$\log(x/m) = \log k + (1/n) \cdot \log(c) \quad \text{Equação 3}$$

O expoente  $1/n$  é adimensional, tem valor menor do que um, e relaciona-se com a intensidade da adsorção. Em geral, em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de apenas uma monocamada.

### 2.8.3 Isoterma de BET

O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, na qual cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma BET é expressa pela Equação 4:

$$W = \frac{bKCe}{(Cs - Ce)\left[1 + (K - 1)\frac{Ce}{Cs}\right]} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$W$  e  $b$  têm o mesmo significado que a de Langmuir;

$K$  está relacionado com a saturação em todas as camadas;

$Ce$  é a concentração em equilíbrio;

$Cs$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

## 2.9 Capacitância

A capacitância é uma grandeza que determina a quantidade de energia que pode ser armazenada em um material sob determinado potencial elétrico quando este é atravessado por uma quantidade de corrente alternada numa dada frequência (VASCONCELOS, 2007). A constante dielétrica é diretamente proporcional a capacitância total do material e está associada às propriedades físicas entre estas o ponto de fusão, ebulição, solubilidade, densidade e o momento dipolo. A expressão da capacitância é mostrada na Equação 5:

$$C = q/v \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $q$  é a quantidade de carga, dada em coulomb e  $v$  é a diferença de potencial ou tensão, dada em volts (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 1995).

A determinação da pureza do biodiesel será obtida por capacitância, que é a grandeza que mede a capacidade que um capacitor tem de armazenar carga elétrica, fisicamente definida como o quociente constante entre a carga e o potencial adquirido pelo capacitor. A capacitância de uma determinada substância é diretamente proporcional à sua constante dielétrica de acordo com a Equação 6:

$$C = k.C_0 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:  $k$  é a constante dielétrica e  $C_0$  é capacitância no vácuo.

As normas referentes à constante dielétrica são a NBR-12133, ASTM D924, ASTM D150 e IEC 60250. A constante dielétrica é usada para determinar a habilidade de um isolador de armazenar energia elétrica (SHAYEGANI, 2005). Assim, a utilização de um material com a finalidade de isolamento, seria melhor ter a constante dielétrica mais baixa. Portanto a medida da capacitância e consequentemente a constante dielétrica são valores que permite avaliar e determinar a qualidade dos biodieseis em tempo real (VASCONCELOS, 2009).

## *Capítulo 3*

---

# *Objetivos*

### 3.1 Geral

Otimizar as condições do processo de purificação a seco de biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja empregando os adsorventes talco e bentonita.

### 3.2 Específicos

- Caracterizar os óleos vegetais de babaçu e soja (índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, massa específica, índice de saponificação e viscosidade) e os adsorventes talco e bentonita (estruturalmente, texturalmente e morfológicamente);
- Obter e purificar os biodieseis etílicos e metílicos por lavagem a seco, utilizando os adsorventes bentonita e talco;
- Avaliar o processo de purificação por medidas de capacitância / constante dielétrica, índice de acidez, teor de umidade e Cromatografia a Gás;
- Determinar a qualidade do biodiesel purificado de acordo com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

## *Capítulo 4*

---

# *Metodología*

Nesse capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes, métodos para análise do óleo, produção, purificação e análise do biodiesel nas condições otimizadas neste trabalho.

Os ensaios de bancada para obtenção e purificação do biodiesel foram realizados no Laboratório do Núcleo de Biodiesel, localizado no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campus do Bacanga (UFMA).

As caracterizações dos adsorventes foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (UFSCar/SP) (Isotermas de adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X) e no Núcleo de Biodiesel (UFMA) (Infravermelho)

#### **4.1 Equipamentos, materiais e vidrarias**

Nas reações de transesterificação e no processo de purificação, foram utilizados balões de vidro e agitador mecânico (IKA Labortechnik).

Na remoção do excesso de etanol, utilizou-se um banho-maria (Quimis), equipamento de destilação e bomba de vácuo e pressão (Quimis).

O biodiesel foi caracterizado utilizando os seguintes equipamentos: densímetro digital (Density Meter DMA, 4500); viscosímetro (Visco Bath HVD – 438); banho termostático (Visco Bath, HVD-438); capilar de rotina Cannon- Fenske nº 75, 150 e 300; estufa Quimis Q317b-32. pHmetro Hanna Instruments modelo HI2300; medidor de capacitância LCR 800 séries; agitador mecânico IKA Labortechnik modelo RW 20. n; balança analítica Ficulab L-séries, bomba de vácuo Quimis Modelo Q355 B2; papel de filtro em círculo (Phase Separador PS Silicone Treated Circles 90 mm); peneira Analítica (GRANUTEST) malha de 0,210 mm.

#### **4.2 Matérias-primas e reagentes**

Óleo de babaçu (OLEAMA), óleo de soja (Comércio local), bentonita (GEUPAR), talco (CROMOLINE QUÍMICA FINA), etanol (QUIMEX); metanol (QUIMEX); hidróxido de potássio (QUIMEX); ácido clorídrico (QUIMEX); ácido sulfúrico (QUIMEX); biftalato de potássio (CROMOLINE QUÍMICA FINA); fenolftaleína (REAGEN); hexano (QUIMEX); hidróxido de sódio (ISO FAR); éter

etílico (CROMOLINE); ácido acético (ISO FAR); clorofórmio (ISO FAR); iodeto de potássio (QUIMEX); tiosulfato de sódio (QUIMEX); solução de Wijs (QUIMEX); amido solúvel (VETEC).

#### **4.3 Caracterizações dos adsorventes**

Os adsorventes foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-x usando-se um equipamento da RIGAKU, modelo DMax/2500PC (Japão), com radiação do  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , num intervalo de  $2\theta$  entre  $15^\circ$  a  $75^\circ$  com um passo de  $0.0005^\circ/\text{s}$ .

A morfologia da amostra foi verificada por microscopia eletrônica de varredura em equipamento CARL ZEISS modelo FEG-SEM Supra 35-VP.

As análises texturais foram realizadas por adsorção de nitrogênio a 77 K, em equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2000. Para tanto, todas as amostras foram tratadas a  $100^\circ \text{ C}$  e submetidas a vácuo de  $6 \mu\text{mHg}$ .

As medidas na região do infravermelho foram realizadas com um equipamento da SHIMADZU modelo IR PRESTIGE/21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer entre  $400$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.4 Caracterizações físico-químicas do óleo de babaçu e do óleo de soja**

Determinou-se o índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, densidade, viscosidade do óleo de babaçu e do óleo de soja, para verificar se estavam em condições adequadas para a produção de biodiesel.

Os ensaios foram realizados de acordo com as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives (SMAOFD) (Tabela 3).

Tabela 3 – Ensaios e métodos para a caracterização do óleo de babaçu e do óleo de soja

ENSAIOS	MÉTODOS
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	SMAOFD 2.201
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	SMAOFD 2.202
Índice de peróxido (%)	SMAOFD 2.501
Índice de Iodo (%)	SMAOFD 2.505
Viscosidade Cinemática a 40 °C	ASTM D 445
Massa específica 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D 4052

#### 4.5 Produção de biodiesel

A produção do biodiesel foi realizada em etapas: preparo das matérias primas e do catalisador; reação de transesterificação e purificação do biodiesel com água e com bentonita e/ou talco de acordo com a Figura 7.

O óleo de babaçu e o óleo de soja foram secos a 110 °C durante 4 h. Misturou-se o catalisador (KOH) com o álcool, sob agitação magnética, até a solubilização total; e em seguida adicionado ao óleo que foi transesterificado à temperatura ambiente, com agitação mecânica num balão.

Preparou-se o biodiesel utilizando as condições reacionais otimizadas por Brandão (2005), no Laboratório do Núcleo de Biodiesel da UFMA: Biodiesel Metílico de Babaçu: 100 g óleo de babaçu refinado; 2 g de Hidróxido de Potássio; 27 mL de metanol, 60 minutos de agitação a temperatura ambiente. Biodiesel Etílico de Babaçu: 100 g de óleo de babaçu refinado; 2 g de Hidróxido de Potássio; 80 mL de etanol; 60 minutos de agitação a temperatura ambiente. Biodiesel Metílico de Soja: 100 g óleo de soja refinado; 1,5 g de Hidróxido de Potássio; 40 mL de metanol; 90 minutos de agitação a temperatura ambiente. Biodiesel Etílico de Soja: 100 g de óleo de soja refinado; 2 g de Hidróxido de Potássio; 80 mL de etanol; 60 minutos de agitação a temperatura ambiente.

