



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

JOÃO VICTOR DE OLIVEIRA PONTES

ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA COM
ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO

FORTALEZA - CEARÁ
2016

JOÃO VICTOR DE OLIVEIRA PONTES

ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA COM
ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado em 22 de julho de 2016 como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo
Tavares de Luna

FORTALEZA - CEARÁ

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P858e Pontes, João Victor de Oliveira.
Estudo do Processo de Purificação de Biodiesel de Soja com Adsorvente de Baixo Custo
/ João Victor de Oliveira Pontes. – 2016.
74 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro
de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Biodiesel. 2. Purificação. 3. Adsorvente. 4. Casca de Arroz. I. Título.

CDD 665.5092

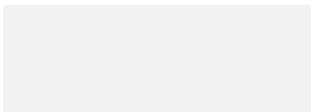
JOÃO VICTOR DE OLIVEIRA PONTES

ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA COM
ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO

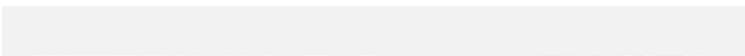
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado em 22 de julho de 2016 como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em: 22 de julho de 2016.

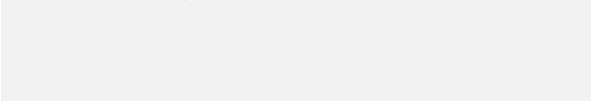
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dra. Rosana Maria Alves Saboya
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Eng. Expedito José de Sá Parente Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus e Nossa Senhora, pela vida,
proteção e luz.

Aos meus pais, Luís David e Daniela
Virgínia, pelo amor, apoio e paciência.

Aos meus avós, Celestino e Zilda Maria,
pelo amor, exemplo e presença.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, a Jesus Cristo e a Nossa Senhora, que me deram a chance de nascer na família certa e que estão sempre ao meu lado, guiando-me para o rumo certo, protegendo e iluminando-me.

Agradeço aos meus pais Luís David e Daniela Virgínia, pelo amor incondicional e pujante, pela educação, pelo incentivo e pelo exemplo de força e insistência, que forjaram minhas crenças, ideais e personalidade, fazendo-me quem sou hoje. Também agradeço aos meus irmãos, Brenno, David e Lucas, pelo amor, companheirismo e pelos momentos de alegria e confusão.

Agradeço aos meus avós maternos, Celestino e Zilda Maria, pela presença constante, pelos exemplos de bondade, de simplicidade e de humildade e pelo excesso de amor, pois aqui não chegaria se não fosse por vocês.

Agradeço aos minhas lindas bisavós, Maria Eneida e Jacyra, que sempre quiseram ver o bisneto formado em engenharia, e hoje, lá em Cima, certamente festejam. Agradeço aos meus bisavós, Maria Regina, pela alegria constante, e Coronel Celestino, pelo amor e pelo exemplo de coragem ao lutar na Segunda Guerra Mundial pela paz e pela garantia de um futuro melhor para todos.

Agradeço a todos os meus queridos tios e tias, primos e primas, pelo interesse e pela torcida.

Agradeço a todos os amigos que a Engenharia de Petróleo me proporcionou conhecer durante os cinco anos de curso, quando unimo-nos em busca de um objetivo único e estabelecemos a amizade.

Agradeço aos amigos que tem um lugar especial no meu coração: Antônio Flávio Gonçalves, Ícaro José Fernandes, Pedro Yuri Rios, Pablo Vargas, Konstantinos Polemis, Dimitri-Alexander Ribeiro, Patrícia Asfor, Maria Ismany Camurça e Janayna Luna. Foram muitos momentos conjuntos de estudos, desafios, problemas, provas, seminários, debates, alegrias, preocupações e confusões. E tudo isso valeu muito a pena.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC), sonho realizado do inspirador Antônio Martins Filho, pela estrutura excelente, mesmo diante das dificuldades momentâneas, e pelas oportunidades acadêmicas disponibilizadas, parte relevantíssima da minha formação como engenheiro e cidadão.

Agradeço especialmente ao meu professor e orientador Francisco Murilo Tavares de Luna, por todo o apoio neste projeto, pelas discussões, sugestões, ideias, indicações e conversas, apressadas ou não, pelos corredores do laboratório e do CT.

Agradeço ao Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção (GPSA) e, especificamente, ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL), laboratório que me recebeu, permitiu-me crescer e aprender bastante, bem como realizar os experimentos e as análises deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos do NPL: Janelene Eloi, Lucas Timbó, Stephanie Souza, Vanessa Oliveira, Fernando Barros, Lara Timbó, Clarissa Dantas, Ariane Sales, Rubém Samuel Freitas e Maxwell Maia, pelo ótimo companheirismo e apoio mútuo, sem contar as boas conversas e os debates nos laboratórios e na copa.

Agradeço à Rosana Saboya, por todos os ensinamentos e pela disposição e alegria em me ajudar.

Agradeço ao professor Ricardo José Pontes Lima, que me propiciou, em meio às várias reações e análises no NPL, conversas e ensinamentos de alto nível, que, certamente, levarei comigo durante a jornada na engenharia.

Agradeço ao professor Bruno de Athayde Prata, que acompanhou minha turma desde o primeiro ano, pelo grande exemplo de pessoa, pelos ensinamentos, pela simplicidade, pela constante inquietação e pelas conversas à sombra das árvores do Pici, sempre muito frutíferas.

Agradeço a todos os professores do Centro de Tecnologia da UFC, afinal, sem eles, não poderia estar me graduando. Estendo a gratidão, inclusive, àqueles que pouco se dedicaram à minha educação e formação, pois tive ainda mais incentivo para perseguir o meu objetivo, não importando os desafios da caminhada.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

(Ayrton Senna da Silva)

RESUMO

Com o crescimento da consciência global sobre a proteção ambiental e sobre a poluição que o uso do hidrocarboneto causa, a indústria do biodiesel floresceu e se estabeleceu. Um problema bastante grave existente é a técnica utilizada na purificação da fase éster, como a aplicação de água na etapa de lavagens, o que, para um produto com apelo sustentável e com menor agressão ao ambiente, é uma contradição. Isso se fundamenta por que a água é um recurso natural escasso e não renovável, logo o seu uso gera um novo problema a ser equacionado, aumentando os custos econômicos e ambientais dos produtores. Por conta disso é que a busca por alternativas a esse método é tão necessária, sendo a purificação adsorptiva uma possibilidade interessante. O objetivo principal deste trabalho é destacar os materiais adsorventes existentes e investigar a possibilidade de uso de materiais que, no presente, são resíduos, agregando, assim, valor. Dessa maneira, a casca de arroz é a ênfase deste trabalho, onde se investigará a sua natural capacidade adsorptiva e a possível utilização de tratamentos ácidos, em diferentes concentrações e tempos de reação, para melhorá-la, bem como a quantificação em massa mínima necessária para atingir-se ou aproximar-se dos padrões exigidos pela ANP. Os experimentos consistem na adição de uma porcentagem em massa de casca de arroz relativa a uma massa determinada da fase éster, com posterior quantificação da glicerina livre, de alcalinidade livre, combinada e total, além de massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C. Identificou-se, por conseguinte, que a casca de arroz tem potencial para ser um adsorvente de baixo custo para o biodiesel, tendo grande eficiência quando utilizada sem tratamento e em quantidades de 5 % ou 10 %. Mas também, com 5 % em massa e tratamento com ácido sulfúrico 4N por duas horas tem-se uma condição que atingiu níveis de redução muito próximos às da casca de arroz *in natura*. Além disso, as análises demonstraram que ela não provoca qualquer modificação danosa às propriedades do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Purificação. Adsorvente. Casca de Arroz.

ABSTRACT

With the growing global awareness of environmental protection and the pollution that the use of hydrocarbon causes, biodiesel industry flourished and established. A major existing problem is the technique used in the ester phase purification, called wet purification (applying water and carrying out washings) which is a contradiction for a product less aggressive to the environment and with a sustainable appeal. This is justified because water is a scarce and non-renewable natural resource so its use creates a new problem to be solved by producers, increasing their economic and environmental costs. Due to that, the search for alternatives to this method is much needed, making dry purification (using adsorbent materials) an interesting possibility. The main objective of this work is to highlight the existing adsorbents materials and investigate the possibility of using materials considered waste and, hence, adding value to them. Thus, rice husk is the focus of this research which will investigate its natural adsorptive capacity and the possible use of acid treatment in different concentrations and reaction times to improve it. More than that, quantification of minimum mass required to reach or approach the standards required by the Brazilian National Petroleum Agency (ANP) will be made. Experiments involves the addition of a relative mass percentage of rice husk in a given mass of ester phase, with subsequent quantification of free glycerol content, free, combined and total alkalinity, specific gravity at 20 °C and kinematic viscosity at 40 °C. It was identified, therefore, that rice husk has a potential to be a low-cost adsorbent for biodiesel, with great efficiency when used without treatment and in quantities of 5 % or 10 % by weight. Also, with 5 % and treatment with 4N sulfuric acid for two hours it reached very similar reduction levels when compared with the natural rice husk. Furthermore, analyzes have shown that rice husk does not cause any meaningful change in biodiesel properties.

Keywords: *Biodiesel. Purification. Adsorbent. Rice Husk.*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG, AGL	Ácido Graxo, Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
CA	Casca de Arroz
CC	Cinza de Carvão
CCA	Cinza da Casca de Arroz
DAG, DG	Diacilglicerídeo
EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i>
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAME	<i>Fatty Acids Methyl Esters</i>
GL	Glicerina Livre
IAC	Índice de Alcalinidade Combinada
IAL	Índice de Alcalinidade Livre
IAT	Índice de Alcalinidade Total
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MAG, MG	Monoacilglicerídeo
ME, ME20	Massa Específica a 20°C
ONU	Organização das Nações Unidas
PB	Produto Bruto
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
ppm	Partes por Milhão
Pró-Álcool	Programa Nacional do Álcool
RSC	<i>Royal Society of Chemistry</i>
TAG, TG	Triacilglicerídeo
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UFC	Universidade Federal do Ceará
VC, VC40	Viscosidade Cinemática a 40°C

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Gerais	5
1.2 Objetivos Específicos.....	5
2 BIODIESEL	6
2.1 Produção Energética de Biocombustíveis	7
2.2 Definições Iniciais	8
2.2.1 Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	9
2.2.2 Soja (<i>Glycyne max</i>)	10
2.2.3 Milho (<i>Zea mays</i>).....	10
2.2.4 Girassol (<i>Helianthus annus</i>)	11
2.2.5 Sebo Bovino	11
2.2.5 Vísceras de Peixe	11
2.2 Características Estruturais Básicas	11
2.3 Rotas de Produção de Biodiesel.....	14
2.3.1 Esterificação.....	15
2.3.2 Transesterificação	15
2.3.3 Hidroesterificação.....	20
2.4 Métodos de Purificação do Biodiesel	21
2.4.1 Purificação com o Uso de Água ou Wet Washing	21
2.4.2 Purificação sem o Uso de Água ou Dry Washing.....	22
2.5 Propriedades e Características do Biodiesel	22
2.6 Problemas Encontrados no Biodiesel fora de Especificação	24
3 MATERIAIS ADSORVENTES.....	27

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Produção de Biodiesel.....	36
4.2 Purificação Adsorativa do Biodiesel.....	38
4.3 Análises de Caracterização	39
4.3.1 Massa Específica a 20 °C (ME20)	40
4.3.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C (VC40).....	40
4.3.5 Índice de Alcalinidade Livre (IAL)	40
4.3.6 Índice de Alcalinidade Combinada (IAC)	41
4.3.7 Índice de Alcalinidade Total (IAT)	41
4.3.8 Glicerina Livre (GL)	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1 Caracterização do Óleo de Soja	43
5.2 Reação de Transesterificação do Óleo de Soja.....	43
5.3 Experimentos com a Casca de Arroz.....	45
5.3.1 Avaliação da Massa Específica e das Viscosidades	46
5.3.2 Avaliação da Alcalinidade	49
5.3.3 Avaliação de Glicerina Livre	53
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

“O futuro não é um lugar para onde estamos indo. Ele é um lugar que você tem de criar.”
(Nancy Duarte)

A Sociedade humana tem uma tendência a sempre passar por momentos históricos ímpares, os quais são indutores de mudanças profundas na sua estrutura e no seu comportamento. A História relata diversos momentos como esses, sejam ocorridos nas sociedades antigas, como Maias, Gregos e Romanos, sejam ocorridos na sociedade humana atual.

Eventos como a descoberta do fogo, a criação da roda e o surgimento da agricultura tiveram papel fundamental no desenvolvimento da humanidade, bem como a perfuração do primeiro poço de petróleo com técnicas modernas¹, no ano de 1859, decorrente do trabalho e esforço de um homem chamado Edwin Laurentine Drake², alcunhado de Coronel Drake, que se aventurou pelo interior do estado americano da Pensilvânia. Ele era um ex-maquinista de trem que foi contratado por ricos americanos, James Townsend, Jonathan Eveleth³ e George Bissell⁴, fundadores da primeira empresa de petróleo dos EUA, para investigar o petróleo que brotava do solo no oeste do estado da Pensilvânia e perfurar poços. Drake foi peça-chave para o nascimento da indústria do petróleo e, por conta de uma carta de seus patrocinadores ordenando o encerramento das perfurações, até então sem sucesso, que chegou atrasada, continuou a perfurar até atingir a profundidade de 21 metros, o sucesso e a mudar o mundo no histórico dia 27 de agosto de 1859 (YERGIN, 2010).

O óleo negro que brotou naquele dia iria revolucionar toda a sociedade, como uma vez já o fizera o fogo e a roda. A partir dali, parte considerável do avanço

¹ Entenda-se por técnicas modernas a perfuração utilizando brocas e tubulações, semelhante à perfuração de poços de água.

² Edwin Laurentine Drake, nascido em 29 de março de 1819, na cidade de Greenville, Nova Iorque e falecido em 9 de novembro de 1880, na cidade de Bethlehem, Pensilvânia.

³ Jonathan Greenleaf Eveleth, nascido em 8 de maio de 1821 e falecido em 10 de dezembro de 1861.

⁴ George Henry Bissell, industrial americano nascido em 8 de novembro de 1821 e falecido em 9 de novembro de 1884.

desenvolvimentista da sociedade humana iria se basear nos derivados dele, inaugurando a famosa “Era do Petróleo”, na qual esse iria prevalecer sobre outras fontes de energia tradicionais da época, como o vapor e o carvão mineral, criando uma dependência que perdura até hoje, com maior ou menor intensidade. Nos dias atuais, o petróleo é responsável por uma infinidade de produtos, os quais ajudaram a criar a sociedade nos moldes que se tem hoje, dependente e acostumada a inúmeras facilidades, como os veículos, a energia elétrica, os bens de consumo industrializados em geral e os equipamentos de comunicação.

Esses exemplos conseguem indicar o quanto que a humanidade se desenvolveu baseada no petróleo, matéria-prima multiuso, relativamente, barata e disseminada em muitos locais do planeta. Mas também indica como houve avanços tecnológicos, aprimoramento de ideias e de pensamentos e, assim, naturalmente, a humanidade passou a identificar e a sofrer muitas das consequências que o uso intenso do hidrocarboneto como fonte de energia pode causar. Dentre elas, poluição atmosférica, redução da qualidade do ar, alterações climáticas e efeito estufa, danos à fauna e à flora decorrentes de vazamentos e/ ou acidentes, guerras e disputas geopolíticas intensas, crises e dependência econômica.

Essa evolução intelectual da humanidade induziu a ela própria questionar a dependência do petróleo, também por saber que ele é uma *commodity*⁵ não renovável e pelo fato de que a fronteira pela busca de novos reservatórios está, a cada dia, mais ampla. O homem já perfura em regiões com temperaturas extremas, como o Alasca, Canadá e Arábia Saudita, já adentrou nos oceanos, primeiro na faixa costeira, menos profunda, mais estável e segura e, em seguida, avançou mais e mais, ao passo que a demanda e o avanço tecnológico permitiam. Chegando, assim, a extrair óleo em mar aberto e a mais de 300 quilômetros de distância da costa,

⁵ *Commodity* é um termo em inglês utilizado mundialmente para se referir às matérias-primas de ampla produção e que são negociadas no mercado mundial. Outros exemplos são o trigo, a soja, o ferro, o ouro, o café e o milho.

utilizando o estado-da-arte de equipamentos, como no caso do Golfo do México, do pré-sal brasileiro e das plataformas do Mar do Norte.

