UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FLÁVIA DANIELLE DOS SANTOS

Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta

Lorena

2015

FLÁVIA DANIELLE DOS SANTOS

Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos

Orientadora: Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro

Versão original

Lorena

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Flavia Danielle dos
Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta / Flavia Danielle dos Santos; orientador Heizir Ferreira de Castro - Versão Original. - Lorena, 2015.
104 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Heizir Ferreira de Castro

1. Biodiesel . 2. Purificação. 3. Lavagem aquosa. 4. Adsorventes. 5. Glicerol. I. Título. II. Castro, Heizir Ferreira de , orient.

Dedicatória

As pessoas mais importantes da minha vida, meus pais avós,
Por toda a luta em prol dos meus estudos;
Por todo incentivo, amor e dedicação;
por serem minha maior motivação para seguir sempre em frente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as bençãos concendidas, por estar sempre guiando meus passos e me ajudando a superar meus limites.

À minha orientadora Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro. Obrigada pela excelente orientação e por toda dedicação. A você devo grande parte do meu aprendizado e amadurecimento. Um exemplo a ser seguido de profissionalismo e de vida.

Aos meus Pais e avós Maria do Carmo e Antônio, é com vocês que divido a conquista deste título, pois por todos esses anos muitas vezes abriram mãos de seus próprios sonhos em prol dos meus. Não existem palavras que possam expressar o amor, respeito e admiração que sinto por vocês

Ao meu pai Kinkas e minha madrasta Angela por toda presença, amor e dedicação. Por também me ajudar e incentivar todos esses anos. Meu Amado pai, tenho imenso orgulho de ser sua filha.

A minha mãe sueli e meu padrasto Rubens, por toda preocupação, amor, e incentivo. Por sempre acreditarem no meu melhor. Mãe seu apoio, palavras de amor foram essenciais para conclusão de mais uma etapa importante em minha vida

A minhas Tia Denise e Helton, por toda torcida e carinho.

Ao meu irmãos Jussiê, meu maior exemplo de persistência, obrigada por ser tão presente em todos os momentos.

Aos meus irmãos Ueverton, Lucas e Augusto, por todo amor e proteção. Vocês quatros são os melhores irmãos desse mundo.

A minha sobrinha Ana Beatriz, que com um simples sorriso e capaz de me fazer esquecer todos os medos e angustias e minhas cunhadas Shirley e Cynthia por serem acima de tudos grandes amigas.

Aos amigos da Biocatálise, Renata, Lucas Matin, Dani, Lucas Ramos e Pedro por todo companheirismos, e por me ajudarem em momentos de dificuldades. Agradeço em especial aos meus amigos Bráz, Heitor e Karine, que estiveram ao meu lado durante os momentos mais dificéis e me ajudarem a concluir essa etapa tão importante da minha vida. Agradeço aos meus amigos Bráz, Annie e Rafael, pois além de companheiros de trabalho também se tornaram minha familia lorenense.

Agradeço imensamente minha amiga Lara, um presente de Deus em minha vida. Obrigada por todo companheirismo e incentivo. Por estar ao meu lado em todos os momentos. Por ter se tornado uma irmã que posso sempre contar.

Aos meus amigos André Brandão, Bianca Vidgal, Debora vidgal, Juliana Godinho, Juh Passos, Bernardo Nascimentos, Gustavo Pinto, Javier Muso e Camila Diamantino e por toda palavras de incentivo, muitos desses apesas de distantes sempre se fazerem presentes. Vocês são a prova de que amizades verdadeiras não sofrem nenhum efeito do tempo.

Ao Professor Dr. Marcus Fortes e Professora Dr. Eleonora por toda contribuição durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários Rita, Sandra e Bia por me ajudarem nos momentos de dificuldades, e que com carinho e dedicação tornam possível a existência e funcionamento desta instituição

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido e à Escola de Engenharia de Lorena pela infraestrutura.

A todos amigos e familiares.

RESUMO

SANTOS, F. D. **Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta.** 2015. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena / SP, 2016.