Ao término da reação de transesterificação, o biodiesel obtido com álcool etílico, passou por um processo de destilação, pois estava com excesso de álcool. A mistura éster/glicerina foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso por 12 h, em seguida foram separadas as fases.

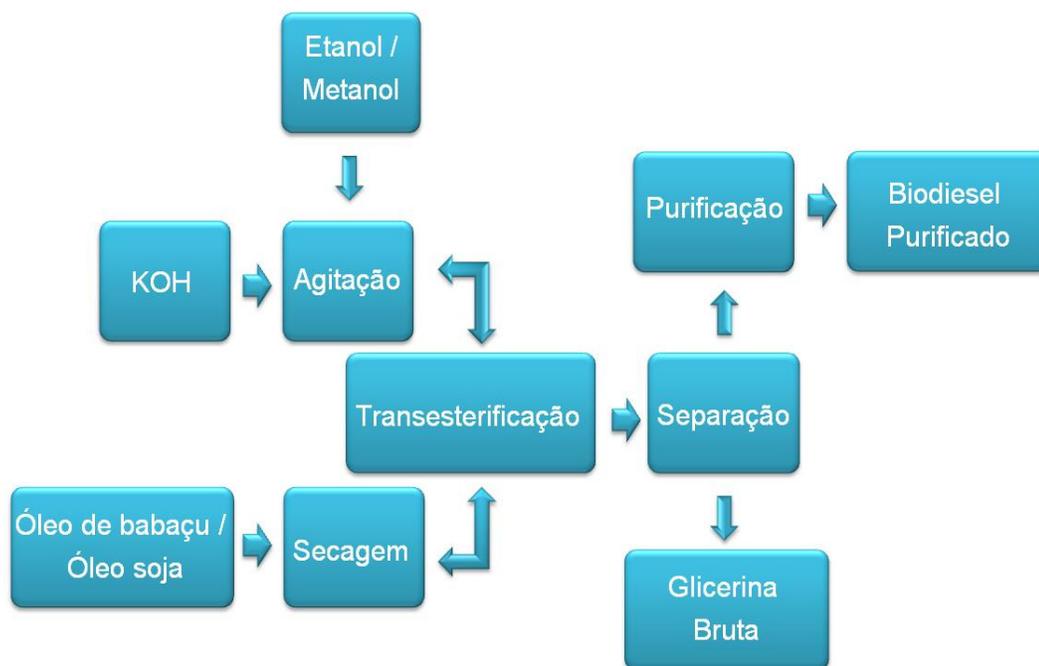


Figura 7 – Esquema do processo utilizado para a produção e purificação do biodiesel

#### 4.6 Purificação do biodiesel

Durante o processo de purificação do biodiesel adicionou-se os adsorventes talco e/ou bentonita, em diferentes concentrações (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; e/ou 4,0%) por 50 g do biodiesel (BMB, BEB, BMSo e/ou BESo) para a remoção das impurezas, em temperatura ambiente e o tempo de 120 min.

Utilizando a concentração do adsorvente talco de 4,0 % para o BMB, BEB, BMSo e o BESo, e para a bentonita adicionou-se 4,0 % no BMB, BEB e BESo e 3,0% no BMSo, a variação do tempo de adsorção utilizados foi 20, 30, 60, 90 e 120 min. Após cada purificação retirou-se o adsorvente por filtração e após realizou-se as caracterizações das amostras purificadas.

O método desenvolvido para a purificação do biodiesel utilizando o talco e a bentonita foi comparado com o processo de purificação utilizando o método convencional (uma lavagem com solução de HCl 0,01% e quatro com água destilada), através do controle de qualidade determinando o teor ésteres por cromatografia a gás, índice de acidez, umidade e constante dielétrica.

## 4.7 Medidas de capacitância

As medidas de capacitâncias foram realizadas após as purificações das amostras variando o teor dos adsorventes (talco e/ou bentonita) e tempo de contato. Antes de cada análise, seguiu-se o seguinte procedimento, estabilizou-se o medidor de capacitância fazendo a leitura em circuito aberto e em seguida em circuito fechado e, antes de cada leitura feita com as amostras mediu-se o  $C_0$ . Utilizou-se um capacitor cilíndrico para fazer as medidas de capacitância durante a experiência. Comparou-se os diversos resultados do biodiesel purificado com o talco e a bentonita, com o biodiesel lavado com água e em seguida com o biodiesel bruto etílico/metílico de babaçu e soja, em cada caso, o valor da capacitância teve um valor de acordo com a variação do teor do adsorvente utilizado e do tempo de contato. As análises foram feitas em triplicatas e no mesmo dia para que obtivesse um resultado confiável, já que a temperatura influencia no sensor capacitivo.

Para evitar interferências no sensor capacitivo os dados foram coletados com a temperatura de  $27,0 \pm 0,1$  °C.

## 4.8 Caracterizações do biodiesel

### 4.8.1 Índice de acidez do biodiesel purificado

O índice de acidez do biodiesel foi realizado pelo método de análise físico-química de óleos e gorduras proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985).

O índice de acidez (I.A.) determina o estado de conservação dos óleos e gorduras definido como o número de massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres na amostra.

Pesou-se 2,0 g da amostra em um erlemeyer, adicionou-se 25,0 mL de solução de éter-álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,01 mol/L. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução de KOH 0,01 mol/L até atingir a coloração rósea. O cálculo baseia-se na Equação 7:

$$I.A. = (56,1 \times V \times M \times f)/m \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$I.A.$  = é o índice de acidez;

$V$  = é o volume, em mL, da solução de KOH;

$M$  = é a molaridade da solução de KOH;

$f$  = é o fator de correção da solução de KOH,  $f = 0,95$ ;

$m$  = é a massa, em g, da amostra.

#### 4.8.2 Teor de umidade do biodiesel purificado

Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deve ser monitorado durante o processo de armazenamento. Esse teor é limitado a 500 mg/kg de acordo com EN ISO 12937 e a norma ASTM D 6304, essas normas estabelecem o uso de centrifugação ou titulação com Karl-Fischer para a determinação do teor de água biodiesel (ANP, 2008).

#### 4.9 Análises cromatográficas do biodiesel purificado

Utilizou-se um cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu GC-2010, com um detector de ionização em chama (CG-DIC), para quantificação, do teor de ésteres na reação de transesterificação, das amostras de biodiesel purificados com os adsorventes (talco e/ou bentonita) e pelo método convencional (água acidificada), equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida Shimadzu (5% fenil e 95% PDMS) com dimensões de 30 m x 0,32 mm d.i. e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0  $\mu\text{L}$  de volume de amostra injetada; hélio com 99,95% de pureza, como gás de arraste; 2,58 mL/min de fluxo da coluna; 250  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura no detector; 250  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 120  $^{\circ}\text{C}$  por 2 min, de 120 a 180  $^{\circ}\text{C}$  com 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 180  $^{\circ}\text{C}$  por 3 min, de 180 a 230  $^{\circ}\text{C}$  com 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 230  $^{\circ}\text{C}$  por 2 min. Os testes foram realizados de acordo com o método EN 14103.

## *Capítulo 5*

---

# *Resultados e Discussões*

### 5.1 Análises físico-químicas dos óleos de babaçu e soja

O óleo de babaçu e o óleo de soja foram analisados seguindo as normas ASTM e SMAOFD.

Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais, estudos revelaram que elevados índices de acidez e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI, 2001). O índice de acidez dos óleos foi avaliado visto que os ácidos graxos formam, em meio alcalino, sais de ácidos graxos (sabão) responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, diminuindo assim o seu rendimento em massa (MORETTO, 1998).

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises físico-químicas dos óleos de babaçu e soja.