Todo esse quadro acima descrito, conjuntamente, com novas teorias e pensamentos, foi debatido pela primeira vez de forma global na Conferência da Organização das Nações Unidas (ONU) sobre o Meio Ambiente Humano, ocorrida na cidade de Estocolmo, Suécia, no ano de 1972, onde se tratou das questões relacionadas à degradação do meio ambiente e à poluição. Foi a partir dela que surgiu o embrião de ideias relacionadas com a sustentabilidade e o desenvolvimento sustentado das nações, e iniciaram-se debates globais com foco na implantação de ações para minimizar o impacto humano no planeta Terra. Dessa conferência, produziram-se relatórios e acordos multilaterais nas décadas seguintes, à medida que o tema ambiental passou ser levado mais a sério, culminando com a famosa Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, conhecida como ECO92, que aconteceu na cidade do Rio de Janeiro.

Desde então, o tema ambiental passou a ser algo relevante e estratégico para vários líderes globais e para a ONU, o que, certamente, incitou-os a buscar alternativas ao hidrocarboneto, dando indicações de que a História da humanidade mais uma vez estaria se repetindo, com o florescer de mais um daqueles momentos únicos, onde uma mudança drástica está para acontecer e alterar as bases do futuro, como Coronel Drake uma vez já fez.

Existe uma ampla variedade de possíveis opções para desenvolverem-se alternativas aos derivados de petróleo e, dentre todas, algumas já estão bastante avançadas e dominadas, de uma forma tal que já conseguem ter certo destaque no mercado e impacto na vida das pessoas. Encaixam-se nesse estágio o biodiesel, o etanol, a biomassa, os plásticos biodegradáveis, o reaproveitamento de resíduos sólidos e líquidos e as células de hidrogênio e de íons de lítio.

O etanol, que pode ser produzido a partir de diferentes tipos de plantas, dependendo da região do mundo – milho nos Estados Unidos, beterraba na Europa

e cana-de-açúcar no Brasil – teve uma história um pouco destoante dos outros biocombustíveis, principalmente, no Brasil, pelo fato de ele ter se transformado em uma política de estado durante os anos 1970. Isso ocorreu após a crise do petróleo, cujo preço aumentou absurdamente, consequência de instabilidades geopolíticas e conflitos armados no Oriente Médio. O governo brasileiro da época incentivou, portanto, o cultivo de cana-de-açúcar e a produção de veículos movidos a álcool através do Programa Nacional do Álcool⁶ (Pró-Álcool) para minimizar o uso do petróleo. Todavia, o programa entrou em declínio e somente por volta dos anos 2000 é que se voltou a incentivar a utilização de álcool como combustível de automóveis, agora através da tecnologia denominada *Flex Fuel*. Desde então, o Brasil conseguiu alavancar novamente as vendas de álcool combustível e se tornou um dos países de maior frota de veículos bicombustíveis do mundo.

O biodiesel, por sua vez, passou por um desenvolvimento bastante grande, permitindo que seu processo produtivo fosse aprimorado com esmero, para ter-se a possibilidade de ser um substituto ao óleo diesel de petróleo. Para isso, contudo, necessitou-se de ação governamentais, tornando os biocombustíveis uma política de estado, como foi feito no Brasil no ano de 2004, com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Ele visou, inicialmente, introduzir o biodiesel na gama de matrizes energéticas brasileiras e incluiu um apelo social, com inclusão e incentivo a pequenos produtores de matérias-primas em regiões menos desenvolvidas do país, como a mamona no semiárido nordestino (BERTELLI, 2005).

Todo o breve panorama acima explanado traz indicações de como este trabalho insere-se no meio acadêmico atual, bem como as suas motivações e os

⁶ O Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) foi criado através do Decreto N° 76.593 de 14 de novembro de 1975 e teve como incentivadores os engenheiros Lamartine Navarro Júnior (1932 – 2001) e Cícero Junqueira Franco (1932 – 2016). Ele previa incentivos para a produção de etanol e para a modernização das usinas produtoras e de processamento. O programa foi idealizado pelo físico e professor da Universidade Federal da Bahia (UFBA) José Walter Bautista Vidal (1934 – 2013), em parceria com o engenheiro do ITA Urbano Ernesto Stumpf (1916 – 1998), conhecido como o “Pai do Motor a álcool no Brasil” e que dedicou grande parte de sua vida acadêmica às pesquisas relacionadas ao uso de álcool em motores de combustão, muitas das quais geraram patentes.

seus objetivos. O que mais motivou o desenvolvimento desta pesquisa foi o desejo de abordar um tema, inteiramente, ligado à Engenharia de Petróleo, mas que muitas vezes não tem o destaque necessário, e o de contribuir com o contínuo avanço e desenvolvimento de pesquisas relacionadas a biocombustíveis.

1.1 Objetivos Gerais

Investigar alternativas viáveis para solucionar problemas atuais da indústria do biodiesel, focando na busca por meios eficientes e coordenados com as necessidades correntes.

Apresentar resultados que reforcem o fato de que os biocombustíveis, especialmente o biodiesel, tem grande potencial, para, associado às fontes fósseis, contribuir com a redução das emissões de gases causadores do efeito estufa e com o mais nobre aproveitamento do petróleo.

Contribuir para o estabelecimento de possíveis novas alternativas a serem implantadas na etapa de purificação do biodiesel, sempre visando atender aos padrões de propriedade exigidos pela ANP.

1.2 Objetivos Específicos

Avaliar os materiais adsorventes utilizados atualmente e identificar alternativas, economicamente, mais viáveis com foco no reaproveitamento de resíduos e na redução de custos ambientais e econômicos.

Propor uma metodologia para a purificação do biodiesel sem a utilização de água através do uso da casca de arroz (CA). Analisar sua eficiência adsortiva em diferentes condições de tratamento bem como seus efeitos nas propriedades do biodiesel.

2 BIODIESEL

“O futuro pertence àqueles que acreditam
na beleza de seus sonhos.”
(Eleanor Roosevelt)

O biodiesel é estudado em diversos países e pode-se verificar a existência de um grande número de patentes relacionadas de forma bastante fácil. No Brasil, de acordo com SOUZA (2008) no “Mapeamento Tecnológico do Biodiesel e Tecnologias Correlatas sob o Enfoque dos Pedidos de Patentes” do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), a primeira patente brasileira registrada foi no ano de 1980, solicitada pelo professor Expedito José de Sá Parente, docente do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará (UFC), sob o número PI 8004358-5. No mundo, de acordo com KNOTHE (2001) e SOUZA (2008), o cientista alemão Rudolph Diesel⁷, em 1900, inventor do motor homônimo, já testava óleos vegetais em motores, principalmente, o de amendoim, mas problemas como o entupimento de válvulas, o acúmulo de impurezas e a carbonização eram comuns, o que, de certa forma, o desestimulou.

Esses problemas, como se sabe atualmente, eram decorrentes da própria natureza do óleo vegetal, o qual possui uma alta viscosidade (se comparada com o combustível fóssil), e da formação de outros compostos, como glicerol, decorrentes da combustão e do calor internos do motor. Segundo KNOTHE (2001, 2007), toda essa problemática foi solucionada somente no ano de 1937, por um cientista da Universidade de Bruxelas, na Bélgica. George Chavanne aplicou um processo já conhecido à época, chamado de transesterificação, para modificar, estruturalmente, óleos vegetais e os utilizou como combustível de motores ciclo diesel. Nesse mesmo ano, essa metodologia foi patenteada na Bélgica sob o número 422.877 e ficou conhecida como a patente de biodiesel mais antiga de que se tem notícia.

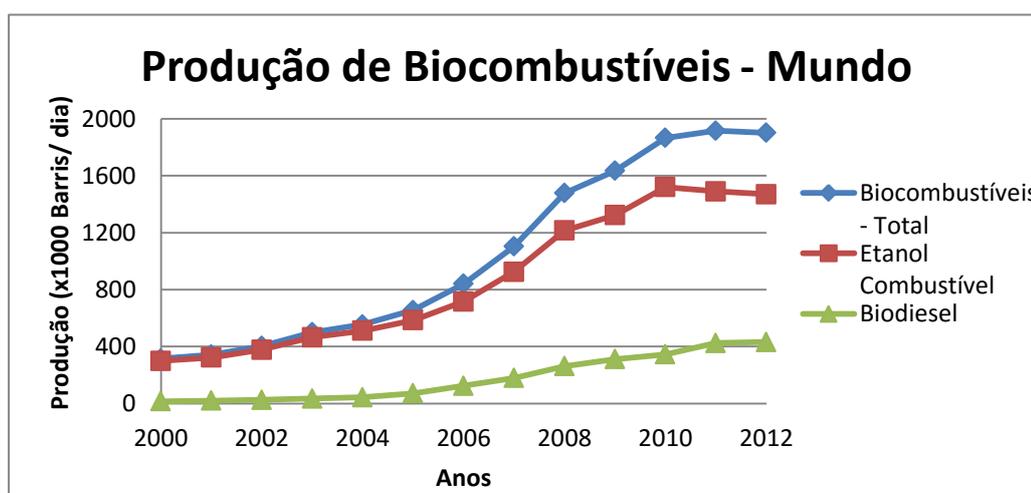
⁷ Rudolph Christian Karl Diesel (1858 – 1913) foi um engenheiro mecânico alemão e inventor do motor a diesel, cuja patente foi registrada em 23 de fevereiro de 1897.

2.1 Produção Energética de Biocombustíveis

Devido à sua ampla variedade de matérias primas, o biodiesel tem a interessante vantagem de poder ser produzido em diferentes localidades de um país ou do mundo, dependendo dos produtos agricultáveis específicos de cada região. Segundo dados do *International Energy Statistics* da Administração Americana de Informações sobre Energia (EIA), o mundo inteiro produziu em 2012 um total de 1.901.348 barris/dia de biocombustíveis, o que significam 302.290.175,2 litros/dia. Relativo ao etanol combustível, o mundo produziu 1.470.090 barris/dia, ou seja, 233.725.632,4 litros/dia. Exclusivamente ao biodiesel, o mundo produziu 431.258,6 barris/dia, o que resulta em 68.564.638,2 litros/dia.

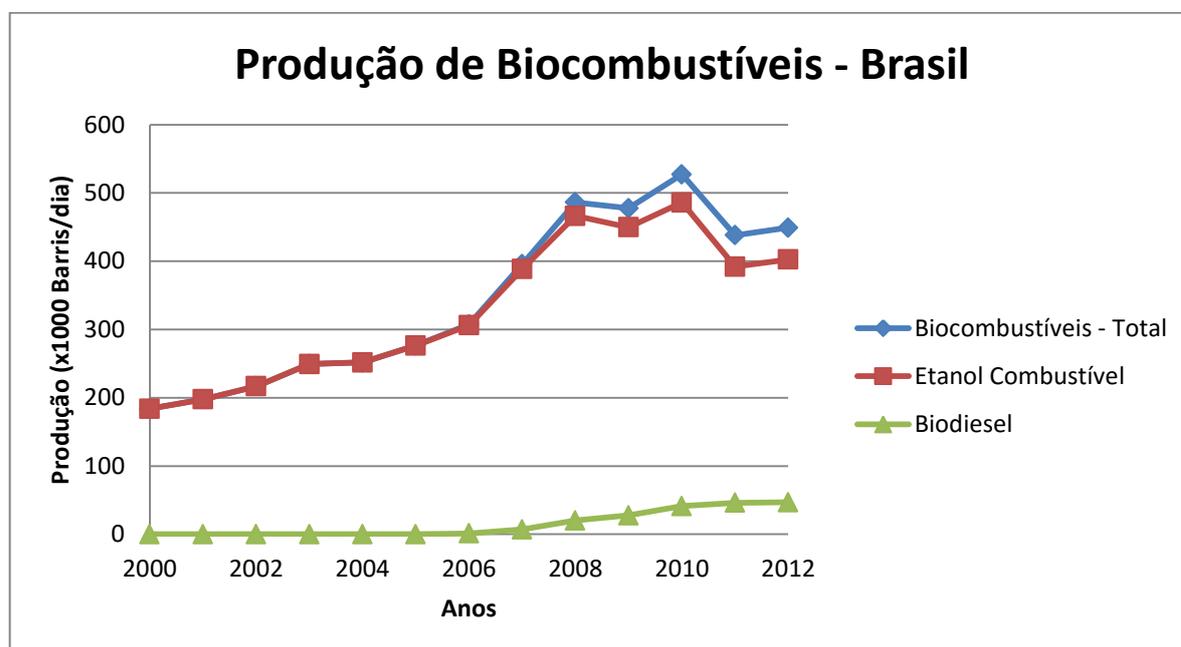
O Brasil, que é o foco deste trabalho, teve responsabilidade em 2012 por 449.200 barris/dia de biocombustíveis, quer dizer, 71.417.092,9 litros/dia. A produção de etanol combustível foi de 402.500 barris/dia ou 63.992.386,2 litros/dia. A produção de biodiesel participou com 46.700 barris/dia, ou seja, 7.424.706,7 litros/dia. Todas essas informações acima citadas podem ser verificadas de forma mais ampla nas Figuras 1 e 2 a seguir.

Figura 1 – Produção de total de biocombustíveis, etanol e biodiesel no mundo durante os anos 2000 – 2015. Nota: Um barril equivale a 158,987 litros.



Fonte: Adaptado de Administração Americana de Informações sobre Energia (EIA).

Figura 2 – Produção de total de biocombustíveis, etanol e biodiesel no Brasil durante os anos 2000 – 2015. Nota: Um barril equivale a 158,987 litros.



Fonte: Adaptado de Administração Americana de Informações sobre Energia (EIA).

Observa-se, dessa forma, que o biodiesel é uma fonte de energia renovável que tem tido sua produção aumentada com o passar dos anos, principalmente, a partir do ano 2000. No Brasil, mesmo a produção de etanol e de biocombustíveis total tendo uma variação anual, hora para mais, ora para menos, a produção de biodiesel está em uma crescente constante. Isso se deve, principalmente, ao apoio governamental e aos incentivos, além do avanço tecnológico e do melhoramento das técnicas de produção e purificação.

2.2 Definições Iniciais

O Biodiesel pode ser definido como sendo um produto biodegradável, líquido à temperatura ambiente e formado, principal e mais comumente, por ésteres metílicos, *Fatty Acids Methyl Esters* (FAME), ou etílicos, *Fatty Acids Ethyl Esters*

(FAEE), de ácidos graxos (AG). De acordo com DEMIRBAS (2009), o biodiesel é um equivalente ao diesel de petróleo originário do processamento de fontes biológicas.

Ele pode derivar de diferentes matérias primas, como os óleos vegetais de plantas como soja, milho, amendoim, algodão, girassol, babaçu, colza ou canola, coco, gergelim, buriti, palma ou dendê e pequi, de resíduos animais, como os sebos bovino e suíno, a gordura de frango e as vísceras de peixes, e de óleos residuais, aqueles utilizados em fritura de alimentos, por exemplo.

Dentre as principais vantagens do biodiesel quando em comparação com o diesel fóssil, segundo BERRIOS e SKELTON (2008), cita-se a sua característica renovável e biodegradável, a reduzida emissão de gases do efeito estufa, a natural baixa presença (ou ausência) de enxofre e os benefícios e os incentivos a setores basilares da economia de muitos países, como o é a agricultura.

2.1.1 Mamona (*Ricinus communis*)

É uma planta originária da Ásia meridional e é conhecida por nomes como carrapateira, bafureira, rícino ou palma-criste. Em países de língua inglesa, é conhecida como *castor bean* ou *castor seed*. Ela é, facilmente, encontrada no Nordeste e no semiárido brasileiro, pois brota e cresce sem muitas dificuldades em terrenos baldios ou em canteiros de rodovias, por exemplo.

Ela tem um porte, relativamente, grande, atingindo alturas consideráveis, dependendo do seu tempo de desenvolvimento e possui frutos envoltos por espinhos e com coloração arroxeada, destoante das folhas, que são verdes. Eles são tóxicos e ricos em um óleo, chamado de óleo de rícino, o qual tem utilidade para a produção de biodiesel e, mais recentemente, para a chamada ricinoquímica, ramo industrial que visa produzir diversos produtos derivados do óleo de mamona (BARROS e JARDINE, Embrapa).

2.1.2 Soja (*Glycine max*)

É uma planta originária da China e também conhecida como feijão-soja ou feijão-chinês. É bastante plantada no Brasil, principalmente, nos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Bahia e Paraná. Ela é uma planta de pouca altura cujos grãos são pequenos, de característica arredondada, coloração amarela e bastante rica em proteínas.

Frequentemente, a soja é utilizada para a alimentação de animais, na forma de rações ou complementos nutricionais, e de humanos, na forma de óleo de soja, de leite de soja e de proteínas, sendo um produto muito utilizado em indústrias alimentícias. Normalmente, a ela é utilizada como substituto à proteína animal e, por isso, sempre que se discute o seu uso como insumo para produção de biodiesel, argumenta-se sobre a destinação de um material nobre para a produção de biocombustíveis, os quais poderiam ser produzidos através de outras fontes (BARROS e JARDINE, Embrapa).

2.1.3 Milho (*Zea mays*)

É uma planta de provável origem centro-americana, onde era utilizada pelas civilizações pré-colombianas, como os Maias. Ele é utilizado, mundialmente, como alimento para animais e seres humanos, possui altura mediana e apresenta seus frutos na forma de uma espiga, sendo, amplamente, cultivado no mundo. Os EUA são os principais produtores. O milho é uma planta bastante estudada e que possui diversas variedades, aprimoradas geneticamente para não serem afetadas ou, ao menos, resistirem a pragas. Além de alimento, o milho, principalmente, nos Estados Unidos é utilizado, também, para a produção de etanol combustível, fato esse que incita debates semelhantes aos relacionados à utilização da soja pelo setor bioenergético brasileiro.

2.1.4 Girassol (*Helianthus annuus*)

É uma planta de origem norte-americana cuja principal característica é o heliotropismo, ou seja, o acompanhamento do Sol durante o seu movimento natural. Ele produz sementes ricas em óleo, o qual pode ser utilizado para a alimentação animal e humana, bem como para a produção de biodiesel.

2.1.5 Sebo Bovino

É o termo genérico utilizado para denominar a gordura de bovinos, a qual é composta de triglicerídeos, a matéria fundamental para a produção de biodiesel. É um resíduo bastante relevante para o Brasil, principalmente, por ele ser um dos maiores produtores de carne de boi industrializada do mundo e necessitar destinar esse resíduo de forma, ambientalmente, correta.

2.1.5 Vísceras de Peixe

São resultantes do tratamento dos pescados para a venda e se tornaram um grave problema ambiental, pois são descartados por pescadores, muitas vezes, no ambiente sem qualquer preocupação ambiental. Mediante um tratamento específico, esses resíduos podem ser utilizados para produzir biodiesel.

2.2 Características Estruturais Básicas

Quimicamente, os óleos vegetais são compostos de triacilglicerídeos (TAG), também denominados de triglicerídeos (TG), que são grupos de três moléculas de ésteres de cadeias carbônicas longas conectadas entre si. Os precursores de um TAG são, exatamente, um triol, ou seja, um álcool que possui três hidroxilas na sua estrutura, e ácidos carboxílicos de cadeia longa, os chamados ácidos graxos (AG), que possuem como principal grupo funcional a carboxila. Dependendo da fonte, o

óleo pode ser composto por vários tipos de AG em quantidades diferentes, expressando, características destoantes, como na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de ácidos graxos de origem vegetal e animal.

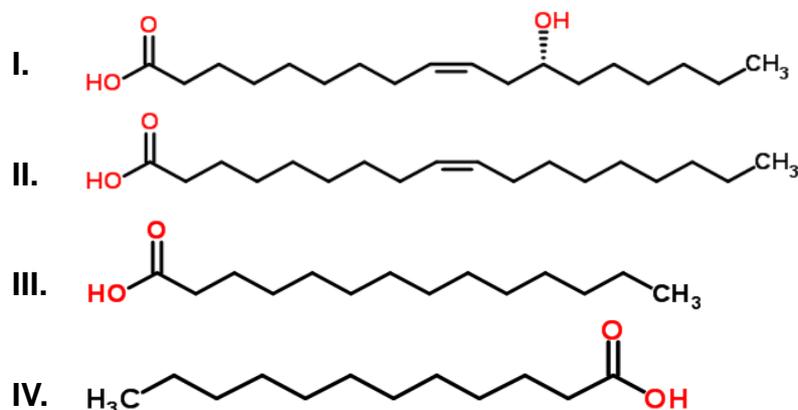
ÁCIDOS GRAXOS COMUNS DE ORIGEM VEGETAL E ANIMAL		
Nome Oficial	Nome Comum	(N° de Carbonos/ N° de Duplas Ligações)
ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS		
Etanoico	Acético	2:0
Butanoico	Butírico	4:0
Hexanoico	Caproico	6:0
Octanoico	Caprílico	8:0
Decanoico	Cáprico	10:0
Dodecanoico	Láurico	12:0
Tetradecanoico	Mirístico	14:0
Hexadecanoico	Palmítico	16:0
Octadecanoico	Esteárico	18:0
Eicosanoico	Araquídico	20:0
Docosanoico	Beénico	22:0
ÁCIDOS GRAXOS MONOINSATURADOS		
Cis – 9 – hexadecenoico	Palmitoleico	16:1
Cis – 6 – octadecenoico	Petrosselínico	18:1
Cis – 9 – octadecenoico	Oleico	18:1
Cis – 11 – octadecenoico	Cis – Vacênico	18:1
Cis – 13 – docosenoico	Erúcido	22:1
Cis – 15 – tetracosenoico	Nervônico	24:1
ÁCIDOS GRAXOS POLINSATURADOS		
9,12 – octadecadienoico	Linoleico	18:2
6,9,12 – octadecatrienoico	Gama – Linolênico	18:3
9,12,15 – octadecatrienoico	Alfa – Linolênico	18:3
5,8,11,14 – eicosatetraenoico	Araquidônico	20:4
5,8,11,14,17 – eicosapentaenoico	EPA	20:5
4,7,10,13,16,19 – docosaheptaenoico	DHA	20:6

Fonte: Adaptado de *Lipid Library – American Oil Chemists' Society, AOCS.*

Dentre essas características, pode-se elencar o número de carbonos na estrutura de cada AG, a presença ou não de insaturações e a presença ou não de ramificações. Alguns óleos que podem exemplificar bem essas diferenças são o óleo de mamona e o de babaçu. O primeiro é constituído quase que em sua totalidade pelo ácido ricinoleico, apresentando teores próximos de 90 % (89 %) e traços de ácido oleico (3 %) e linoleico (5 %), segundo HINCAPIÉ, MONDRAGÓN e LÓPEZ (2011). Além disso, o óleo de mamona apresenta insaturação no carbono n°9 e uma hidroxila ligada à cadeia apolar no carbono n°12, conforme indica a Figura 3.

O segundo óleo, por sua vez, é composto, majoritariamente, por ácido láurico (44-47 %), mirístico (15-18 %) e oleico (12-16 %), segundo MARTIN e GUINCHARD (1979). Como a mesma Figura 3 esclarece, pode-se perceber que o ácido oleico não é saturado como os outros dois e, sim, insaturado.

Figura 3 – Exemplos de ácidos graxos presentes em óleos vegetais. I. Ácido Ricinoleico. II. Ácido Oleico. III. Ácido Mirístico e IV. Ácido Láurico.



Fonte: Banco de dados digital de estruturas químicas Chempider – Real Sociedade de Química (RSC) do Reino Unido.

Nem todo óleo vegetal é composto, majoritariamente, de um só tipo de AG e, além disso, é mais comum encontrar-se óleos compostos de vários tipos. Logo, sugere-se fazer uma análise prévia do foco principal do estudo para que se consiga selecionar uma oleaginosa que apresente a maior quantidade possível do AG

desejado. Isso é necessário, por exemplo, para estudos que precisam que o biodiesel produzido apresente AG com insaturações para posteriores experimentos, ou que possuam maior ou menor quantidade de AG de cadeia carbônica menor. Assim, a Tabela 2, bem como outras fontes de informação semelhantes a essa, torna-se bastante útil, pois enaltecem os percentuais de alguns ácidos graxos encontrados em diferentes matérias-primas.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos de fontes mais comuns em porcentagem.

ÁCIDO GRAXO	SOJA	ALGODÃO	PALMA	SEBO SUÍNO	SEBO BOVINO	COCO
Láurico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	46.5
Mirístico	0.1	0.7	1.0	1.4	2.8	19.2
Palmítico	10.2	20.1	42.8	23.6	23.3	9.8
Estearico	3.7	2.6	4.5	14.2	19.4	3.0
Oleico	22.8	19.2	40.5	44.2	42.4	6.9
Linoleico	53.7	55.2	10.1	10.7	2.9	2.2
Linolênico	8.6	0.6	0.2	0.4	0.9	-

Fonte: Adaptado de KINCS (1985).

2.3 Rotas de Produção de Biodiesel

Existem diferentes formas de produzir biodiesel, dentre elas, as mais popularizadas e estudadas são a esterificação e a transesterificação (também chamada de alcoólise). Elas são, normalmente, as bases para os procedimentos reacionais de produção de biodiesel, mas tem sido propostas, ao longo do tempo, por diversos autores, alterações pontuais de procedimento, visando à melhoria das propriedades do produto e da conversão da reação, sendo a hidroesterificação é uma delas.

2.3.1 Esterificação

A esterificação é um procedimento reacional através do qual uma molécula de ácido graxo reage com um álcool, normalmente metanol ou etanol, formando um éster e uma molécula de água, como demonstra, esquematicamente, a Figura 4. Sua principal diferença em relação à transesterificação é a utilização de ácidos graxos em vez de triglicerídeos, logo se favorece ou, ao menos, possibilita-se a utilização de matérias-primas de pior qualidade, ou seja, com índice de acidez bastante elevado, para a produção de biodiesel. Um exemplo importante é o óleo residual.

A reação inversa à esterificação é a hidrólise, quer dizer, é a reação de um éster na presença de água, formando assim uma molécula de ácido graxo e uma de álcool.

Figura 4 – Esquema da reação de esterificação de um ácido graxo. Destaque para a reação inversa, denominada de hidrólise do éster.



Fonte: PEREIRA et al (2014).

Em ambas as reações, direta ou inversa, pode-se fazer uso de catalisadores ácidos para acelerar a obtenção de produtos. Frequentemente, utilizam-se ácidos fortes como o ácido clorídrico ou sulfúrico, por exemplo.

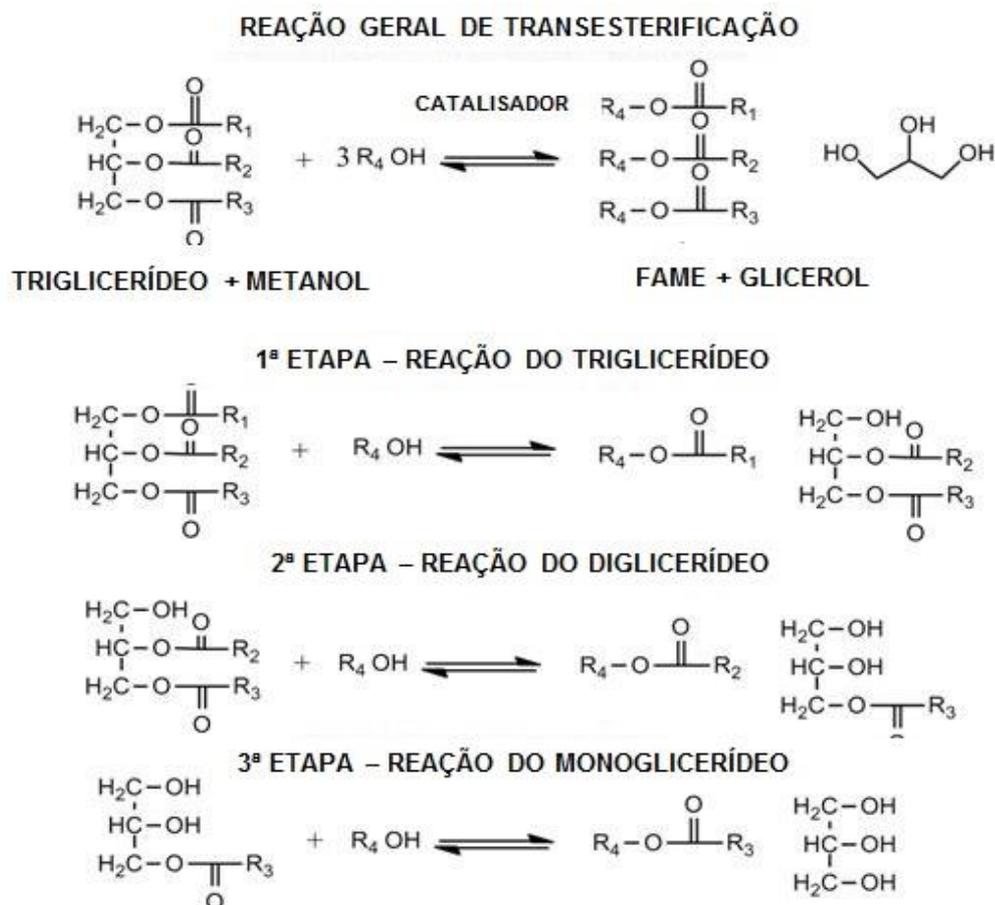
2.3.2 Transesterificação

A transesterificação é um termo genérico utilizado para reações orgânicas de transformação de um éster em outro éster a partir da substituição de um alcóxido

(molécula formada a partir da perda de um hidrogênio pelo álcool, tornando-se negativamente carregado).

Ela é um procedimento reacional para a produção de biodiesel a partir de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de álcool na presença de catalisador básico, conforme demonstra a Figura 5. Essa reação é a mais comum para a produção de biodiesel, pois reage, justamente, o óleo vegetal *in natura* para a produção dos ésteres, o qual é mais comum de encontrar. Ela é uma reação reversível e que ocorre em três etapas diferentes, indicando a transformação do triglicerídeo (TG) em diglicerídeo (DG), depois em monoglicerídeo (MG) e, por fim, a formação de três AG e um glicerol.

Figura 5 – Esquema geral da reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de DRAPCHO, NHUAN e WALKER (2008).

Segundo MA e HANNA (1999), a última etapa da transesterificação, na qual os monoglicerídeos se tornam ésteres metílicos, é a que governa a velocidade da reação, pois o MG é o elemento intermediário mais estável quando comparado com o TG e o DG. Essa reação exige o cuidado com alguns aspectos para que se consiga produzir biodiesel com alta conversão, principalmente, em relação à razão molar de óleo/ álcool, ao tipo de álcool, à presença e ao tipo de catalisador, à pureza dos reagentes, à presença de água e ao índice de acidez da matéria-prima.

2.3.2.1 Deslocamento de Equilíbrio da Reação

Devido ao fato de a transesterificação ser reversível, deve-se considerar, fortemente, o famoso Princípio de Le Châtelier, o qual afirma que, para um sistema químico em equilíbrio, para o qual seja imposta uma alteração ligada à concentração, à temperatura ou à pressão, ele deslocar-se-á do seu equilíbrio de forma a compensar a perturbação imposta. Dito isso, considerando que, estequiometricamente, a reação envolve 1 mol de TG e 3 mols de álcool, deve-se estabelecer um excesso reacional para que se desloque o equilíbrio para os produtos (biodiesel e glicerol). Esse excesso é feito para o álcool e, normalmente, utilizam-se 100 % de excesso, o que dá uma razão molar óleo/ álcool de 1:6.

2.3.2.2 Tipo de Álcool Utilizado

O tipo de álcool utilizado na reação é um fator importante, pois quanto maior for sua cadeia, mais difícil ou, ao menos, mais complicada fica a formação dos intermediários, pois o impedimento estérico torna-se relevante. Esse impedimento, de acordo com o Glossário de termos da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), está relacionado com efeitos em propriedades físicas ou químicas devido à introdução de elementos substituintes em moléculas que tem necessidades estéricas diferentes. Assim, quanto maior for a cadeia do álcool, mais complicado vai ser para ele reagir, fazendo com que a conversão da

transesterificação tenda a diminuir e haja maior presença de intermediários reacionais, como DG e MG (com regiões muito polares e apolares) e, por isso, favoreça a formação de emulsões. Por tudo isso é que os álcoois mais utilizados nesse procedimento reacional são o metanol e o etanol, sendo o primeiro o mais favorável, justamente, por ter a menor cadeia.