Tabela 4 – Principais características físico-químicas dos óleos de babaçu e de soja

ENSAIOS	ÓLEO DE BABAÇU	ÓLEO DE SOJA
Índice de Acidez (mg KOH / g óleo)*	0,3	0,22
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)*	29,18	39,14
Massa específica a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )*	921,3	920,0
Índice de peróxido (meq / kg)*	8,456	8,00
Índice de saponificação (mg KOH/g)**	249,98	194,89
Índice de iodo (Wijis) (g/100g)**	17,22	122,17

\* SMAOFD – Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives

\*\* ASTM - American Society for Testing and Materials

Conforme os resultados apresentados o índice de acidez, o índice de saponificação e o índice de iodo estão abaixo dos limites considerados aceitáveis para produção de biodiesel, 0,3 mg KOH/g óleo, 245 – 256 mg KOH/g para o óleo de babaçu e 189 – 195 mg KOH/g para o óleo de soja, 10 – 18 para o óleo de babaçu e 120 – 143 para o óleo de soja, respectivamente (CANAKCI, 2001).

Os óleos de babaçu e soja apresentaram índice de peróxido de 8,456 e 8,00% respectivamente. Esta determinação é útil para a verificação do estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo MALACRIDA (2003) os óleos vegetais não devem ultrapassar o valor de 10 meq de O<sub>2</sub>/1000g de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa. Portanto, o óleo de babaçu e o óleo de soja utilizados estão dentro do limite previsto.

Segundo MORETTO (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Os resultados apresentados mostram que o óleo de babaçu e o de soja apresentaram uma viscosidade de 29,18 e 39,14 mm<sup>2</sup>/s, a 40 °C.

## 5.2 Caracterizações físicas dos adsorventes

### 5.2.1 Isotermas de adsorção de nitrogênio

Para Gregg & Sing (1982), a área específica dos aluminossilicatos, é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N<sub>2</sub> líquido. Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado.

A Tabela 5 ilustra as características das amostras de talco e bentonita. Os dados revelam que a área superficial e o volume dos poros da bentonita apresentam valores bem superiores em comparação com o talco, classificando-o como microporo ( $\phi < 20 \text{ \AA}$ ) e a bentonita como mesoporo ( $20 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$ ).

Tabela 5 – Valores de área superficial (BET) e volume e diâmetro de poros (BJH)

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>TALCO</b>	<b>BENTONITA</b>
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	8,610 ± 0,02	76,685 ± 1,18
Volume de poros (cc/g)	0,029	0,121
Diâmetro de poros médio (nm)	13,487	4,482

A baixa área superficial do Talco, segundo Secoo (2009), é devido a presença mais marcante de minerais lamelares como a pirofilita e a muscovita que provocam a diminuição da área superficial específica, devido as suas composições mineralógicas.

De acordo com AGUIAR, NOVAES & GUARINO (2002), a estrutura das bentonitas é lamelar e normalmente apresenta empilhamento ao longo do eixo normal ao plano das lamelas. Nos espaços que separam as lamelas umas das

outras existem cátions trocáveis hidratados, cuja presença é necessária para o balanceamento elétrico global da estrutura, uma vez que as lamelas apresentam carga negativa. Os espaços existentes entre as lamelas individuais não estão todos preenchidos pelos cátions e suas águas de hidratação, de modo que existe uma porosidade que pode ser explorada.

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O adsorvente talco foi analisado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de verificar suas características morfológicas. O MEV identifica em escala bem fina as características da superfície, forma e tamanho das partículas.

A Figura 8 apresenta as micrografias do talco utilizado na purificação do biodiesel. A estrutura do talco é composta por aglomerados de grãos porosos de cerca de 1  $\mu\text{m}$ ., sua estrutura é do tipo lamelar, possui um alto grau de cristalinidade, elevada macroporosidade entre os cristalitos, característica essencial, uma vez que viabiliza uma rápida adsorção e possui uma característica amorfa.

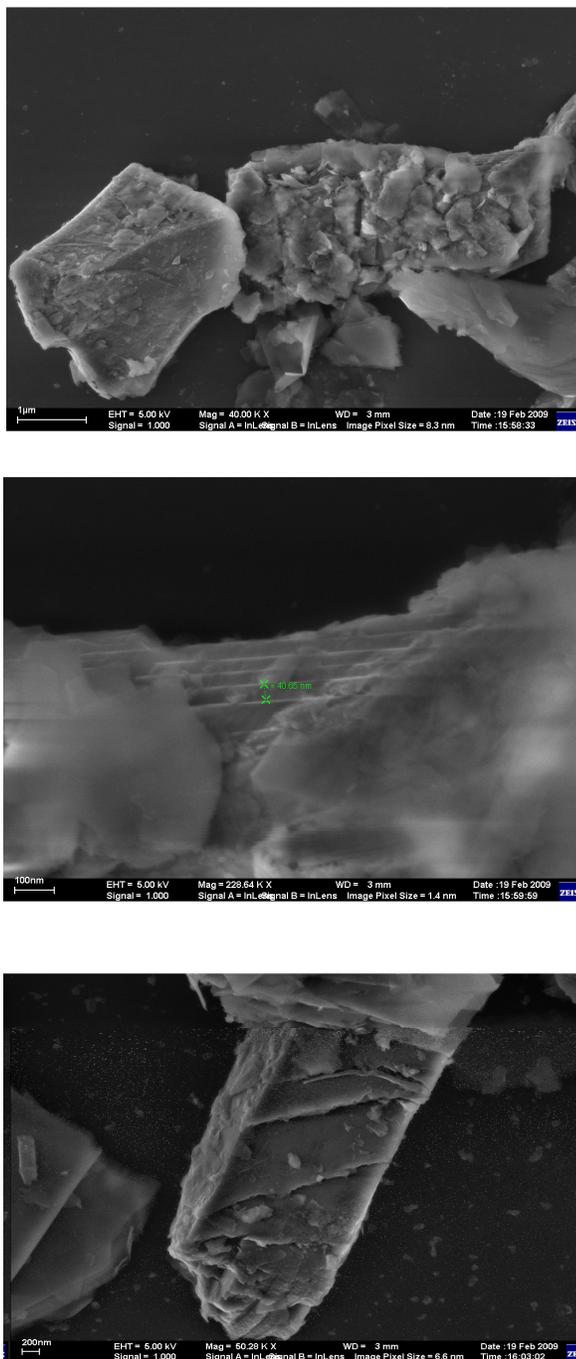


Figura 8 – Micrografias obtidas por MEV do talco

Segundo Lima (2009), a pirofilita é um mineral como o talco, que tem sua cela unitária constituída por três camadas sobrepostas, tal que duas camadas de siloxana são intercaladas com uma camada de gibbsita unidas através de ligações covalentes. Estas três camadas juntas constituem uma lamela que se une a outras

lamelas semelhantes através das suas faces por fracas ligações do tipo van der Waals.

Essas características morfológicas estão de acordo com os resultados de difração raios-x, que evidenciaram a existência de fases cristalinas múltiplas.

### 5.2.3 Difração de raios X (DRX)

A caracterização das fases cristalinas dos adsorventes talco e bentonita foram realizadas através da técnica de Difração de Raio X (DRX), com o auxílio de arquivo de difração (PDF) e o banco de dados (JCPDS – Centro Internacional para dados de Difração).

De acordo com a Figura 9, podemos observar que o adsorvente adquirido como talco é composto, principalmente, pelas fases cristalinas pirofilita  $[Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2]$ , monoclinico (ficha padrão JCPDS 46-1308) e muscovita  $[(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{10}(OH)_2]$ , hexagonal (ficha padrão JCPDS 07-0042). Também foi observada a presença da fase quartzo ( $SiO_2$ ) (ficha padrão JCPDS 46-1045). Por definição o talco é a esteatita (filossilicato), como composição química  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , logo cristais deste mineral não devem conter Alumínio (CAMPOS, 2001).

Não foi observada a presença da fase cristalina talco, mesmo assim será utilizada essa nomenclatura a fim de evitar confusões entre o nome comercial e a estrutura cristalina do adsorvente sólido adquirido da CROMOLINE QUÍMICA FINA.