2.3.2.3 Catalisadores

Para se acelerar a reação em discussão, devem-se utilizar catalisadores, os quais podem ser ácidos ou básicos. O primeiro tipo é menos eficiente, pois faz com que a reação seja mais lenta e tenha uma conversão menor, enquanto que o segundo tipo é bem mais eficiente. É mais comum de se utilizar o hidróxido de sódio (NaOH) ou o de potássio (KOH), os quais são adicionados ao álcool em quantidade determinada (podendo variar entre 0,5 % até 2 % massa/ massa, por exemplo), formando a chamada solução catalisadora, consistindo de íons alcóxidos formados pela interação da base com o álcool. A formação desses íons é a primeira etapa que ocorre no meio reacional da transesterificação, possibilitando, em seguida, a substituição dos ésteres eficientemente.

Devido a isso, sugere-se o preparo prévio da solução catalisadora, justamente, para já se introduzir no meio reacional os alcóxidos. Por fim, é importante ressaltar que existe certo debate relativo ao melhor catalisador para a reação e de acordo com DEMIRBAS (2009), para reações com mesma concentração molar e com a mesma matéria-prima, o metóxido de potássio age mais rápido do que o de sódio.

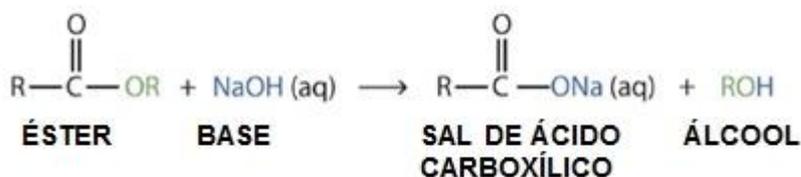
É interessante ressaltar que a ANP estabelece níveis máximos de sódio e de potássio no biodiesel (5 ppm ou mg/kg), os quais, são, teoricamente, oriundos da solução catalisadora utilizada e são quantificados através de métodos caros, como a absorção atômica. Sabe-se, porém, que as caracterizações que indicam a quantidade de catalisador livre em solução (IAL) e combinado na forma de sabão

(IAC) não têm critérios limitantes pela ANP, fato esse que poderia tornar irrelevantes, para questões de qualidade, o IAL e o IAC. Isso não se confirma, pois, como esses índices expressam, indiretamente, a quantidade de Na e K em um biodiesel, eles, uma vez corretamente avaliados, podem expressar o teor dos referidos elementos na amostra. Isso pode ser feito através de uma simples transformação de unidade, de meq/ g para ppm, assim, pode-se ter um excelente indicativo da quantidade presente dos metais no biodiesel avaliado.

2.3.2.4 Presença de Água

Deve-se ter atenção à presença de água no meio reacional, pois se pode induzir à ocorrência de emulsões com o óleo ou o éster (devido a interações intermoleculares e à agitação vigorosa necessária para ocorrer o fluxo de massa entre reagentes e produtos) e a uma reação concorrente da transesterificação, chamada de saponificação. Ela consiste, conforme a Figura 6, na interação do triglicerídeo, do ácido graxo ou do éster com a base (NaOH ou KOH), catalisada pela presença de água e de temperatura, formando sabões. Frisa-se então que os catalisadores básicos, mesmo sendo bastante eficientes na catálise, podem favorecer a reação de saponificação, podendo promover a redução da conversão da reação devido às emulsões surgidas.

Figura 6 – Esquema da reação de saponificação de um ácido graxo.



Fonte: Adaptado de BALL, HILL e SCOTT (2012).

Os sabões, é importante que se cite, são os responsáveis por reduzir a eficiência da transesterificação.

2.3.2.5 Qualidade da Matéria-Prima

A qualidade do óleo utilizado, principalmente relacionada a propriedades como índice de acidez (IA), de saponificação e de alcalinidade, é de grande importância para a ocorrência eficiente da reação de transesterificação. A existência de um alto índice de acidez no óleo é prejudicial pelo fato de que ele está intrinsecamente ligado à presença de moléculas de ácidos graxos livres (AGL) no óleo, que podem, rapidamente, interagir com o catalisador básico e formar sabões via reação de saponificação, em vez de ésteres de ácidos graxos via transesterificação.

2.3.3 Hidroesterificação

Este é um processo semelhante à esterificação, sendo que se diferencia pela introdução de algumas etapas pré-reacionais da matéria-prima. Segundo ENCARNAÇÃO (2008), ele é bastante novo e a sua grande vantagem é a possibilidade de utilização de matérias-primas de baixa qualidade e com altos índices de acidez e umidade, como óleos de fritura usados, e gorduras em geral. Normalmente, se fosse seguido o método da transesterificação, formar-se-ia, como já foi considerado acima, com grande probabilidade, sabões e/ ou emulsões, prejudicando o rendimento da reação e a purificação do biodiesel. Neste caso, o processo ocorre através de duas etapas, a primeira refere-se à hidrólise da matéria-prima, no caso dos triglicerídeos dos óleos e gorduras, e a segunda refere-se à reação de esterificação comum.

A primeira etapa resultará na hidrólise, pela presença de água, das moléculas dos triglicerídeos, produzindo ácidos graxos e glicerina, que pode ser separada por decantação. Esse processo, é importante notar, irá introduzir no material mais AGL, fazendo com que o índice de acidez aumente consideravelmente. A segunda etapa consiste, exatamente, na reação do insumo com um álcool e na formação do biodiesel e de água. Por fim, faz-se a separação das partes polar e apolar, tendo-se

então o biodiesel puro sem a necessidade de realizar a etapa de purificação existente na transesterificação.

2.4 Métodos de Purificação do Biodiesel

Após a reação de transesterificação, propriamente, dita, deve-se realizar o procedimento de purificação do biodiesel, consistindo em duas grandes etapas: remoção da glicerina e purificação.

A remoção da glicerina ocorre através da decantação por gravidade, onde, devido à diferença de massa específica e de polaridade entre os materiais, há a formação de duas fases distintas, uma superior, contendo os ésteres, e uma inferior, contendo a glicerina bruta.

A etapa de purificação foca na retirada de resquícios de catalisador não reagido, de álcool, de água, de glicerol não decantado, entre outras impurezas da fase éster. Para tanto, existe a purificação com o uso de água ou *wet washing*, e a purificação sem o uso de água ou *dry washing*. De acordo com BERRIOS e SKELTON (2008), os dois métodos acima citados são, usualmente, aceitos quando se trata de purificação da fase éster, sendo o primeiro o mais tradicional.

2.4.1 Purificação com o Uso de Água ou Wet Washing

A purificação com o uso de água é feita através da adição de uma quantidade de água à fase éster, com uma posterior agitação e, por fim, um descanso para permitir a separação das fases polar e apolar via decantação. Em seguida, deve-se remover a fase aquosa e repetir o procedimento algumas vezes até que se tenha conseguido remover as impurezas do éster. Normalmente, define-se um número de lavagens mínimo, entre 2 e 4 lavagens.

Ao fim dessa etapa, o éster deve ser submetido a uma caracterização, ou seja, realização de uma série de análises físico-químicas para se atestar o cumprimento de todas as exigências e padrões de qualidade da ANP para o biodiesel. Esses padrões estão determinados na resolução ANP N°45 de 25 de agosto de 2014 e serão abordados mais detalhadamente do decorrer do presente trabalho.

2.4.2 Purificação sem o Uso de Água ou Dry Washing

A purificação sem uso de água é tida como uma alternativa àquela que utiliza relevante quantidade de água para remoção de impurezas do biodiesel. Esse modelo de purificação do biodiesel é, relativamente, novo e foca na retirada completa da água do processo pelo uso de alguns materiais específicos dotados de uma capacidade de favorecer a aderência de compostos em suas superfícies. Essa propriedade é a adsorção, onde um sólido, no caso o adsorvente, entra em contato com um fluido qualquer, e promove a transferência de massa para sua superfície.

2.5 Propriedades e Características do Biodiesel

De acordo com a ARAÚJO (2005) em seu Painel Setorial de Biodiesel, as premissas básicas e fundamentais para a determinação de uma especificação para o biodiesel são relacionadas a três grandes áreas: indústria automotiva, refino de petróleo e produtor de biodiesel. É importante considerar a indústria automotiva para que as especificações estabelecidas pela ANP para o biodiesel não sejam tão rígidas que prejudiquem o motor à combustão, tampouco afetem sua eficiência ou danifiquem peças ou sistemas. Em relação ao refino de petróleo, as especificações do biodiesel devem ser tais que, ao fazer a adição de biodiesel ao diesel fóssil, não se produza qualquer prejuízo tanto para as especificações do diesel, quanto para a armazenagem e o transporte. Por fim, deve-se levar em conta o produtor de biodiesel quando da determinação de especificações, justamente, para que se

consiga estabelecer análises e/ ou metodologias simples e de baixo custo, para não onerar excessivamente o produtor e tampouco o usuário final.

No Brasil, para que um produto seja classificado, propriamente, como biodiesel, ele deve ser analisado através de diversos testes físico-químicos e ter seus resultados dentro dos padrões determinados pela resolução N°45 de 25 de agosto de 2014 da ANP. Nela, estão elencadas todas as análises e seus respectivos limites, sendo baseada em normas técnicas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e em normas internacionais da *International Organization for Standardization* (ISO), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN).

Na Tabela 3 a seguir, tem-se listadas algumas das análises que devem ser realizadas em um produto para ele ser especificado como biodiesel, bem como seus limites determinados.

A especificação rígida do biodiesel é importante para que se garanta, em qualquer parte do Brasil, que sua utilização não irá prejudicar o funcionamento do motor à combustão (assemelhando-se, assim, ao diesel de petróleo), como seria o caso na utilização de óleos vegetais diretamente.

Esses problemas ocorrem por diversos motivos, mas um dos mais destacados é a viscosidade, a qual é até 10 vezes maior no óleo do que no biodiesel, causando assim, uma maior dificuldade de escoamento do combustível para as câmaras de combustão do motor, de acordo com KARAOSMANOGLU et al (1995).

Nesse mesmo sentido, MEHER (2004) ressalta que o óleo vegetal tem baixa volatilidade, justamente, devido ao seu alto ponto de ebulição (moléculas de alta massa molecular), o que influi na qualidade da reação de combustão do material.

Tabela 3 – Algumas propriedades exigidas para o biodiesel no Brasil.

CARACTERÍSTICA	LIMITE	UNIDADE	MÉTODO - ABNT NBR
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa Específica a 20 °C	850 - 900	kg/m ³	7148, 14065
Viscosidade Cinemática a 40 °C	3,0 – 6,0	mm ² /s	10441
Teor de Água, máx.	200	mg/kg	-
Contaminação Total, máx.	-	ppm	15995
Ponto de Fulgor, mín.	100	°C	14598
Teor de Éster, mín.	96,5	% massa	15764
Cinzas Sulfatadas, máx.			6294
Enxofre Total, máx.	10	mg/kg	15867
Sódio + Potássio, máx.	5	mg/kg	15553, 15556
Cálcio + Magnésio, máx.	5	mg/kg	15553, 15556
Fósforo, máx.	10	mg/kg	15553
Índice de Acidez, máx.	0,50	mg KOH/g	14448
Glicerol Livre, máx.	0,02	% massa	15771, 15908
Glicerol Total, máx.	0,25	% massa	15344, 15908
Monoacilglicerol, máx.	0,7	% massa	15342, 15344, 15908
Diacilglicerol, máx.	0,20	% massa	15342, 15344, 15908
Triacilglicerol, máx.	0,20	% massa	15342, 15344, 15908
Metanol e/ ou Etanol, máx.	0,20	% massa	15343
Estabilidade à Oxidação a 110 °C, mín.	8	hora	-

Fonte: Adaptado da Resolução N°45 de 25 de agosto de 2014 da ANP.

2.6 Problemas Encontrados no Biodiesel fora de Especificação

Biodiesel fora de especificação e que é utilizado em motores à combustão pode causar, de acordo com MEHER (2006), formação de coque nos bicos injetores

e de depósitos de carbono, problemas de vaporização, combustão incompleta e de lubrificação. Além disso, como destaca a Tabela 4, podem ocorrer acúmulo e cristalização de glicerol nas partes móveis do motor, corrosão das peças metálicas devido à presença de água em excesso, alteração das propriedades do fluido lubrificante do motor, perda de rendimento e aumento de consumo de combustível, aumento de emissão de certos gases poluentes, entre muitos outros problemas.

Tabela 4 – Relação das principais impurezas com suas consequências em um motor de ciclo diesel.

CONTAMINAÇÃO	EFEITO	FALHA
Metanol Livre	Corrosão do alumínio e do zinco	Corrosão
	Diminuição do ponto de fulgor	
Catalisador (Na, K)	Produção de partículas sólidas	Entupimento dos injetores
Água Dissolvida no Biodiesel	Formação de Ácidos Graxos	Entupimento dos filtros
Água Livre em Misturas	Corrosão de todas as partes metálicas	Corrosão e formação de depósitos
	Proliferação de bactérias	
	Aumento da condutividade elétrica	
Glicerina Livre, Mono e Diacilgliceróis	Corrosão de metais não ferrosos	Entupimento dos filtros Coqueificação nos injetores
	Entupimento dos filtros de celulose	
	Sedimentação em partes móveis	
Ácidos Graxos Livres	Geração de calor excessivo nas bombas	Falha nas bombas Baixa atomização do combustível
	Maior tensão entre componentes	
Impurezas Sólidas	Problemas de lubricidade	Reduzido tempo de serviço
Ácidos Corrosivos (fórmico e acético)	Corrosão de todas as partes metálicas	Corrosão
Produtos de Polimerização	Formação de depósitos	Entupimento dos filtros Formação de depósitos

Fonte: Adaptado de FELIZARDO (2003) apud FACCINI (2008).

Além de problemas de usabilidade, o biodiesel fora de especificação trás problemas antes até da sua utilização, quando está armazenado em tanques. Se o teor de glicerina estiver fora de especificação, pode ocorrer decantação da glicerina nos tanques de armazenagem, formando uma fase passível de ser transferida aos veículos, por exemplo. Caso haja problemas de especificação no teor de água, a indução da corrosão em metais pode acontecer, reduzindo a vida útil dos tanques de armazenagem e exigindo expensas com manutenção.

3 MATERIAIS ADSORVENTES

“A esperança é o sonho do homem
acordado.”
(Aristóteles)

Atualmente, há diversos tipos de adsorventes possíveis de serem utilizados no setor de biocombustíveis para promover, eficientemente, a etapa de purificação do biodiesel.

A ideia principal é realizar a purificação adsorptiva do biodiesel, através da aplicação de um fenômeno físico ou químico, removendo as impurezas nele presentes (os adsorbatos) através de um material sólido (o adsorvente). O princípio que rege esse processo é a adsorção, definida como a aderência de moléculas de um fluido em uma superfície sólida, tudo devido à ação da transferência de massa e da ocorrência de ligações químicas entre ambos. Dessa forma, promove-se a transferência de certo(s) produto(s) de um meio para outro, facilitando assim a purificação do biodiesel.

Nos últimos anos, um número até relevante de autores e de publicações sobre o tema da purificação de biodiesel via adsorção surgiram, e sua maioria, à parte as especificidades investigadas por cada um, almejavam encontrar adsorventes com grande capacidade de remover impurezas do biodiesel da forma mais eficiente e economicamente viável. Quer dizer, objetiva-se, em um panorama geral, identificar os materiais que conseguem melhorar o biodiesel em um tempo reacional ideal, com a menor quantidade possível, em uma ampla faixa de temperaturas, que não tenham sua capacidade influenciada por quaisquer impurezas, que possam ser reutilizados, que precisem do mínimo pré-tratamento e que sejam baratos.

São muitos os pontos a serem investigados por que a indústria em questão trabalha com grandes volumes de material e com grande quantidade de reagentes,

além de ter muitas exigências de qualidade e de custos. Dessa forma, é mister equilibrar a qualidade e a eficiência do material com o custo/ impacto econômico. Muitas vezes, o melhor material não será o escolhido, justamente, por ser excessivamente caro e, assim, antieconômico para indústria.

Notadamente, podem-se verificar duas grandes vertentes ligadas à investigação de adsorventes para a purificação do biodiesel. A de adsorventes comerciais e a de adsorventes alternativos. A primeira foca na investigação da capacidade adsorvente de alguns adsorventes comerciais, de diferentes bases constituintes, em adequar a fase éster da reação de transesterificação às especificações exigidas pela ANP. Já a segunda foca na identificação e nos testes capacitivos de materiais alternativos, que sejam oriundos de resíduos de processos ou materiais brutos, de custo baixo e amplo acesso.

Diversos autores discutiram em seus trabalhos a possível utilização de alguns adsorventes comerciais e a qualidade da purificação do biodiesel, quando comparada com a purificação tradicional, feita utilizando lavagens com água. Além disso, foi investigada a efetividade dos agentes, especificamente, para certos parâmetros de qualidade da ANP, como teor de glicerina e de água, índice de acidez e de alcalinidade. Entre eles, citam-se FACCINI (2008), FACCINI et al (2011), CAVALLARI (2012), SILVA et al (2009), WALL (2009), YORI et al (2007), MAZZIERI, VERA e YORI (2008), BERRIOS e SKELTON (2008) e CHEN et al (2012). Os adsorventes alvos dos estudos acima foram estes:

- ❖ Magnésio silicatos
- ❖ Resinas de Troca Iônica e Catiônica
- ❖ Sílica
- ❖ Carvão Ativado
- ❖ Zeólitas
- ❖ Argila (Bentonítica e Esmectítica)
- ❖ Diatomita

FACCINI (2008) e FACCINI et al (2011) utilizaram em seus experimentos os adsorventes Magnesol®, Purolite® PD206, Amberlite BD10 DRY® e sílica amorfa. SILVA et al (2009) utilizaram argila esmectítica, diatomita e sílica amorfa, confrontando os resultados obtidos com aqueles obtidos com a resina Purolite® PD 206. WALL (2009) realizou experimentos utilizando as resinas T45BD e T45BDMP da Thermax® Company e BD10 DRY da Rohm & Haas®. YORI et al (2007), por sua vez, utilizaram somente sílica gel em seus estudos para verificar a capacidade adsortiva de glicerol.

BERRIOS e SKELTON (2008) fizeram estudos utilizando tanto resinas de troca iônica (Rohm & Haas® BD10 DRY e Purolite® PD206) quanto magnésio silicatos (Magnesol®), comparando seus resultados com a purificação utilizando água. CHEN et al (2012) seguiram por um caminho semelhante a todos os autores acima citados, mas buscaram estudar resinas de troca iônica sulfonadas para a adsorção de glicerol. Foi-se utilizado a XAD1180 da Rohm & Haas®, que passou por um pré-tratamento para formar dois diferentes materiais, um impregnado com hidrogênio (1180H) e outro com sódio (1180Na).

Outros autores investigaram alternativas mais baratas ou, ao menos, mais sustentáveis para a realização da purificação adsortiva de biodiesel, com foco em dar uma nova utilização para um rejeito que seria descartado, reaproveitando resíduos sólidos, agregando valor e sugerindo novas opções de investimento e de lucro para empresas. Sendo assim, desenvolveram-se estudos com foco na cinza de carvão (CC), ou, em inglês, *fly ash*, produzida durante a combustão do carvão mineral em termoelétricas ou unidades semelhantes geradoras de energia. O diferencial da CC reside, justamente, na sua composição e nas possibilidades que ela pode, teoricamente, trazer.

De acordo com AKGERMAN e ZARDKOOHI (1996), de cujo trabalho obteve-se a Tabela 5, pode-se perceber que a CC é bastante abundante em óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), além de outros metais em menores quantidades,

o que pode torná-la utilizável como adsorvente por que o silício, por exemplo, é, comprovadamente, um eficiente adsorvente.

Tabela 5 – Composição química de uma amostra de cinza de carvão.

ÓXIDO METÁLICO	% PRESENTE	ÓXIDO METÁLICO	% PRESENTE
Sílica, SiO ₂	64,5	Potássio, K ₂ O	0,97
Alumínio, Al ₂ O ₃	21,1	Manganês, MnO ₂	0,12
Ferro, Fe ₂ O ₃	3,05	Enxofre, SO ₃	0,13
Cálcio, CaO	6,87	Fósforo, P ₂ O ₅	0,20
Titânio, TiO ₂	0,71	Carbono	0,0
Sódio, Na ₂ O	1,04	Total	99,77

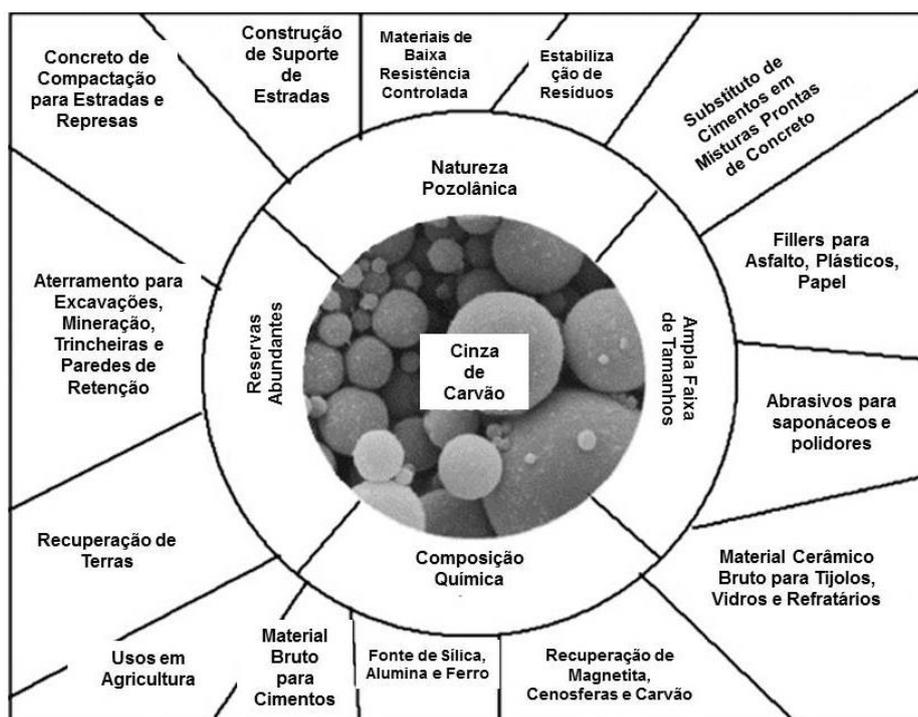
Fonte: Adaptado de AKGERMAN e ZARDKOOHI (1996).

Adiciona-se a isso também o fato de que o conteúdo de alumínio presente na CC, de acordo com AHMARRUZAMAN (2010) pode ser utilizado para a produção de zeólitas, que são alumino silicatos cristalinos porosos com capacidade adsortiva já conhecida, e que podem ter origem sintética ou natural. Como reforça CAVALLARI (2012), dependendo da relação silício/ alumínio da zeólita, haverá diferenciação na capacidade de adsorção. Evidenciando-se na maior afinidade da zeólita por moléculas polares quando é rica em alumínio e na maior afinidade por moléculas apolares quando é rica em silício.

A cinza de carvão, aos olhos da indústria energética, é um resíduo sem tanta utilidade prática que é gerado em grande quantidade e pouco reutilizado, mas que, efetivamente, possui um grande valor agregado, podendo ser, amplamente, utilizado em diversas indústrias, não somente na de biocombustíveis para a purificação de biodiesel. Como exemplifica a Figura 7, a CC pode ser utilizada na construção civil como aditivo de concreto e de asfalto, além de constituinte de tijolos, na indústria química, misturada a plásticos e a papeis, na agricultura, como componente de solos, entre outras aplicações.

A CC pode ser classificada em dois tipos principais de acordo com o trabalho de IYER e SCOTT (2001), os quais são, diretamente, relacionados com o tipo e com a qualidade do carvão originário, pois quanto maior o teor de carbono, maior será o seu poder calorífico e mais eficiente será a sua combustão.

Figura 7 – Esquema indicando as diversas possíveis utilidades da cinza de carvão.



Fonte: Adaptado de WANG e WU (2006).

Em ordem crescente de teor de carbono, tem-se o carvão tipo turfa, linhito, hulha (ou betuminoso) e antracito. A cinza originária do carvão antracito e hulha são denominadas tipo F. Enquanto que as originárias do linhito são denominadas do tipo C. Diversos autores elaboraram estudos focando na utilização da cinza de carvão como adsorvente, como WANG e WU (2006), IYER e SCOTT (2001), AKGERMAN e ZARDKOOHI (1996), BHANDARI, VOLLI e PURKAIT (2015) e SHIN, LEE e KOOK (1995).

WANG e WU (2006) investigaram a CC como adsorvente de diferentes poluentes da água, entre eles metais pesados como chumbo, níquel, cromo, zinco e

cádmio, e componentes nitrogenados e sulfurados. IYER e SCOTT (2001), SHIN, LEE e KOOK (1995) e SHIH e CHANG (1996), por exemplo, propuseram metodologias para a formação de zeólitas através da cinza de carvão e citaram diversos autores que realizaram testes de adsorção com a CC em diferentes componentes. Por sua vez, AKGERMAN e ZARDKOOHI (1996) investigaram a capacidade de adsorção da cinza de carvão para compostos fenólicos e obtiveram bons resultados. BHANDARI, VOLLI e PURKAIT (2015) estudaram a produção de dois tipos de zeólitas (Z e A) a partir de um tratamento básico após a calcinação, variando diferentes condições de processo, dentre elas a relação silício/ alumínio.

Avançando um pouco mais na busca por possíveis materiais adsorventes, sempre com a ideia de menor custo e maior eficiência possível, alguns pesquisadores começaram a estudar a casca de arroz (CA) e a sua cinza (CCA), em inglês, *rice husk* e *rice husk ash*, como fonte alternativa de adsorventes para a remoção de impurezas e para a purificação do biodiesel. AMARUZZAMAN (2010), por exemplo, cita que existem diversos tipos biomassa cujas cinzas tem propriedades semelhantes às da cinza de carvão, como a casca de arroz e de trigo, a madeira (celulose) e o bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 8 – Amostra de casca de arroz utilizada neste trabalho.



Fonte: Autor.

A CA destacou-se como possibilidade, semelhante à cinza de carvão, devido aos seus constituintes e composições, pois, de acordo com SILVA JÚNIOR (2009), ela é composta por 80 % de elementos orgânicos, sendo 50 % celulose e hemicelulose, 25 % lignina e 5 % óleos e proteínas, e por 20 % de elementos inorgânicos, sendo 18 % de dióxido de silício (SiO_2) e 2 % de impurezas diversas. Pode-se verificar isso mais detalhadamente na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química detalhada de uma casca de arroz a partir de diferentes referências.

COMPOSIÇÃO DA CASCA DE ARROZ (%)					
Celulose	32,24	34,40	29,20	32,24	33,47
Hemicelulose	21,34	29,30	20,10	21,34	21,03
Lignina	21,44	19,20	30,70	21,44	26,70
Extrativos	1,82	-	-	1,82	-
Água	8,11	-	-	8,11	-
Cinza Mineral	15,05	17,10	-	15,05	-

Fonte: Adaptado de AHMARUZZAMAN e GUPTA (2011).

De acordo com PATEL, KARERA e PRASANNA (1987) e POUHEY (2006), o silício está, mais fortemente, presente na CA na epiderme externa, tendo ainda traços na parte interna, diretamente, em contato com o grão de arroz. A quantidade de silício presente na casca de arroz é considerável e, por isso, diversos autores aventaram a possibilidade de usá-la, justamente, por conter um material adsorvente já conhecido. Assim, poder-se-ia dar uma utilização qualificada para esse resíduo, e conseguir transformá-lo em um adsorvente eficiente e barato.

Vale ressaltar que a CCA é produzida a partir da calcinação da casca em altas temperaturas, promovendo a combustão da parte orgânica, restando somente os componentes inorgânicos, como demonstra a Tabela 7. Nela pode-se verificar o alto teor de sílica, o que comprova que a casca de arroz pode ser no mínimo uma fonte barata de sílica com excelente grau de pureza.

Tabela 7 – Composição química da cinza da casca de arroz a partir de diferentes referências.

COMPOSIÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ (%)						
SiO ₂	94,50	92,00	94,64	88,47	81,09	92,40
Al ₂ O ₃	-	0,29	-	-	0,05	0,30
Fe ₂ O ₃	<0,50	0,10	0,23	0,40	0,14	0,40
CaO	0,25	1,28	1,89	1,80	1,07	0,70
MgO	0,23	0,37	0,96	0,71	0,75	0,30
Na ₂ O	0,78	0,05	0,39	0,26	-	0,07
K ₂ O	1,18	2,19	0,58	2,50	1,39	2,54
SO ₃	0,60	0,94	-	-	1,45	-
C	-	3,43	-	-	8,73	2,31
Zn (ppm)	-	-	18,20	32,28	-	-
Mn (ppm)	-	-	52,24	56,44	-	-
Cu (ppm)	-	-	32,17	16,98	-	-
Cd (ppm)	-	-	0,48	0,49	-	-

Fonte: Adaptado de AHMARUZZAMAN e GUPTA (2011).

Nesse sentido, alguns autores como AHMARUZZAMAN e GUPTA (2011), CONRADT, PIMKHAOKHAM e LEELA-ADISORN (1992), CHANDRASEKHAR et al (2003), KUMAR et al (2012), CHAKRAVERTY, MISHRA e BANERJEE (1988), RIVEROS e GARZA (1986), LUDUEÑA et al (2011), MANIQUE et al (2012) e GOMES et al (2015) podem ser destacados.

AHMARUZZAMAN e GUPTA (2011) investigaram a utilização da CA e da CCA na purificação de águas de descarte contaminadas com diferentes poluentes, como metais pesados, compostos orgânicos e pesticidas. Além disso, os autores ressaltam a possibilidade de modificar quimicamente a casca de arroz e a consequente melhora da sua capacidade adsorvente. Já MANIQUE et al (2012), analisaram o potencial da CCA como adsorvente para a purificação de biodiesel de óleo residual, considerando diferentes concentrações, e comparando os resultados com a adsorção com Magnesol® e com a purificação com o uso de água.

CHANDRASEKHAR et al (2003) analisaram a produção de sílica cristalina ou amorfa a partir da cinza da casca de arroz, dependendo da forma que um tratamento térmico é realizado. De acordo com os autores, submetendo a casca de arroz a aquecimento em temperaturas baixas (500 – 600 °C), produz-se sílica amorfa. Enquanto que em temperaturas mais elevadas (800 – 1150 °C) obtêm-se variações de sílica cristalina. Mais do que isso, os autores destacam os tratamentos ácidos promovidos por diversos outros pesquisadores com o objetivo de branquear e purificar a sílica da CA. Por fim, eles elencam diferentes usos da sílica da CA, como na indústria de cimentos, de polímeros, entre outras, da mesma forma que KUMAR et al (2012). RIVEROS e GARZA (1986), da mesma forma, investigaram a possibilidade de produção de sílica pura a partir da casca de arroz baseada em metodologias focadas no tratamento ácido.

Já LUDUEÑA et al (2011) propõem a remoção da sílica presente na casca de arroz e na concentração de celulose sem a necessidade de processos térmicos (calcinação). Para isso, os autores sugerem uma metodologia baseada no uso de soluções básicas seguidas de soluções ácidas e investigam quais bases seriam as melhores a serem utilizadas. De acordo com PATEL, KARERA e PRASANNA (1987), reforçando o já citado, o NaOH reage com o silício da CA, dissolvendo-o e formando um sal, o silicato de sódio (Na_2SiO_3). Assim, o silício é extraído da casca. GOMES et al (2015), por sua vez, buscaram analisar, para o biodiesel, a capacidade de adsorção e de purificação de alguns materiais (amido de batata, de milho, de arroz, de mandioca e celulose de eucalipto), comparando seus resultados com o adsorvente comercial Select 450® da empresa Oil-Dri®. Eles realizaram diferentes experimentos utilizando quantidades variadas dos materiais a 25 °C, 150 RPM e durante 10 minutos. Os parâmetros avaliados para verificar a eficiência da purificação foram índice de acidez e alcalinidade cominada, teor de glicerina livre e turbidez, sempre se referenciando às exigências da ANP. No fim, verificou-se a viabilidade de realizar a purificação adsortiva de um biodiesel com todos esses adsorventes naturais, independente da quantidade utilizada, sendo que o amido de milho e o de mandioca foram os mais destacados.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

“O sucesso nasce do querer, da
determinação e da persistência em se
chegar a um objetivo.”
(José de Alencar)

Este trabalho foi, essencialmente, dividido em duas partes, a produção de biodiesel via reação de transesterificação e a purificação adsortiva dos ésteres utilizando casca de arroz em diferentes condições de tratamento. Objetiva-se identificar a viabilidade do uso da CA como adsorvente e, conseqüentemente, como um eficiente substituinte à água na etapa de purificação de biodiesel.