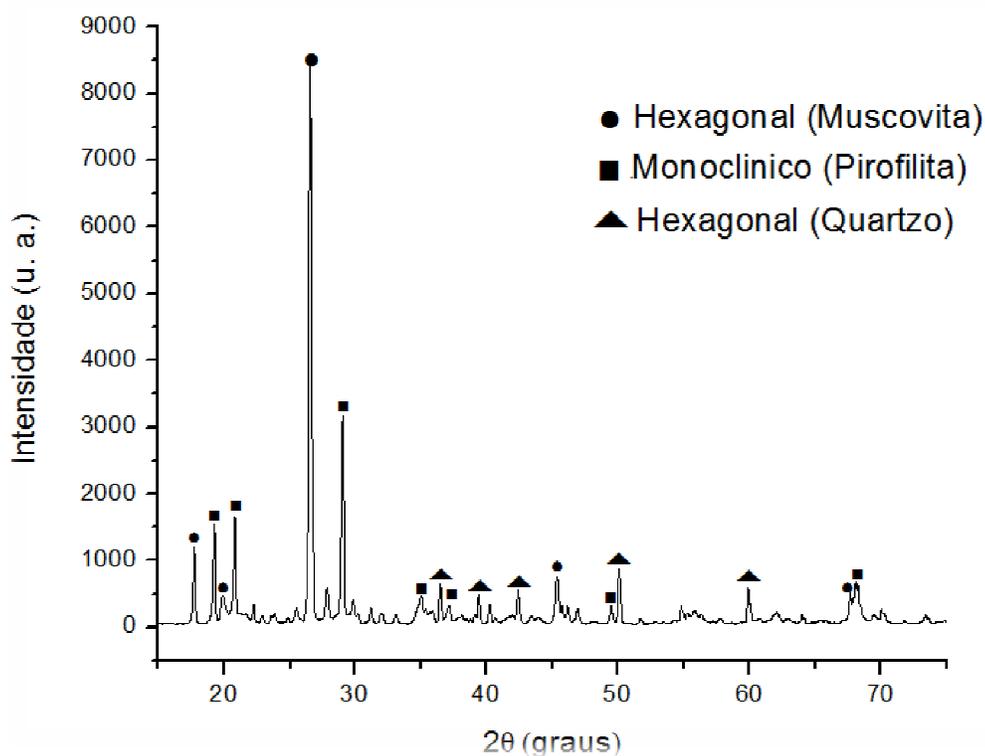


Figura 9 – Difratograma de raios X (DRX) do talco

A Figura 10 ilustra o difratograma de raios X da bentonita. Nesse difratograma podem ser observadas duas fases cristalinas comuns nesse tipo de argila: Montmorilonita  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ficha padrão JCPDS 13-0135) e Nontronita  $(\text{CaO}_{0.5},\text{Na})_{0.3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ficha padrão JCPDS 29-1497). Existe outra fase cristalina, com sinais de difração em 22, 28 e 50 graus, não identificada.

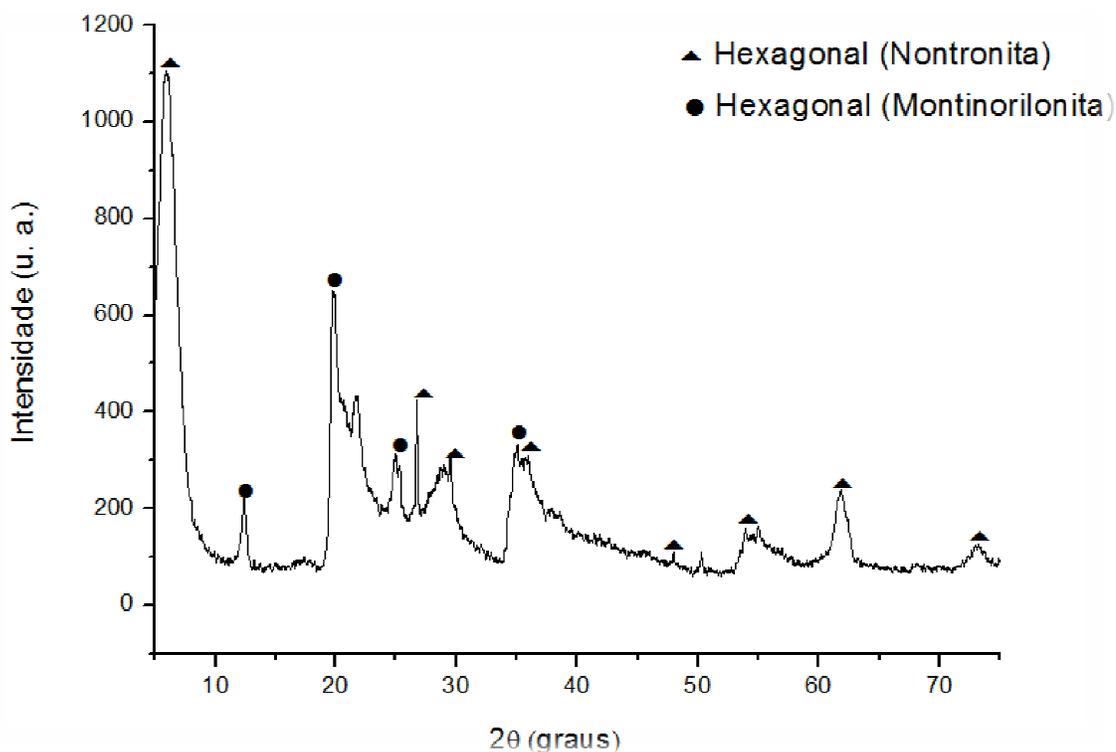


Figura 10 – Difratograma de raios X (DRX) da bentonita.

#### 5.2.4 Infravermelho (IV)

Na Figura 11 estão expostos os espectros de IV para os adsorventes talcos e bentonita e na Tabela 6 estão expostas as principais freqüências vibracionais encontradas na região do infravermelho para os adsorventes.

Os espectros de infravermelho dos adsorventes mostram regiões de absorção que apresentam bandas que caracterizam a deformação axial de O-H na região entre  $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  para os adsorventes. Em ambos os sólidos, as bandas na região entre  $1060 - 1030 \text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial Si - O - SiAs bandas na região entre  $700 - 680 \text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação axial Mg - O, estão presentes no talco e na bentonita. As bandas nas regiões entre  $540-480 \text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial O -Si -O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007; TOLSTOY, CHERNYSHOVA & SKRYSHEVSKY, 2003; DAVYDOV, 2003).

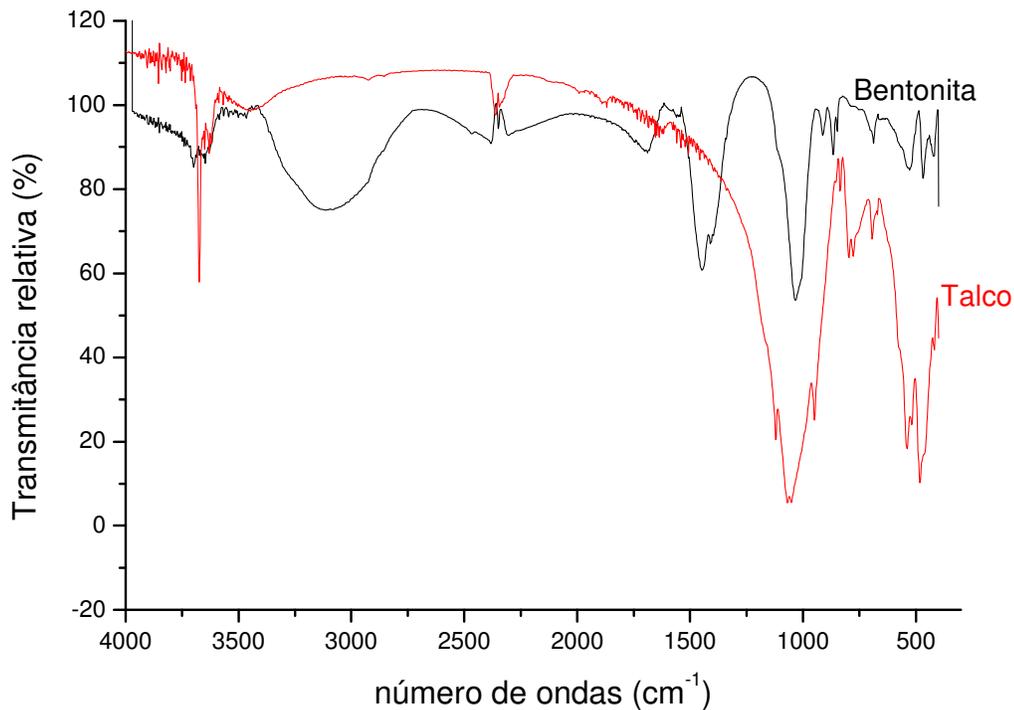


Figura 11 – Espectro na região do Infravermelho da bentonita e talco

Tabela 6 – Principais vibrações dos adsorventes

<b>BENTONITA</b>		<b>TALCO</b>	
<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
3105,39	Deformação axial O-H (H <sub>2</sub> O)	3674,39	Deformação axial O-H (H <sub>2</sub> O)
1033, 84	Deformação axial (Si-O-Si)	1055,20	Deformação axial (Si-O-Si)
686,66	Deformação axial de Mg- O	694,37	Deformação axial de Mg-O
526,57	Deformação axial (O-Si-O)	540,07	Deformação axial (O-Si-O)
468,70		480,20	