4.1 Produção de Biodiesel

Utilizou-se 750 gramas de óleo de soja da marca Liza – Cargill® para a produção de biodiesel via reação de transesterificação com excesso de 100 % de metanol, ou seja, em uma relação óleo : metanol de 1:6. Definiu-se previamente que se utilizaria 1 % em massa de solução catalisadora de hidróxido de potássio previamente preparada e que a reação duraria 1 hora com agitação vigorosa na temperatura de 40 °C. Essas predeterminações estão sumarizadas na Tabela 8. A reação foi feita em balão de fundo chato com aquecimento e agitação promovidos por uma chapa aquecedora e sistema de refluxo, de acordo com a Figura 8.

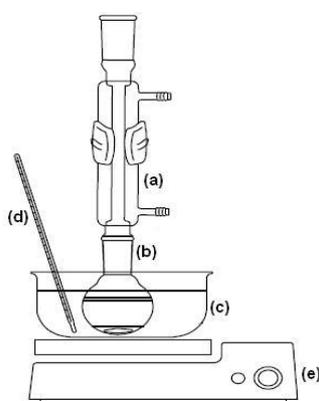
Tabela 8 – Condições reacionais para a produção do biodiesel de soja.

CONDIÇÕES REACIONAIS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA	
Solução Catalisadora:	1 % da massa do óleo
Massa Molar Média do Óleo de Soja (g/ mol):	866,2129
Excesso Reacional de Metanol:	100 %, ou seja, 1:6
Agitação:	Vigorosa
Aquecimento:	40 °C
Tempo Reacional:	1 hora

Fonte: Autor.

Para realizar-se o cálculo do volume de metanol a ser utilizado, fez-se o cálculo da massa molar média do óleo de soja, baseado na composição percentual de ácidos graxos do óleo de soja de KINCS (1985) conjuntamente com os dados de massa molar de cada ácido graxo retirado da plataforma digital Chemspider da *Royal Society of Chemistry* (RSC). Para o cálculo propriamente dito, baseou-se na equação de PIGHINELLI (2007) para a massa molar média.

Figura 9 – Esquema reacional para a produção de biodiesel por transesterificação. a) Condensador. b) Balão de fundo chato. c) Banho de glicerina. d) Termômetro. e) Chapa aquecedora.



Fonte: OLIVEIRA et al (2010).

Com esse valor, o da massa molar do álcool e o da densidade do óleo e do álcool, calcularam-se os números de mol de óleo e de álcool existentes e, assim, obteve-se o volume de álcool necessário para permitir a ocorrência da transesterificação nas condições estabelecidas.

$$MM_{mo} = 3 * (\sum \% AG * MM_{ag}) * MM_{gli} - MM_{agua} \quad (1)$$

Sendo:

MM_{mo} = Massa Molar Média do Óleo (g/mol)

$\%AG$ = Porcentagem de cada Ácido Graxo existente no Óleo

MM_{ag} = Massa Molar de cada Ácido Graxo existente no Óleo (g/mol)

MM_{gli} = Massa Molar do Glicerol (g/mol)

MM_{agua} = Massa Molar da Água (g/mol)

Após a reação de transesterificação, transferiu-se o produto para um funil de decantação e, após 24 horas de espera, removeu-se toda a fase glicerina que se depositou na parte inferior. A fase éster que restou foi destilada a vácuo para a remoção de quaisquer traços de álcool não reagido e água presentes. Finalmente, utilizou-se a fase éster na segunda parte deste trabalho, sendo, previamente, caracterizada através de análises específicas, detalhadas mais a frente.

4.2 Purificação Adsorativa do Biodiesel

Nesta parte do trabalho, busca-se investigar a capacidade adsorativa da casca de arroz quando utilizada para a purificação do produto da transesterificação do óleo de soja, quer dizer, na remoção de impurezas e na adequação das suas propriedades às exigências da ANP para biodiesel. Sendo assim, baseando-se, principalmente, nos trabalhos de PATEL, KARERA e PRASANNA (1987), LUDUEÑA et al (2011) e GOMES et al (2015) definiu-se a metodologia para a investigação das propriedades adsorativas da CA.

Propuseram-se experimentos de interação entre a CA e o produto da reação de transesterificação, sendo ela utilizada em diferentes condições de pré-tratamento.

Condições das amostras de casca de arroz na investigação:

- ❖ Experimento 1: Casca de arroz bruta (CAB)
- ❖ Experimento 2: Casca de arroz lavada (CAL)
- ❖ Experimento 3: Casca de arroz lavada + H_2SO_4 (2N) + 1h
- ❖ Experimento 4: Casca de arroz lavada + H_2SO_4 (2N) + 2h
- ❖ Experimento 5: Casca de arroz lavada + H_2SO_4 (2N) + 4h
- ❖ Experimento 6: Casca de arroz lavada + H_2SO_4 (4N) + 2h

- ❖ Experimento 7: Casca de arroz lavada + HCl (2N) + 1h
- ❖ Experimento 8: Casca de arroz lavada + HCl (2N) + 2h
- ❖ Experimento 9: Casca de arroz lavada 10 %

A casca bruta foi utilizada como adquirida, sem nenhum pré-tratamento, enquanto que a casca lavada e todas as outras se fez a lavagem com água destilada e a posterior secagem em estufa a 102 °C. Para as amostras tratadas com ácido, baseado em PATEL, KARERA e PRASANNA (1987), utilizaram-se dois tipos de ácidos fortes, ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl), a partir dos quais produziram-se soluções com duas concentrações normais diferentes, 2N e 4N. Para cada amostra, utilizou-se um tempo diferente de reação com o ácido, 1 hora, 2 horas ou 4 horas. Após o tratamento, cada amostra de CA foi filtrada a vácuo com funil de Büchner e papel de filtro, sendo lavadas com água destilada para a total remoção de possíveis resíduos das soluções ácidas, e secadas em estufa a 102 °C.

O procedimento experimental de interação entre o produto da reação de transesterificação e a CA teve suas condições padronizadas, sendo utilizados 5 % em massa de CA, por um tempo de 10 minutos à temperatura ambiente, utilizando um balão de fundo chato. Por fim, decidiu-se ainda investigar o comportamento das propriedades dos ésteres quando a quantidade de CA utilizada fosse maior, logo se fez também experimentos com 10 % em massa de CA lavada, seguindo as mesmas condições experimentais padronizadas.

4.3 Análises de Caracterização

Em cada uma das etapas dessa investigação experimental, realizaram-se algumas análises, baseado na Resolução ANP N° 45 de 25 de agosto de 2014, que revogou a Resolução N° 7 de 19 de março de 2008 e tornou os critérios de avaliação mais restritivos para o biodiesel.

4.3.1 Massa Específica a 20 °C (ME20)

A massa específica a 20 °C é mensurada neste trabalho tendo como base a norma ABNT NBR 7148 “Petróleo e derivados de petróleo — Determinação da massa específica, densidade relativa e °API — Método do densímetro”. Assim, utilizou-se um equipamento Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000 o qual retorna o valor de forma automática. Sua unidade é g/ cm³ ou kg/ m³.

4.3.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C (VC40)

A viscosidade cinemática a 40 °C é mensurada neste trabalho tendo como base a norma ABNT NBR 14065 “Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital”. Assim, utilizou-se um equipamento Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000 o qual retorna o valor de forma automática. Sua unidade é em mm²/ s ou em centi Stokes (cSt). Ressalta-se que este equipamento calcula a VC40 a partir dos valores de massa específica a 40 °C e de viscosidade dinâmica a 40 °C, não medindo diretamente o valor de VC40, sendo então uma medição indireta.

4.3.5 Índice de Alcalinidade Livre (IAL)

O índice de alcalinidade livre é titulométrico e baseado no método da *American Oil Chemists' Society* (AOCS) Cd 3e – 02 “*Determination of Alkalinity in Fats and Oils*”. Ele visa indicar a quantidade de álcali presente na amostra analisada de forma livre, ou seja, sem estar junto com qualquer substância. Sua unidade é miliequivalente por grama (meq/ g), mas neste trabalho, será utilizado o ppm para tornar os resultados obtidos mais fáceis de serem interpretados.

No caso do biodiesel em discussão, verificar-se-á a quantidade de hidróxido de potássio oriundo da solução catalisadora ainda presente.

4.3.6 Índice de Alcalinidade Combinada (IAC)

O índice de alcalinidade combinada é titulométrico e baseado no método AOCS Cd 3e – 02 “*Determination of Alkalinity in Fats and Oils*”. Ele visa indicar a quantidade de álcali presente na amostra de forma combinada, ou seja, junto com os ésteres na forma de sabões. Sua unidade é miliequivalente por grama (meq/ g), mas neste trabalho, será utilizado o ppm para tornar os resultados obtidos mais fáceis de serem interpretados.

No caso do biodiesel em discussão, verificar-se-á a quantidade formada de sabão durante a transesterificação e, assim, ter-se-á um indicativo da eficiência da reação de transesterificação.

4.3.7 Índice de Alcalinidade Total (IAT)

O índice de alcalinidade total é titulométrico e baseado no método AOCS Cd 3e – 02 “*Determination of Alkalinity in Fats and Oils*”. Ele visa indicar a quantidade total de álcali presente na amostra, sendo, simplesmente, a soma do IAL e do IAC. Sua unidade é miliequivalente por grama (meq/ g), mas neste trabalho, será utilizado o ppm para tornar os resultados obtidos mais fáceis de serem interpretados.

4.3.8 Glicerina Livre (GL)

O método utilizado para a quantificação da GL neste trabalho é titulométrico e baseado no método AOCS Ca 14 - 56 “*Total, Free and Combined Glycerol Iodometric - Periodic Acid Method*”, na norma técnica da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D7637 – 10 “*Determination of Free Glycerin Assay by Titration (Sodium Meta Periodate)*” e na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15771 “*Biodiesel — Determinação de glicerina livre — Método volumétrico*”. Vale ressaltar que existem outros métodos para a

determinação de glicerina livre em uma amostra, através da cromatografia gasosa e descritas pelas normas ASTM D6584 e ABNT NBR 15908.

Esse método, essencialmente, objetiva indicar a quantidade de glicerina livre que está presente na amostra, bem como a quantidade de glicerina combinada, ou seja, aquela que ainda está conectada com uma ou mais moléculas de ésteres (DG e MG). Sua unidade é em porcentagem.

Neste trabalho, o foco principal será na quantificação da glicerina livre presentes nas amostras, justamente, para contribuir com a avaliação da capacidade adsortiva da CA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.”
(Thomas Edison)

5.1 Caracterização do Óleo de Soja

O óleo de soja Liza – Cargill® foi caracterizado focando-se em algumas propriedades físico-químicas mais relevantes para este estudo, conforme destaca a Tabela 9. Vale ressaltar a necessidade de observar a variação das propriedades quando se compara o óleo e o seu biodiesel, principalmente, em relação à massa específica e às viscosidades, as quais irão reduzir-se, mudança diretamente ligada à transesterificação e à modificação das moléculas de TG para éster.

Tabela 9 – Caracterização das bateladas de óleo de soja Liza – Cargill® e de biodiesel.

Análises de Caracterização	Óleo de Soja (1ª bat.)	Óleo de Soja (2ª bat.)	Biodiesel (1ª bat.)	Biodiesel (2ª bat.)
ME20, g/cm ³	0,9201	0,9203	0,8832	0,8825
VC40, mm ² /s ou cSt	31,528	31,699	4,0493	4,1664
IA, mg KOH/g	0,0	0,0	0,0	0,0
IAL, meq/ g	0,0	0,0	0,001808667	0,0
IAC, meq/ g	0,0002007	0,00019985	0,003147867	0,0024045
IAT, meq/ g	0,0002007	0,00019985	0,004956533	0,0024045
GL, %	-	-	0,3942	0,28608

Fonte: Autor.

5.2 Reação de Transesterificação do Óleo de Soja

Produziu-se biodiesel de soja em duas diferentes bateladas, fazendo-se necessário explicitar o cálculo realizado e o volume de cada reagente utilizado para a ocorrência da transesterificação, sendo destacado na Tabela 10. Fez-se isso,

simplesmente, para facilitar a percepção das quantidades utilizadas e das assunções feitas pelo autor.

Tabela 10 – Cálculos e volumes utilizados para a transesterificação.

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	
Massa de Óleo de Soja, grama	750,0
Densidade do Óleo de Soja, g/cm ³	0,9201
Volume de Óleo de Soja, mililitro	815,13
Massa Molar Média do Óleo de Soja, g/mol	866,22
Nº de mol de Óleo de Soja	0,86
Nº de mol Teórico de Metanol (estequiométrico)	2,60
Excesso Reacional de Metanol (%)	100,0
Nº de mol de Excesso Reacional	6,0
Nº de mol de Metanol Reacional (excesso)	5,1950
Massa de Metanol, grama	166,46
Densidade do Metanol, g/cm ³	0,792
Massa Molar do Metanol, g/mol	32,04
Volume de Metanol Utilizado, mililitro	210,17

Fonte: Autor.

Após cada reação, a fase glicerina foi removida e descartada, enquanto que a fase éster foi caracterizada seguindo os métodos já discutidos e explicados no tópico 4.3 do presente trabalho. Em síntese, eles encontram-se elencados na Tabela 9.

Observa-se que as propriedades obtidas nas duas bateladas foram bastante parecidas, quer dizer, conseguiu-se produzir ésteres de forma bem semelhante, garantindo uma repetibilidade eficiente da reação. Se houvesse muita discrepância entre os valores, poder-se-ia afirmar que uma das reações não foi tão favorecida (menos ésteres foram produzidos) e, caso fosse realizada a lavagem com água, favorecer-se-ia a formação de mais emulsões, justamente, por existirem muitos MG e DG. Convém destacar que a variação numérica das propriedades das diferentes bateladas é, simplesmente, devido a discrepâncias naturais de leitura do equipamento e a erros do operador nas análises titulométricas.

Vale ressaltar que o índice de acidez (IA) não foi avaliado mais profundamente no decorrer deste trabalho pelo fato de ele ser zero tanto para o óleo vegetal quanto para o biodiesel derivado dele, desta feita, como a reação foi catalisada por uma solução básica, essa propriedade se manteve. Outro argumento para corroborar com a afirmação é o de que o óleo vegetal tem excelente qualidade e não sofreu oxidação ou alterações físico-químicas, assim o PB derivado preserva a mesma característica.

Apesar de tudo, o IA tem uma grande importância neste trabalho, pois ele pode contribuir com a confirmação da ocorrência da adsorção, já que, em todos os experimentos, ele sempre se manteve zero (o limite máximo ANP é 0,5 mg KOH/g), o que confirma, ao menos em parte, que não ocorreu uma troca iônica entre as impurezas do produto e as substâncias da CA e, sim, a adsorção. Caso tivesse ocorrido uma troca iônica, o primeiro e mais simples indicativo seria a alteração da acidez da amostra, devido à liberação de íons ácidos na amostra. Haveria a captura de impurezas pela CA e, em troca, ocorreria a liberação de íons ácidos da CA.

5.3 Experimentos com a Casca de Arroz

Após a obtenção da fase éster originária do óleo de soja, promoveu-se vários experimentos com a casca de arroz em diferentes condições, desde bruta até reagida com soluções ácidas em diferentes concentrações e tempos. Assim, obtiveram-se os dados abaixo, sempre relativos às propriedades físico-químicas outrora definidas (tópico 4.3), os quais são os principais focos de discussão desta investigação científica. O objetivo aqui é verificar a capacidade adsorvente da casca de arroz e identificar possíveis problemas gerados por ela ao biodiesel de soja durante sua interação. Isso decorre do fato de que essas alterações podem deixar o biodiesel fora da especificação ANP e assim tornando a casca inútil para a aplicação que se propõe.

Observe-se que cada análise é comparada com o resultado referente à lavagem da fase éster com água, podendo assim dar uma melhor sensibilidade da qualidade do processo adsorativo da casca de arroz.