### 5.3 Purificação das amostras de biodiesel

#### 5.3.1 Monitoramento do biodiesel purificado por índice de acidez

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, pois a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. Os ácidos graxos em meio básico, formam os sais (sabões) que tornam-se responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, dificultando a separação do biodiesel da glicerina, reduzindo assim o rendimento da reação.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados dos índices de acidez das amostras de biodiesel purificadas e não purificada.

Tabela 7 – Índice de acidez do BMB, BMSo, BEB e BESo com talco e bentonita no tempo de contato de 120 min

TEOR DE ADSORVENTE (%)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB	BMSo	BEB	BESo	BMB	BMSo	BEB	BESo
0,5	0,20	0,11	0,26	0,25	0,23	0,16	0,25	0,23
1,0	0,23	0,11	0,24	0,28	0,23	0,12	0,23	0,25
2,0	0,27	0,11	0,25	0,28	0,23	0,12	0,21	0,25
3,0	0,27	0,11	0,22	0,27	0,19	0,12	0,19	0,24
4,0	0,21	0,11	0,21	0,26	0,23	0,15	0,20	0,22
*BA	0,17	0,17	0,19	0,18	0,17	0,17	0,19	0,18
**BB	0,29	0,29	0,32	0,23	0,29	0,29	0,32	0,23

\*BA: Biodiesel Lavado com água e \*\*BB: Biodiesel Bruto

Tabela 8 – Índice de acidez do BMB, BMSo, BEB e BESo com teor de talco e bentonita

TEMPO DE CONTATO (min)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB (4%)	BMSo (4%)	BEB (4%)	BESo (4%)	BMB (4%)	BMSo (3%)	BEB (4%)	BESo (4%)
20	0,22	0,11	0,21	0,23	0,16	0,11	0,18	0,22
30	0,23	0,11	0,19	0,25	0,17	0,11	0,16	0,24
60	0,23	0,11	0,19	0,24	0,17	0,14	0,16	0,24
90	0,23	0,12	0,17	0,22	0,15	0,11	0,15	0,25
120	0,23	0,11	0,17	0,21	0,17	0,11	0,13	0,25
*BA	0,17	0,17	0,19	0,18	0,17	0,17	0,19	0,18
**BB	0,29	0,29	0,32	0,23	0,29	0,29	0,32	0,23

\*BA: Biodiesel Lavado com água e \*\*BB: Biodiesel Bruto

Nota-se que com relação ao biodiesel bruto (BMB, BEB, BMSo e BESo), o índice de acidez das amostras manteve-se abaixo após a purificação em algumas amostras. Os valores dos índices de acidez mais baixos são apresentados para o BMSo quando utilizou-se o talco e bentonita.

De acordo com as Tabelas 7 e 8 percebe-se que em algumas amostras a acidez se manteve superior ao biodiesel bruto, tal fato pode ser explicado, pois tanto a lavagem ácida como os adsorventes possuem um pH mais baixo, conferindo uma pequena adição de acidez ao biodiesel (FACCINI, 2008).

Entretanto os resultados dos índices de acidez nas amostras de biodiesel purificados mostraram-se dentro das especificações estabelecidas pela resolução ANP nº 7/2008 que permite uma acidez de no máximo 0,3 mg KOH/g, que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

### 5.3.2 Monitoramento do biodiesel purificado por teor de umidade

O conteúdo de água no biodiesel é um fator importante no controle de qualidade, pois ela promove a hidrólise do biodiesel produzindo ácidos graxos livres, além de está associada à proliferação de microorganismos e corrosão dos tanques de armazenagem com deposição de sedimentos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 – Teor de umidade do BMB, BMSo, BEB e BESo com talco e bentonita no tempo de contato de 120 min

TEOR DE ADSORVENTE (%)	TEOR DE UMIDADE (ppm)							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB	BMSo	BEB	BESo	BMB	BMSo	BEB	BESo
0,5	216,22	121,38	248,23	148,25	190,00	119,29	197,85	125,48
1,0	204,89	121,02	223,96	149,15	202,65	121,03	187,25	151,49
2,0	214,97	113,41	202,15	149,29	205,76	116,24	189,65	148,26
3,0	185,94	119,40	199,84	151,23	184,85	119,90	173,98	152,36
4,0	218,52	120,21	237,02	147,98	203,40	101,11	179,67	149,78
*BA	270,11	135,79	268,13	203,97	270,11	135,79	268,13	163,97

\*BA: Biodiesel Lavado com água

Tabela 10 – Teor de umidade do BMB, BMSo, BEB e BESo com teor de talco e bentonita

TEMPO DE CONTATO (min)	TEOR DE UMIDADE (ppm)							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB (4%)	BMSo (4%)	BEB (4%)	BESo (4%)	BMB (4%)	BMSo (3%)	BEB (4%)	BESo (4%)
20	232,30	113,47	203,58	184,52	221,96	119,60	236,98	148,52
30	251,82	110,91	219,54	192,19	211,72	119,60	237,28	147,44
60	238,68	119,52	217,36	194,30	219,89	125,45	234,07	154,62
90	247,04	114,81	213,28	189,32	215,03	120,92	236,08	158,78
120	232,55	113,94	217,96	190,47	213,86	116,76	237,14	143,14
*BA	270,11	135,79	268,13	203,97	270,11	135,79	268,13	163,97

\*BA: Biodiesel Lavado com água

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10 o teor de umidade nas amostras de biodiesel de babaçu e soja purificados com talco e a bentonita mostraram-se eficientes. A origem da umidade no biodiesel é proveniente dos reagentes utilizados antes da reação, principalmente o catalisador e o álcool que são bastante higroscópicos e também devido ao excesso de álcool utilizado que permanece no produto ao final da reação. Além disso, a glicerina livre, também

presente no produto, faz com que o biodiesel se torne ainda mais higroscópico (FACCINI, 2008).

Como se pode observar o método de purificação por via úmida apresenta valores superiores das demais amostras provavelmente pelo fato de ter sido utilizado um excesso de água durante o processo de purificação para a solubilização da glicerina e do álcool residual. Esse excesso de água se faz necessário devido à presença de mono, di e triglicerídeos, onde, se fosse utilizada uma menor quantidade de água, acarretaria na formação de emulsão, dificultando posteriormente a separação dos ácidos graxos livres bem como dos ésteres formados (MAHAJAN, KONAR & BOOCOOCK, 2007).

Apesar de algumas variações do teor de umidade, os resultados estão de acordo com as especificações estabelecidas pela resolução ANP nº 7/2008, que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

### 5.3.3 Monitoramento do biodiesel purificado por constante dielétrica variando a concentração dos adsorventes

Os principais aspectos da qualidade do biodiesel estão diretamente relacionados às concentrações de alguns contaminantes como glicerina, água, álcool e ácidos graxos livres. Estes compostos por apresentarem alta polaridade, suas concentrações podem ser determinadas por medidas de capacitância, correlacionadas as constantes dielétricas.

As constantes dielétricas foram obtidas pela razão entre as capacitâncias  $C$  e  $C_0$  onde a capacitância é diretamente proporcional à constante dielétrica, sendo, portanto, valores que permitem avaliar e determinar a qualidade do biodiesel, estes valores são apresentados na Tabela 11 em relação ao teor de adsorvente utilizado no processo de purificação das amostras.

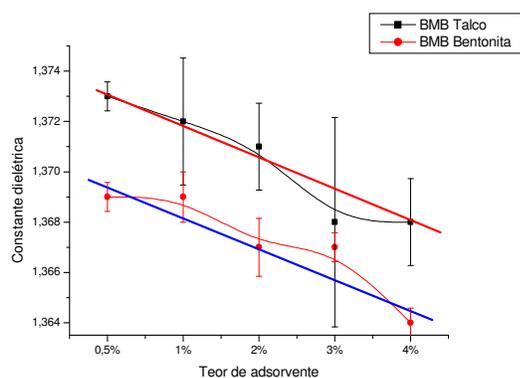
Tabela 11 – Valores da constante dielétrica com tempo de contato de 120 min no BMB, BMSo, BEB e BESo

TEOR DE ADSORVENTE (%)	CONSTANTE DIELÉTRICA							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB	BMSo	BEB	BESo	BMB	BMSo	BEB	BESo
0,5	1,373	1,340	1,359	1,326	1,369	1,343	1,345	1,290
1,0	1,372	1,344	1,354	1,326	1,369	1,342	1,343	1,289
2,0	1,371	1,344	1,352	1,322	1,368	1,342	1,343	1,288
3,0	1,368	1, 343	1,320	1,302	1,367	1,341	1,330	1,287
4,0	1,368	1, 338	1,307	1,279	1,364	1,348	1,326	1,285
*BA	1,375	1,345	1,359	1,335	1,375	1,345	1,359	1,335
**BB	1,398	1,393	1,364	1,343	1,398	1,393	1,364	1,343

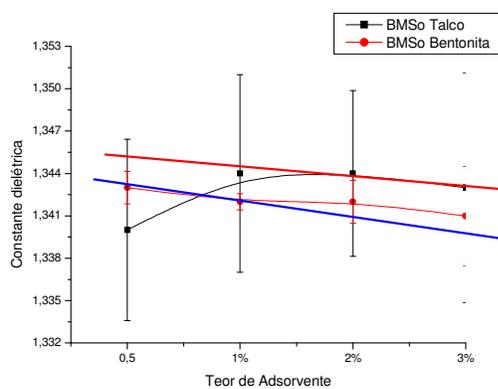
\*BA: Biodiesel Lavado com água e \*\*BB: Biodiesel Bruto

Observa-se nas Figuras 12 (a-d) que a constante dielétrica diminui na percentagem de 4,0% de talco e bentonita para o BMB, BMSo, BEB e BESo, sendo que quando utilizou-se a bentonita no BMSo o melhor resultado foi na percentagem de 3% de adsorvente em relação ao biodiesel lavado com água e biodiesel bruto que apresentaram constante dielétrica de 1,375 e 1,398 (BMB), 1,345 e 1,393 (BMSo), 1,359 e 1,364 (BEB) e 1,335 e 1,343 (BESo) respectivamente, identificando assim a ausência de alguns compostos polares que contaminam o biodiesel.

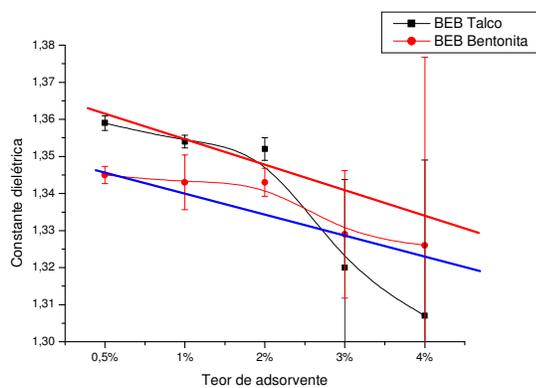
A Figura 12 apresenta os gráficos que mostram a incerteza das medidas e por isso em cada ponto possui a barra de erros referentes à variação da constante dielétrica em função do teor de adsorvente. Apesar de apresentar certa variação a mesma não é significativa, pois se encontra dentro do limite do erro da medida. Um dos principais motivos desta variação é devido à sensibilidade do equipamento e pode-se afirmar que a constante dielétrica é diretamente proporcional a concentração do adsorvente.



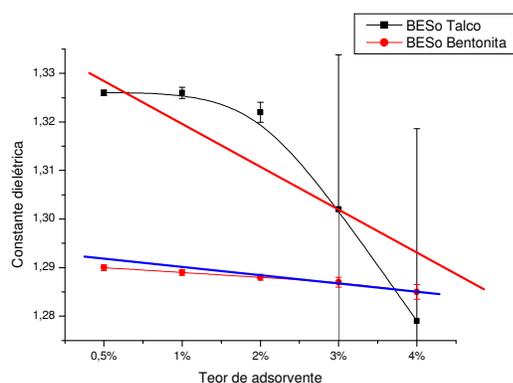
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 12 – Variação da constante dielétrica do BMB (a), BMSo (b), BEB (c) e BESo (d) em função do teor de talco e bentonita

#### 5.3.4 Monitoramento do biodiesel purificado por constante dielétrica variando o tempo de contato do adsorvente

A Tabela 12 apresenta os valores das constantes dielétricas para as amostras de biodiesel purificadas com talco e bentonita, em relação ao tempo de contato dos adsorventes durante o processo de purificação.

Tabela 12 – Valores da constante dielétrica com teor de adsorvente no BMB, BMSo, BEB e BESo

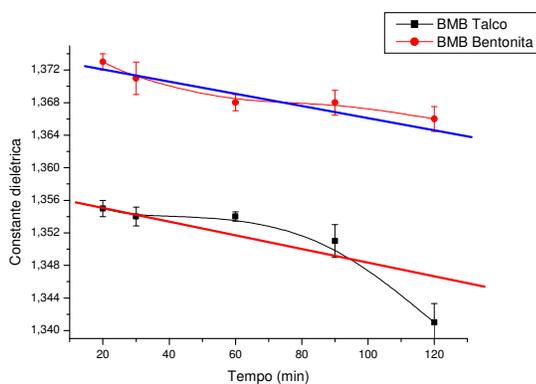
TEMPO DE CONTATO (min)	CONSTANTE DIELÉTRICA							
	TALCO				BENTONITA			
	BMB (4%)	BMSo (4%)	BEB (4%)	BESo (4%)	BMB (4%)	BMSo (3%)	BEB (4%)	BESo (4%)
20	1,373	1,339	1,343	1,330	1,355	1,331	1,323	1,301
30	1,371	1,335	1,343	1,321	1,354	1,331	1,323	1,296
60	1,368	1,332	1,341	1,316	1,354	1,330	1,321	1,290
90	1,367	1,331	1,340	1,313	1,351	1,328	1,321	1,289
120	1,365	1,324	1,320	1,311	1,341	1,328	1,320	1,264
*BA	1,375	1,345	1,359	1,335	1,375	1,345	1,359	1,335
**BB	1,398	1,393	1,364	1,343	1,398	1,393	1,364	1,343

\*BA: Biodiesel Lavado com água e \*\*BB: Biodiesel Bruto

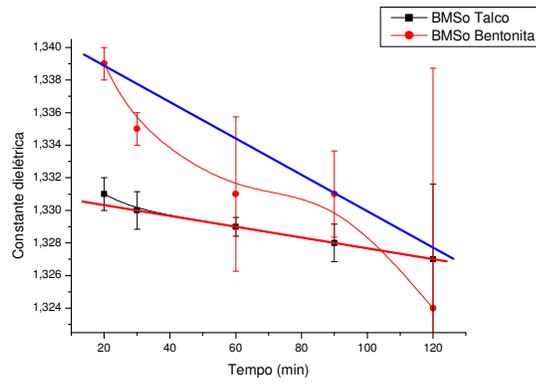
Observou-se nas Figuras 13(a-d) que o tempo de 20 min foi suficiente para adsorção da maioria dos compostos polares contidos no biodiesel, sendo que o melhor tempo de adsorção foi o tempo de 120 min, usando como referência o biodiesel lavado com água e comparando com o biodiesel bruto, que tiveram constante dielétrica de 1,375 e 1,398 (BMB), 1,345 e 1,393 (BMSo), 1,359 e 1,364 (BEB) e 1,335 e 1,345 (BESo) respectivamente, identificando assim, uma maior adsorção dos compostos polares que contaminam o biodiesel.