5.3.1 Avaliação da Massa Específica e das Viscosidades

Os resultados e as discussões a seguir irão fundamentar os argumentos para a possível utilização da CA como adsorvente de baixo custo para a purificação do biodiesel.

5.3.1.1 Massa Específica a 20 °C

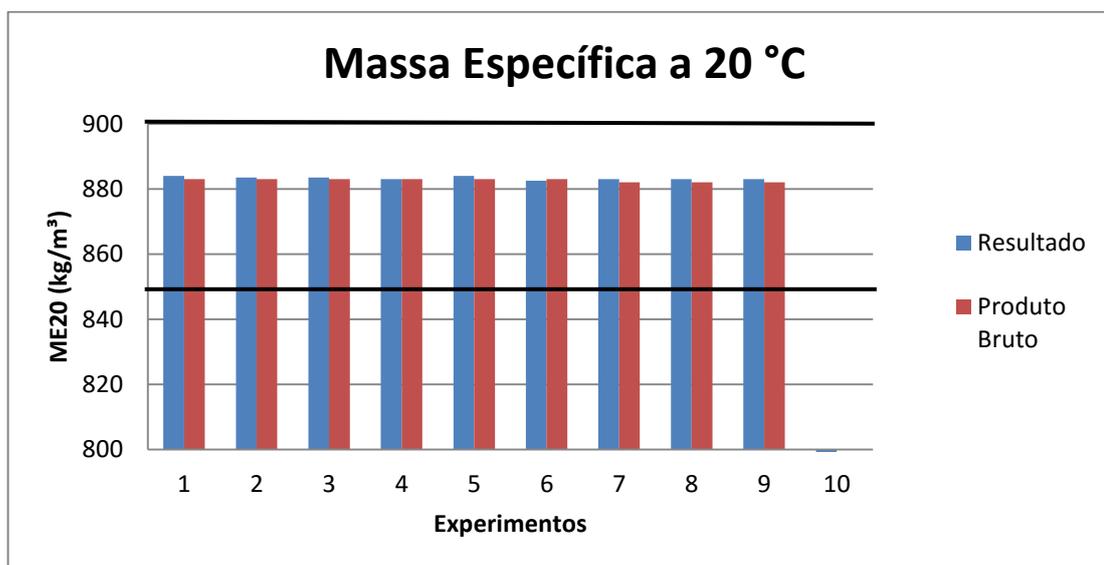
A análise de massa específica das amostras tem por objetivo verificar se a casca de arroz promove alguma alteração relevante durante o tempo em que está em contato com a fase éster, pois esta análise é uma especificação da ANP e possui limites mínimo e máximo determinados. A Tabela 11 e a Figura 10 a seguir indicam os resultados conseguidos para cada amostra deste trabalho.

Tabela 11 – Resultados obtidos para a massa específica a 20 °C.

ME20 (kg/m ³)					
Experimento	Nomenclatura	Média	Biodiesel Bruto	Limite Inferior ANP	Limite Superior ANP
1	PB + P5 % (Bruta)	884	883	850	900
2	PB + P5 % (Lavada)	884	883	850	900
3	PB + P5 % + H2SO4 (2N) + 1h	883	883	850	900
4	PB + P5 % + H2SO4 (2N) + 2h	883	883	850	900
5	PB + P5 % + H2SO4 (2N) + 4h	885	883	850	900
6	PB + P5 % + H2SO4 (4N) + 2h	882	883	850	900
7	PB + P5 % + HCL (2N) + 1h	883	882	850	900
8	PB + P5 % + HCL (2N) + 2h	883	882	850	900
9	PB + P10 %	883	882	850	900
10	PB + LAV.ÁGUA	-	882	850	900

Fonte: Autor.

Figura 10 – Variação da ME para cada experimento. Dados de acordo com a Tabela 11.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que os valores de massa específica de todas as amostras de ésteres estudadas não tiveram qualquer alteração expressiva e também não extrapolaram os limites inferior e superior estabelecido pela resolução da ANP. Dessa forma, pode-se afirmar que a utilização da casca de arroz não influencia negativamente a ME20 e, por isso, ela pode ser utilizada e pode entrar em contato diretamente com o produto da transesterificação.

Por conta disso, como a CA não causa modificações relevantes na ME20, ela pode ser considerada como um possível material para a purificação adsortiva de produtos da reação de transesterificação.

5.3.1.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C

Semelhante à ME20, a análise de viscosidade cinemática a 40 °C das amostras objetiva identificar quaisquer alterações (quando comparada com o produto bruto) relevantes durante o tempo em que a CA está em contato com a fase

éster, já que esta análise é uma especificação da ANP e possui limites mínimo e máximo determinados.

Para amostras enquadradas fora desses limites regulamentados, não se pode designar como biodiesel, fato esse que pode gerar prejuízos econômicos para indústrias e usinas. A Tabela 12 e a Figura 11 a seguir apresentam os resultados obtidos para cada amostra desta investigação.

Ao analisar, verifica-se que os valores obtidos para a viscosidade cinemática a 40 °C das amostras de ésteres não tiveram variações significantes em nenhum dos experimentos analisados e, mais do que isso, não ultrapassaram nenhum dos limites especificados pela ANP, os quais são restritivos para que produtos enquadrem-se como um biodiesel.

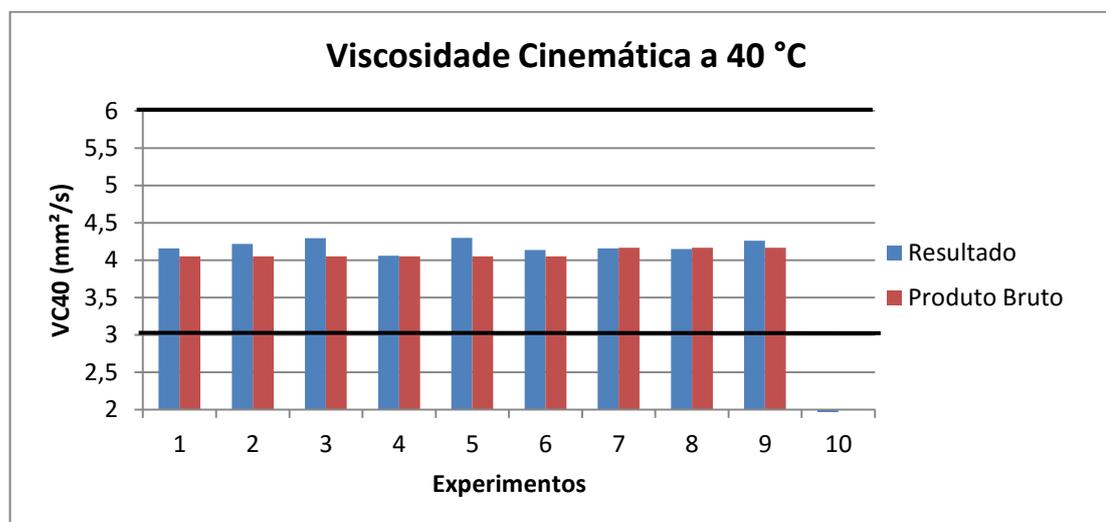
Devido a isso, pode-se afirmar que a CA não interfere nessa propriedade quando em contato, assim, esse fato contribui para sustentar a hipótese de que ela pode ser um adsorvente para a purificação de biodiesel.

Tabela 12 – Resultados obtidos para a viscosidade cinemática a 40 °C.

VC40 (mm ² /s)					
Experimentos	Nomenclatura	Média	Biodiesel Bruto	Limite Inferior ANP	Limite Superior ANP
1	PB + C5 % (Bruta)	4,156	4,049	3,00	6,00
2	PB + C5% (Lavada)	4,218	4,049	3,00	6,00
3	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 1h	4,294	4,049	3,00	6,00
4	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 2h	4,059	4,049	3,00	6,00
5	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 4h	4,297	4,049	3,00	6,00
6	PB + C5 % + H2SO4 (4N) + 2h	4,136	4,049	3,00	6,00
7	PB + C5 % + HCL (2N) + 1h	4,158	4,166	3,00	6,00
8	PB + C5 % + HCL (2N) + 2h	4,147	4,166	3,00	6,00
9	PB + C10 %	4,259	4,166	3,00	6,00
10	PB + LAV.ÁGUA	-	4,166	3,00	6,00

Fonte: Autor.

Figura 11 – Variação da VC a 40 °C para cada experimento. Dados de acordo com a Tabela 12.



Fonte: Autor.

5.3.2 Avaliação da Alcalinidade

Os resultados e as discussões a seguir irão fundamentar os argumentos para a possível utilização da casca de arroz como adsorvente de baixo custo para a purificação do biodiesel em relação ao IAL, IAC e IAT. Destaque para a comparação dos experimentos com o resultado da lavagem com água do mesmo biodiesel.

Os dados obtidos para o IAL dos diferentes experimentos utilizando a CA estão contidos na Tabela 13 a seguir e estão em meq/ g. Analisando as informações da tabela, percebe-se que, com a ação da casca de arroz nas suas várias condições de tratamento, há uma significativa redução do IAL das amostras de biodiesel, podendo-se afirmar que a adsorção aconteceu na interação casca-biodiesel e que conseguiu remover da fase éster os resquícios de catalisador livre na amostra. Tal afirmação pode ser feita, principalmente, por conta da simplicidade do experimento, onde ocorre a interação por si só, sem nenhuma indução ou influência externa. O IAL inicial do produto é 0,00315 meq/ g e se reduz para valores bastante baixos, muitos deles zero. Além disso, mesmo com as diferentes condições de tratamento da casca de arroz, não houve prejuízo na capacidade de adsorver álcalis.

Tabela 13 – Resultados obtidos para o índice de alcalinidade livre e combinada.

Índice de Alcalinidade Livre e Combinada (meq/ g)				
Experimentos	Nomenclatura	IAL	IAC	Produto Bruto
1	PB + C5 % (Bruta)	0,00042911	0,00072	0,00315
2	PB + C5 % (Lavada)	-	0,00060	0,00315
3	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 1h	0,0002	0,00085	0,00315
4	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 2h	-	0,00176	0,00315
5	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 4h	-	0,00236	0,00315
6	PB + C5 % + H2SO4 (4N) + 2h	-	0,000401	0,00315
7	PB + C5 % + HCL (2N) + 1h	-	0,00215	0,00240
8	PB + C5 % + HCL (2N) + 2h	-	0,00065	0,00240
9	PB + C10 %	-	0,00050	0,00240
10	PB + LAV.ÁGUA	-	0,00019	0,00240

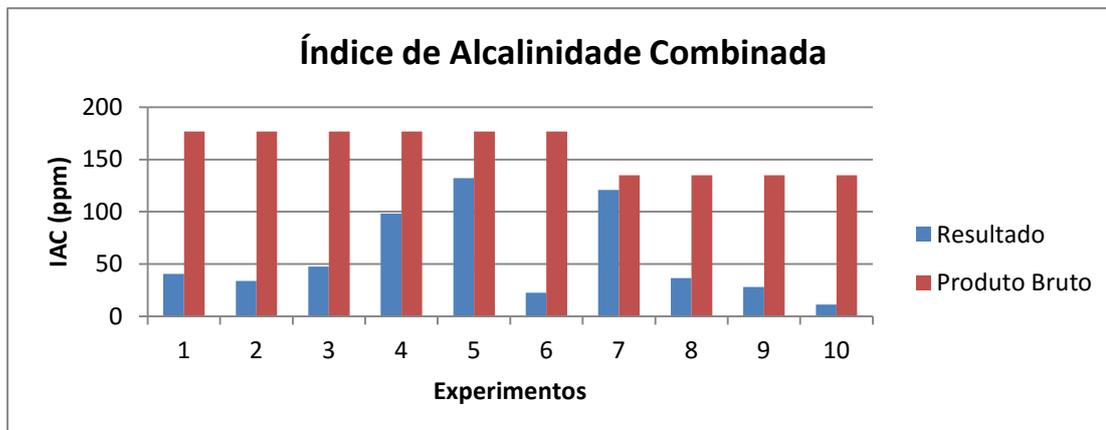
Fonte: Autor.

Os dados obtidos para o IAC dos diferentes experimentos utilizando a CA estão contidos na mesma Tabela 13, bem como na Figura 12.

Percebe-se que o índice de alcalinidade combinada das amostras, quando comparados com o seu valor inicial, sofreram reduções, sendo algumas bastante relevantes, como nos experimentos 1 (casca bruta), 2 (casca lavada), 3 (PB + C5% + H2SO4 (2N) + 1h, 6 (PB + C5% + H2SO4 (4N) + 2h) e 9 (PB + C10%). Para esses, as reduções foram todas bastante significativas, o que contribui com o argumento de que a adsorção entre a CA e as moléculas de sabões é efetiva, conseguindo remover esse tipo de impureza da fase éster.

Obviamente, verifica-se que alguns experimentos não tiveram tanto sucesso na redução do IAC, mesmo contribuindo para a sua diminuição, por menor que fosse. Uma hipótese para explicar esse comportamento é a severidade do ácido utilizado e o tempo de contato, pois as amostras de CA que tiveram o pior desempenho estiveram por mais tempo em contato com a solução ácida ou na presença de ácidos mais fortes.

Figura 12 – Resultado do IAC para cada experimento. Dados de acordo com a Tabela 13.



Fonte: Autor.

Exemplos disso são os experimentos 5 (PB + C5 % + H₂SO₄ (2N) + 4h), o qual ficou por quatro horas em contato com ácido sulfúrico, e o 7 (PB + C5 % + HCL (2N) + 1h), que ficou uma hora em contato com ácido clorídrico. Em 5, o tempo de contato foi bastante longo, o que pode ter consumido grande parte da estrutura celulósica da CA, em vez de somente promover orifícios na estrutura, que poderiam aumentar a área superficial da CA e contribuir mais com a adsorção, conforme sugeriram LUDUEÑA (2011) e PATEL (1987). Em 7, houve contato com um ácido mais forte do que o utilizado em 5 e, mesmo por um tempo mais curto, a corrosão foi mais severa, o que pode explicar a menor eficiência na adsorção de impurezas.

Os dados obtidos para o IAT dos diferentes experimentos utilizando a CA estão contidos na Tabela 14 abaixo, bem como na Figura 13.

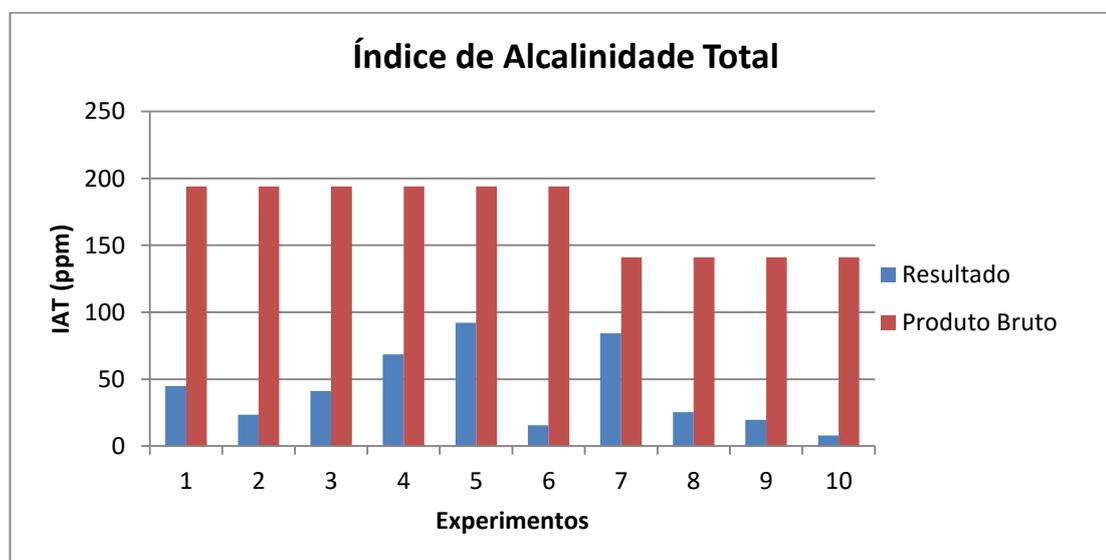
O resultado da tabela e do gráfico supracitado vem contribuir com as afirmações feitas para o IAL e o IAC, já que o IAT é, simplesmente, a combinação dos dois índices. Assim, pode-se perceber que a casca de arroz consegue adsorver tanto os resquícios de catalisador livre na fase éster quanto os sabões porventura existentes, já que, numericamente, reduz-se de 193,1 para valores em torno de 15.

Tabela 14 – Teor de potássio em ppm.

Teor de K (ppm) ⁸			
Experimentos	Nomenclatura	Média	Produto Bruto
1	PB + C5 % (Bruta)	44,9	193,8
2	PB + C5 % (Lavada)	23,5	193,8
3	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 1h	41,0	193,8
4	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 2h	68,6	193,8
5	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 4h	92,1	193,8
6	PB + C5 % + H2SO4 (4N) + 2h	15,7	193,8
7	PB + C5 % + HCL (2N) + 1h	84,2	140,9
8	PB + C5 % + HCL (2N) + 2h	25,4	140,9
9	PB + C10 %	19,6	140,9
10	PB + LAV.ÁGUA	7,8	140,9

Fonte: Autor.

Figura 13 – Resultado do IAT para cada experimento. Dados de acordo com a Tabela 14.



Fonte: Autor.

Além disso, pode-se perceber que os experimentos 5 e 7 apresentaram a menor redução do IAT, da mesma forma como ocorreu no IAC, o que ajuda a

⁸ Calculado a partir da IAT, convertendo para ppm de K.

corroborar com a ideia de que o tipo de ácido e o tempo de contato pode prejudicar a capacidade natural da casca de arroz em adsorver impurezas, dependendo de como seja utilizado. Isso pode ser também enaltecido quando se analisa os resultados dos experimentos somente com a CA, sem qualquer tratamento ácido (experimentos 1, 2 e 9), por que todos eles sempre apresentaram excelentes níveis de redução quando comparados com a fase éster bruta. Sendo assim, pode-se supor que o ácido afeta a natural propriedade adsortiva da casca de arroz.

Vale destacar também que a ANP não possui especificação para a alcalinidade, mas devem-se buscar os menores níveis sempre, justamente, por que o IAC indica a presença de sabões, mas também por que a presença de alcalinidade na amostra é um indicativo da presença de sódio e de potássio, os quais são especificados a, no máximo, 5 ppm.

5.3.3 Avaliação de Glicerina Livre

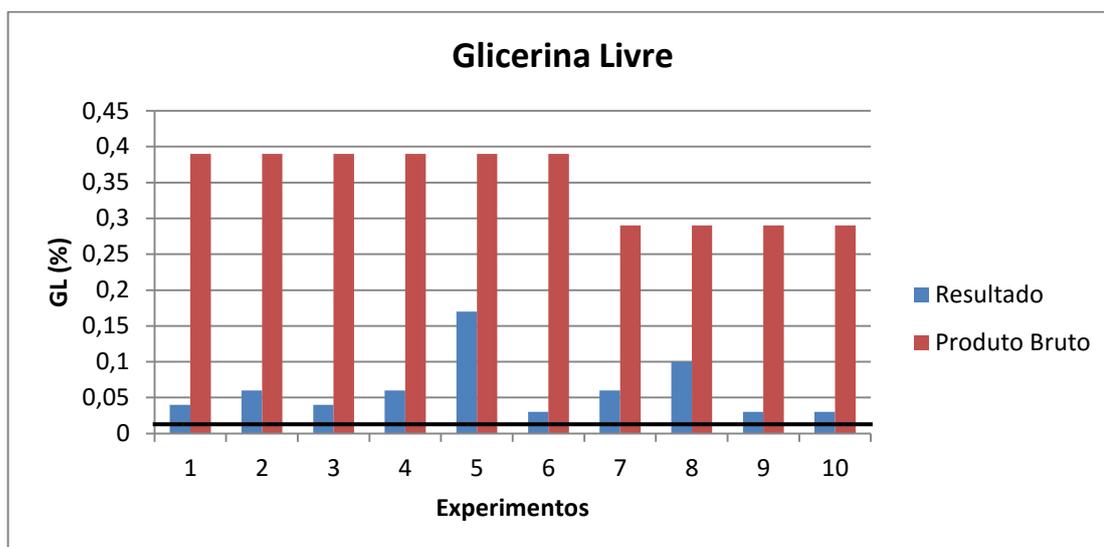
Os dados obtidos para a GL dos diferentes experimentos utilizando a CA estão contidos na Tabela 15 abaixo, bem como na Figura 14. Destaque para a comparação com o resultado da lavagem com água do mesmo biodiesel.

Tabela 15 – Resultados obtidos para glicerina livre.

GL (%)				
Experimentos	Nomenclatura	Média	Produto Bruto	Limite ANP
1	PB + C5 % (Bruta)	0,04	0,39	0,02
2	PB + C5 % (Lavada)	0,06	0,39	0,02
3	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 1h	0,04	0,39	0,02
4	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 2h	0,06	0,39	0,02
5	PB + C5 % + H2SO4 (2N) + 4h	0,17	0,39	0,02
6	PB + C5 % + H2SO4 (4N) + 2h	0,03	0,39	0,02
7	PB + C5 % + HCL (2N) + 1h	0,06	0,29	0,02
8	PB + C5 % + HCL (2N) + 2h	0,10	0,29	0,02
9	PB + C10 %	0,03	0,29	0,02
10	PB + LAV.ÁGUA	0,03	0,29	0,02

Fonte: Autor.

Figura 14 – Resultado da GL para cada experimento. Dados de acordo com a Tabela 15.



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados indicam fortemente que a casca de arroz tem a capacidade de adsorver glicerina livre presente no produto da reação de transesterificação, visto que aconteceu em todas as diferentes amostras uma redução relevante da GL. Todos os experimentos reduziram eficientemente a GL (excetuando-se o experimento 5), com redução de 0,39 % para valores entre 0,03 % e 0,1 %, mas apresentando experimentos com valores bem baixos, quase iguais ao limite máximo permitido pela ANP, como é o caso dos experimentos 6 e 9.

Em relação ao experimento 5, que teve o pior resultado entre todos os nove estudados, esse rendimento também expressa-se nas análises supracitadas, o que pode indicar um efeito negativo na eficiência adsorptiva da casca de arroz devido ao tipo de solução utilizada no tratamento ácido, bem como o tempo de duração dele. Isso pode ser embasado na observação do comportamento das amostras que utilizam somente a CA, seja ela bruta ou lavada, seja em percentuais de 5 % ou 10 %, pois em todos se verifica a alta capacidade do material em remover da fase éster a glicerina livre. Além disso, outras amostras que foram tratadas com o mesmo ácido sulfúrico ou mesmo com o ácido clorídrico, apresentaram satisfatórias reduções na GL.

Por fim, os experimentos 6 e 9 tiveram um excelente destaque, pois eles foram realizados em diferentes condições relacionadas à CA, sendo o primeiro tratado 5 % de CA com H₂SO₄ 4N por duas horas, enquanto o segundo foi realizado com 10 % de CA sem qualquer tratamento. Isso pode indicar que a CA pode ter sua capacidade adsorptiva melhorada quando o tratamento ácido correto é feito, podendo assim atingir níveis semelhantes aos atingidos com o uso de maior quantidade de casca de arroz.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

“Mesmo quando tudo parece desabar,
cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir
ou ficar, desistir ou lutar.”
(Cora Coralina)

Na busca por uma alternativa ao uso da água na purificação do biodiesel, analisou-se a variedade de materiais com capacidade de remover as impurezas do biodiesel via adsorção disponíveis, e investigaram-se aqueles que fossem economicamente viáveis e que contribuíssem para a redução da geração de resíduos.

Portanto, escolheu-se a casca de arroz e fizeram-se testes em diferentes condições de tratamento. Todavia, identificou-se que o seu uso puro (sem tratamento ácido), 5 % e 10 % em massa, é bastante eficiente. Nessa mesma tendência, a casca de arroz tratada com ácido sulfúrico 4N por duas horas (5 % em massa) apresentou resultados bastante semelhantes aos citados, indicando que o tratamento ácido pode contribuir com a redução no volume de casca utilizado, provavelmente devido à formação de orifícios na estrutura celulósica causados pela degradação da parte orgânica, fato que contribui para o aumento da área de adsorção.

Verificou-se, por fim, que a casca de arroz não afeta, negativamente, as propriedades do biodiesel, consegue remover a glicerina livre e reduz eficientemente os níveis de alcalinidade livre, combinada e total do biodiesel, tudo por meio da adsorção, contribuindo para o cumprimento das especificações da ANP. Quando comparado com a purificação com água, pode-se perceber que a CA atinge valores bastante semelhantes, o que pode torná-la uma excelente alternativa ao uso da água. Conclusivamente, percebe-se que a casca de arroz tem grande tendência para ser uma excelente alternativa à purificação tradicional de biodiesel, evitando a utilização de água e contribuindo para o reaproveitamento de resíduos.

REFERÊNCIAS

1. AHMARUZZAMAN, H. **A review on the utilization of fly ash**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, 3. ed., p. 327-363, 2010.
2. AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. **Rice husk and its ash as a low-cost adsorbents in water and wastewater treatment**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 13589-13613, 2011.
3. AKGERMAN, A.; ZARDKOOHI, M. **Adsorption of phenolic compounds on fly ash**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, p. 185-187, 1996.
4. American Oil Chemists' Society (AOCS). **Lipid Library**. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.cfm>>. Acesso em: 21 mar. 2016.
5. American Society for Testing and Materials (ASTM). **Viscosity Index Tables for Celsius Temperatures**, Data series publication DS 39B, 1975.
6. ARAÚJO, R. M. **Regulação do Biodiesel – Especificação e Controle de Qualidade**. Painel Setorial de Biodiesel. Agência Nacional do Petróleo. 2005.
7. BALL, D. W.; HILL, J. W.; SCOTT, R. J. **Introduction to Chemistry: General, Organic and Biological**. v. 1. 2012.
8. BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Informações sobre a Mamona**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vmz02wx5eo0sawqe3vtdl7vi.html>>. Acesso em: 21 abr. 2016.
9. BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Informações sobre a soja**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vmz02wx5eo0sawqe3kht4d7j.html>>. Acesso em: 21 abr. 2016.
10. BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. **Comparison of purification methods for biodiesel**. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, 3. ed., p. 459-465, 2008.
11. BERTELLI, L. G. **União da Indústria de Cana-de-açúcar**. 2005. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/convidados/4206495392036406485/urbano-ernesto-stumpf-por-cento2C-o-pai-do-motor-a-alcool/>>. Acesso em: 14 abr. 2016.

12. BHANDARI, R.; VOLLI, V.; PURKAIT, M. V. **Preparation and characterization of fly ash based mesoporous catalyst for transesterification of soybean oil.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, 2. ed., p. 906-914, 2015.
13. BRASIL. Decreto nº 76.593, de 14 de Novembro de 1975, que institui o programa Nacional do Álcool, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 nov. 1975. Seção 1, p. 15257.
14. BRASIL. Resolução Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP N° 45 de 25 de Agosto de 2014. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 ago. 2014. Seção 1, p. 68.
15. CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca.** 2012. Monografia (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.
16. CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. **Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica.** *Journal of Materials Science*, v. 23, p. 21 – 24, 1988.
17. CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P. **Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview.** *Journal of Materials and Science*, v. 38, p. 3159 – 3168, 2003.
18. *Royal Society of Chemistry (RSC). Chemical Structures Database – Chemspider.* Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Default.aspx>>.
19. CHEN, B.; WANG, W.; MA, X.; WANG, C.; LI, R. **Adsorption Behaviors of Glycerol from Biodiesel on Sulfonated Polystyrene–Divinylbenzene Resins in Different Forms.** *Energy & Fuels*, v. 26, 11. ed., 2012.
20. CONRADT, R.; PIMKHAOKHAM, P.; LEELA-ADISORN, U. **Nano-structured silica from rice husk.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 145, p. 75 – 79, 1992.
21. DEMIRBAS, A. **Biofuels: securing the planet's future energy needs.** 1. ed. Londres: Springer-Verlag. 2009. 336 p.
22. DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T. H. **Biofuel Engineering Process Technology.** 2009.

23. ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
24. FACCINI, C. S. **Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRS, Porto Alegre, 2008.
25. FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. **Dry Washing in Biodiesel Purification a Comparative Study of Adsorbents.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n° 3, p. 558-563, 2011.
26. GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q.; MORAIS, L. C.; PASQUINI, D. **Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents.** *Fuel*, v. 155, 1. ed., p. 1-6, 2015.
27. HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. **Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production,** *Fuel*, v. 90, 4. ed., 2011, p. 1618 -1623.
28. *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC. Glossary of terms used in physical organic chemistry.* 1994.
29. IYER, R. S.; SCOTT, J. A. **Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 31, p. 217–228, 2001.
30. KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S. **Investigation of the refining step of biodiesel production.** *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890 – 895, 1995.
31. KINCS, F. R. **Meat Fat Formulation.** *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCs)*, v. 62, 4. ed., p. 815 – 818, 1985.
32. KNOTHE, G. **Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales.** A&G, v. 47, Tomo XII, n° 2. 2001.
33. KNOTHE, Gerard. **Gerard Knothe: A Invenção do Biodiesel.** Revista BiodieselBR. 24 abr. 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/010/entrevista-2.htm>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

34. KUMAR, A.; MOHANTA, K.; KUMAR, D.; PARKASH, O. **Properties and industrial applications of rice husk: a review.** *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, v. 2, 10. ed., p. 86 – 90, 2012.
35. LUDUEÑA, L.; FASCE, D.; ALVAREZ, V. A.; STEFANI, P. M. **Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica.** *BioResources*, v. 6, 2. ed., p. 1440 – 1453, 2011.
36. MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*, v. 70, 1. ed. 1999, p. 1-15.
37. MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil,** *Fuel*, v. 92, 1. ed., p. 56-61, 2012.
38. MAZZIERI, V. A.; VERA, C. R.; YORI, J. C. **Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining.** *Energy & Fuels*, v. 22, p. 4281–4284, 2008.
39. MEHER, L. C.; VYDIA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248 – 268, 2006.
40. OLIVEIRA, J. D.; SILVA, A. M.; OLIVEIRA, J. L.; ARAÚJO, W. C.; SILVA, G. C.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. S.; ANDRADE, R. D. A. **Extração síntese e caracterização de biodiesel produzido a partir de óleo de crambe (Crambe abyssinica).** Congresso Brasileiro de Química, 2010.
41. PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. **Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk.** *Journal of Materials Science*, v. 22, p. 2457 – 2464, 1987.
42. PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. **SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25. n° 12, p. 2409-2416, 2014.
43. PIGHINELLI, A. L. M. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de Girassol para produção de biodiesel via catálise básica.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

44. POUHEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ ou pozolânico**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, 2006.
45. RIVEROS, H.; GARZA, C. **Rice husks as a source of high purity silica**. *Journal of Crystal Growth*, v. 75, p. 126 – 131, 1986.
46. SHIH, W.; CHANG, H. **Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications**. *Materials Letters*, v. 28, p. 263-268, 1996.
47. SHIN, B.; LEE, S.; KOOK, N. **Preparation for zeolitic adsorbents from waste coal fly ash**. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 12, 3. ed., p. 352 – 357, 1995.
48. SILVA JUNIOR, J. **Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação *bottom-up* para produção de materiais em eletrônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. UFSC.
49. SILVA, G. M.; QUADRI, M. B.; COSTA, A. E.; DIAS, R. **Avaliação da Remoção de do Glicerol Livre do Biodiesel por Adsorção**. UFSC. 2009.
50. SOUZA, C. U. S. **Mapeamento Tecnológico do Biodiesel e Tecnologias Correlatas sob o Enfoque dos Pedidos de Patentes**. Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI. Rio de Janeiro, v. 1, 2008.
51. U.S. Energy Information Administration - EIA. **International Energy Statistics**. Washington, EUA. Disponível em: <<https://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=regions&syid=2000&eyid=2012&unit=TBDP>>. Acesso em: 21 abr. 2016.
52. WALL, J. **Comparison of Methods for the Purification of Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia Biológica e Agrônômica) – Escola de Pós Graduação, *University of Idaho, Moscow* - EUA, 2009.
53. WANG, S.; WU, H. **Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents**, *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, 3. ed., p. 482-501, 2006.
54. YERGIN, D. **O Petróleo**: Uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro. 3. ed. São Paulo: Paz e Terra, 2010. 1080 p.
55. YORI, J. C.; D'IPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. **Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds**. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 347-353, 2007.