Quanto maior o caráter polar da substância maior será sua capacitância e, conseqüentemente, maior será sua constante dielétrica, portanto, quanto menor o teor de contaminantes polares, mais purificado estará o biodiesel e menor será o valor de sua capacitância, logo de acordo com os resultados apresentados pode-se afirmar que as amostras estão livres de contaminantes.

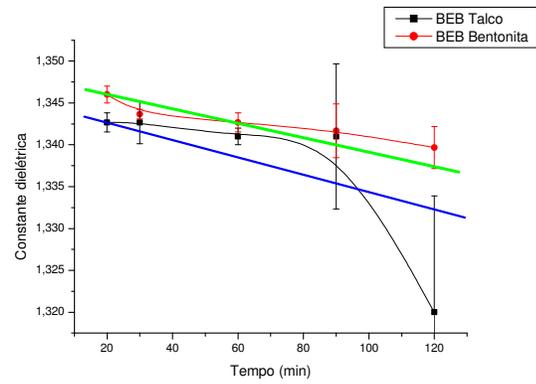
A Figura 13 apresenta os gráficos que mostram a barra de erros referentes à variação da constante dielétrica em função do tempo de adsorção devido à incerteza das medidas. A variação das medidas é devido à sensibilidade do equipamento, entretanto, essa variação não é significativa, pois se encontra dentro do limite do erro da medida. Através do resultados pode se afirmar que a constante dielétrica é diretamente proporcional ao tempo de adsorção.



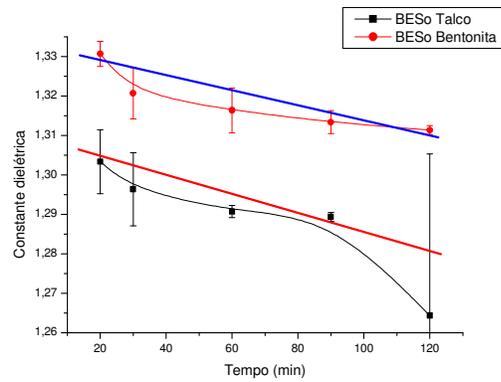
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13 – Variação da constante dielétrica do BMB (a), BMSo (b), BEB (c) e BESo (d) em função do tempo de adsorção com talco e bentonita.

#### 5.4 Análises Cromatográficas

A Tabela 13 apresenta o teor de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos do óleo de babaçu e do óleo de soja obtidos por cromatografia a gás.

Tabela 13 – Teor de ésteres metílicos e etílicos de babaçu e soja

<b>AMOSTRAS</b>	<b>TALCO</b>	<b>BENTONITA</b>
BMB	94,4%	95%
BMSO	95,1%	91,6%
BEB	96,9%	93%
BESO	98,8%	100%

De acordo com as normas europeias o teor de ésteres para o biodiesel é de 96,5%, nota-se que algumas amostras não obtiveram esse resultado, mais estão no limite, pois apresentaram teores superiores a 90%.

As amostras analisadas que foram purificadas com os adsorventes obtiveram teor de ésteres superiores a 90%, o que indica a menor quantidade de contaminantes presentes no biodiesel. As amostras purificadas pelo método tradicional, também obtiveram os teores de ésteres superiores a 90% (BMSO – 95,4%, BEB – 92,5% e BESO – 95%), com exceção do BMB que obteve 80,1%, sendo que a purificação não interfere no teor de ésteres, pois é o produto da reação de transesterificação, e este já está formado, podendo apenas ser modificado com o tempo, pelas reações de oxidação e polimerização.

## *Capítulo 6*

---

# *Conclusão*

De acordo com a análise dos resultados apresentados e discutidos permite que se conclua que:

- Conforme os resultados das análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja, os óleos estão dentro das especificações, podendo assim, serem empregados na reação de alcoólise para produção do biodiesel.

- O biodiesel metílico e o etílico das oleaginosas soja e babaçu, foram obtidos com êxito.

- Os adsorventes foram caracterizados de acordo com sua estrutura, textura e morfologia, sendo que a bentonita apresentou maior área superficial e volume de poros em relação ao talco. De acordo com a microscopia eletrônica de varredura o talco apresenta um alto grau de cristalinidade, estrutura lamelar, elevada macroporosidade, o resultado foi confirmado pela difração de raios-X onde o composto apresenta várias formas cristalinas e a bentonita apresenta duas fases cristalinas.

- As amostras de biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja foram purificadas por lavagem a seco utilizando os adsorventes talco e bentonita.

- As análises do índice de acidez e do teor de umidade do biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja purificados apresentaram resultados dentro do limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

- O processo de purificação de lavagem a seco do biodiesel utilizando o talco e a bentonita como adsorventes comparados com o método de purificação com água acidificada, foram eficientes na purificação do biodiesel, visto que, na maioria dos contaminantes presentes apresentam alta polaridade e a concentração desses compostos é diretamente proporcional ao valor da constante dielétrica removendo-os após a reação de transesterificação.

- As amostras que foram analisadas pela cromatografia gasosa, produziram conversão de óleo em ésteres superior a 90 %.

Como pode ser observado através dos resultados o processo de purificação desenvolvido por lavagem a seco utilizando o talco e a bentonita, comparado com o método de purificação com água, o uso da constante dielétrica, índice de acidez e teor de umidade para medir a qualidade do biodiesel é viável e

## CONCLUSÃO

---

permite avaliar a qualidade do biodiesel em tempo real, apresentando uma boa precisão para finalidade a que se propõe.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar testes utilizando a purificação a seco com outras oleaginosas;
2. Testar outros adsorventes sintéticos e/ou naturais;
3. Utilizar outros teores de adsorventes e tempos de adsorção;
4. Testar a reutilização do adsorvente utilizado;
5. Avaliar o processo através de cromatografia gasosa, usando como resposta o teor de glicerina livre, além de ensaios de absorção atômica medindo o teor de íons  $K^+$  presentes no biodiesel após o processo de purificação por adsorção.

# *Referências*

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.; **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002

AMORIM, J. A. **Caracterização de uma coluna de sílica gel para desumidificação de ar**. João Pessoa: UFPB, 2007. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 07, de 07 de julho de 2008. Regulamento Técnico, nº 1/2008. Brasília: **Diário Oficial da União**, 2008.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria ANP 255. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/conheca/audiencias\\_publicas.asp](http://www.anp.gov.br/conheca/audiencias_publicas.asp)> Acessado em agosto de 2009.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção de biodiesel – B100 por produtor – 2005-2010. Disponível em: [www.anp.gov.br/?dw=8739](http://www.anp.gov.br/?dw=8739). Acessado em: setembro de 2009.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 54, de 26 de setembro de 2008**. Disponível em: <[www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)> Acesso em: nov. 2008.

ARROYO, P. A. Troca multicomponedínâmica em sistema zeolíticos. **Revista Tecnológica**, ed. especial, p. 31-38, 2000.

BELSOY. **The power of soy**. Disponível em: <<http://www.belsoy.ca/>> Acesso em: mai. 2009.

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

BERTRAM, B.; ABRAMS, C.; COOKE, B. S. **Purification of biodiesel with adsorbent materials**. US 2005/0081436 A1, 2005.

BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern powder diffraction. **Mineralogical Society of America**, Washington, D. C., Cap.4, p. 73-79, 1989. Reviews in Mineralogy, v..20

BRANDÃO, K. S. R. **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (*Glicine sp*) e óleo de babaçu (*Orbignya Martiana*)**. São Luís: UFMA, 2005. 105 p. Monografia (Graduação) – Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2005.

CAMPOS, L. E. G. **Talco e pirofilita**. Balanço mineral brasileiro. Brasília: DNPM / MME, 2001. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-141-00.pdf>. Acessado em: março de 2008.

CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transactions of the ASAE. V. 44(6): 1429-1436. 2001.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. **Separação de misturas por adsorção**: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. Fortaleza: UFC, 1998. 188 p. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A.G.; SILVA, F. C.; **OPTIMIZATION OF TRANSESTERIFICATION OF CASTOR OIL WITH ETHANOL USING A CENTRAL COMPOSITE ROTATABLE DESING (CCRD)** Fuel (Guildford) JCR, v.89, p.1172-1176, 2010.

CAVALCANTI, J. V. F. L. et al. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2051-2057, 2009.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. Campinas: Unicamp, 2003.

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

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução n° 2, de 18 de maio de 2009**. Disponível em: <[http://www.udop.com.br/download/legislacao/biodiesel/resolucoes/res\\_02\\_biodiesel.pdf](http://www.udop.com.br/download/legislacao/biodiesel/resolucoes/res_02_biodiesel.pdf)> Acessado em: Nov. 2009.

COLLABORATIVE Biodiesel Tutorial. **Bubblewashing biodiesel e emulsion: bubblewashing biodiesel e dealing with wash problems.** Disponível em: <[www.localb100.com/cbt/bubblewashingbiodiesel](http://www.localb100.com/cbt/bubblewashingbiodiesel)> Acesso em: jan. 2009.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>> Acesso em: jun. 2009.

COOKE, B. S.; ABRAMS, C.; BERTRAM, B. **Purification of biodiesel with adsorbent materials.** International Application Published under the Patent Cooperation Treaty (PCT), International Publication Number WO 2005/037969 A2., 2005.

COSTA NETO, P. R. et al. 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.

COSTA NETO, P. R. **Obtenção de ésteres etílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja.** Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, 2009.

DALLAS – Group of American INC. ADSORBING IT ALL. **The biodiesel industry with a synthetic magnesium silicate adsorbent that has changed the way some producers clean up their methyl esters.** March, 2005.

DAVYDOV, Anatoli; **Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces.** Syntroleum Corporation, Tulsa, Oklahoma, USA, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparações de amostras.** EDIPUCRS, 2007.

DOMINGOS, A. K. et al. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, (Article in Press), 2007

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

FELIZARDO, P. M. G. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, n. 26, p. 487-494, 2006.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura**. Instituto superior técnico, Lisboa, 2003.

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. 13-19, 2005.

FOLETTTO, E. L. et al. **Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante**. In: Jornadas SAM 2000 - IV Colóquio Latino americano de Fractura y Fatiga, p. 1081-1086, ago. 2000.

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

GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C. Separation of p-xylene from C<sub>8</sub> aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on Static Equilibrium. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 39, (1-2), p. 149-161, 2000.

GUO, Y.; LEUNG, Y. C.; KOO, C. P. **A clean biodiesel fuel from recycled oils and grease trap oils**. Better Air Quality in Asian and Pacific Rim Cities (BAQ 2002). Hong Kong, 2002.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Academic Press: London, 1982.

HAJIMAHMOODI, M.; HEYDEN, YV.; SADEGHI, N.; JANNAT, B.; OVEISI, MR.; SHAHBAZIAN, S.; **Gas-chromatographic fatty-acid fingerprints and partial least squares modeling as a basis for the simultaneous determination of edible oil mixtures**. Talanta 66: 1108–1116. 2005.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física 3: eletromagnetismo**. 4 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1995.

HILL, P. **Mist washing biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselgear.com/documentation/MistWashingBiodiesel.pdf>> Acesso em: ago. 2008.

IAL – Instituto Adolfo Lutz. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3 ed., v. 1. São Paulo: IMESP, 1985.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 15 dez 2009.

KNOTHE, G.; **Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods**. Journal of American Oil Chemist Society, 83, 823-833. **2006**.

KUCEK, T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná, 2004.

KUCEK, T.; APARECIDA, M.; OLIVEIRA, C. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 84, p. 385-392, 2007.

LEE, I. et. al. **Processes of producing biodiesel and biodiesel produced therefrom**. United States Patent 20070151146, 2007.

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

LIMA, A. B. T.; **Aplicação de cargas minerais em polímeros**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. São Paulo, 2007.

LUZ, D. A. **Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado**. Fortaleza: UFC, 2006. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceara, Fortaleza, 2006.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Variables affecting the production of standard biodiesel. **Journal of American Oil Chemists**, v. 84, p. 189-195, 2007.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê – óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Braz. J. Food Technol.** v.6, n.2, p. 245-249, 2003.

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

MEIRELLES, F. S. O. **Biodiesel no Brasil e os seus impactos sobre a agricultura**. Federação da Agricultura do Estado de São Paulo, 2004.

MENEZES, R. R. et al. Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: physical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, 1998.

NAKAYAMA, M.; TSUTO, K. **Method of producing fatty acid alkyl ester for diesel fuel oil**. European Patent EP 1,477,549, 2004.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. Separação de CO<sub>2</sub> pela tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 622-628, 2005.

OLIVEIRA, M. M. B.; VELLANI, C. L. **Biodiesel no Brasil**: comparação de custos das tecnologias e análises dos benefícios de seu uso como substituto do diesel. Comissão de Pesquisa e Publicações da FEARP/USP. Disponível em: <<http://www.fearp.usp.br>> Acesso em: mar. 2004.

ÖZGÜL-YÜCEL, S.; TÜRKAY, S. Purification of FAME by rice hull ash adsorption. **JAOCs**, v. 80, n. 4, p. 373-376, 2003.

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

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócia econômica e sócio ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p. 28-37, 2003.

RIOS, L. **Geografia do Maranhão**. 4. ed. Rev. Atual. São Luís: Central dos Livros, 2005.

ROSSETTO, E. et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064-2067, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley – Interscience Publication, 1984.

RYCZKOWSKI, J. IR Spectroscopy in catalysis. **Catal. Today**, v. 68, p. 263-381, 2001.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho e empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. Curitiba: UFPR, 2005. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SANTOS JÚNIOR, J. R. **Controle de qualidade de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.crq16.org.br/admin/artigos/imgs/palestra%20iii%20%20%20controle%20de%20qualidade.doc>> Acesso em: jun. 2008.

SANTOS NETO, I. S. **Processo de purificação do biodiesel de babaçu utilizando quitina obtida da carapaça de caranguejo da espécie (*ucides Cordatus*)**. São Luís: UFMA, 2009. Monografia (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, Out/Nov/Dez., 2002.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SECCO, P. R.; **Caracterização dos tipos de agalmatolito da serra dos ferreiras, Onça de Pitangui-MG**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em

Geologia. Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2009.

SILVA, F. C.; CAVALCANTE, K. S. B.; LOUZEIRO, H. C.; MOURA, K. R. M.; MACIEL, A. P.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; **PRODUCTION OF BIODIESEL FROM BABASSU OIL USING METHANOL-ETHANOL BLENDS**. ECLÉTICA QUÍMICA (UNESP, ARARAQUARA. IMPRESSO), v.35, p. 47-54, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007

SHAYEGANI, A. A., BORSI, H., GOCKENBACH, E., MOHSENI, H., **Application of low frequency dielectric spectroscopy to estimate condition of mineral oil**, IEEE, 2005, 285-288.

SMAOFD - Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry. 7<sup>a</sup> ed. Boston, method 2507, IUPAC, 1987.

TEIXEIRA NETO, E. et al. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TEIXEIRA, M. A. **Estimativa do potencial energético na indústria do óleo de babaçu no Brasil**. Campinas: Departamento de Energia, FEM; UNICAMP, 2001.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V.; SKRYSHEVSKY, V. A.; **Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films**. Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2003.

TURKAY, S. et al. American Patent US 2006/0269464: A1, 2006.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. Lorena: FEQ, 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Lorena-SP, 2004.

VASCONCELOS, A. C. S. V. et al. Desenvolvimento de um protótipo para determinar o teor de biodiesel no diesel por capacitância. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. **Anais...** Brasília, v. 2, 2007.

VASCONCELOS, A. C. S. V. **Método de análise da constante dielétrica do biodiesel por sensor capacitivo**. São Luís: UFMA, 2009. 37 p. Monografia apresentada à disciplina de Seminários Gerais 5, Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

WAN, C. et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 453-461, 2003.

YORI, J. C. et al. Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 347-353, 2007.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, n. 90, p. 229-240, 2003.