O presente estudo tem como objetivo avaliar o processo de purificação do biodiesel por adsorção, utilizando adsorventes alternativos de baixo custo, comparando a eficiência dos adsorventes selecionados com o método de purificação convencional (lavagem aquosa). Para tanto, foram realizados testes de triagem de materiais provenientes de resíduos industriais, avaliando a capacidade desses materiais na remoção de glicerol e recuperação mássica. Dentre os adsorventes testados, a cinza da casca de arroz e a argila chamote apresentaram melhores resultados, juntamente com a resina comercial Amberlite BD10DRY, utilizada como parâmetro de comparação nos ensaios de purificação por via seca. Por meio de planejamento experimental composto de face centrada 2^2, foi avaliado o efeito da concentração de cada adsorvente selecionado (2, 5 e 8% m/v) e a temperatura (30, 40 e 50 °C) nas variáveis respostas: percentuais de recuperação mássica e adsorção de glicerol. De acordo com a análise estatística foi possível estabelecer as condições operacionais para cada adsorvente que maximizam as variáveis respostas. As condições ótimas estabelecidas foram: concentração de adsorventes (3,7; 2,4 e 2,1% m/v) e temperatura (30, 45 e 30 °C) para a resina Amberlite BD10DRY, argila chamote e cinza de casca de arroz, respectivamente. Tais condições maximizaram a remoção de glicerol (entre 76 – 80%) sem ocasionar perdas elevadas de massa do adsorvato (3,0 - 6,5%). Para validar a metodologia de purificação por via seca, o procedimento foi testado em amostra de biodiesel etílico obtido em escala de laboratório, a partir de óleo de palmiste utilizando como catalisador óxido de nióbio impregnado com sódio. A purificação do biodiesel por adsorção foi realizada adotando as condições otimizadas, adotando a técnica de lavagem aquosa como método de comparação. Todos os métodos de purificação foram eficientes quanto à remoção de glicerol (abaixo do limite estipulado de 0,02% em massa) e todas as amostras purificadas apresentaram elevados teores de ésteres etílicos (EE%) variando entre 99,18% e 99,71% e valores de viscosidade cinemática (3,0-6,0 mm^2/s) e densidade (850-900 kg/m^3) dentro dos limites especificados pelas normas de qualidade estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) Resolução 45/2014. Entretanto, apenas as amostras purificadas por via seca utilizando argila chamote e cinza de casca de arroz apresentaram teores de monoacilglicerol e diacilglicerol dentro dos valores estipulados (0,70% para MAG e 0,20% para DAG). Estudos complementares da estrutura e composição dos adsorventes Cinza de casca de arroz e Argila Chamote foram efetuados para melhor compreender suas propriedades como agentes de adsorção. A capacidade de adsorção desses materiais está relacionada com o elevado conteúdo de sílica, como demonstrado pela difração de raios-x e análises de espectroscopia no infravermelho. Desta forma, resíduos de baixo custo e de elevada disponibilidade como argila chamote e cinza de casca de arroz, podem ser considerados como materiais promissores para serem usados em processos de purificação de biodiesel por via seca.

Palavras chave: Biodiesel, Purificação, Lavagem aquosa, Via seca, Adsorventes, Glicerol.

ABSTRACT

SANTOS, F. D. **Assessing the potential of low cost adsorbents for ethyl biodiesel and establishment the operational conditions by response surface methodology** 2015. 104 p. Dissertation (Master of Science)-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena / SP, 2016.

The present study aims at assessing the purification of ethyl biodiesel by dry washing using alternative low-cost sorbents, taking the efficiency demonstrated by a conventional purification method (wet washing) as a control parameter. Screening tests carried out with different sorbents (commercial and industrial wastes) revealed that rice husk ash and chamotte clay showed better results, along with the commercial resin Amberlite BD10DRY, used here as standard sorbent for dry washing. For the selected sorbents, a combined effect of sorbent concentration (2, 5, and 8 wt%) and temperature (30, 40 and 50° C) on the mass recovered and glycerol removal was studied using the response surface methodology. A 2^2 full-factorial central composite design was employed for the experimental design and analysis of the results. According to the statistical analysis it was possible to establish the operating conditions for each sorbent that maximize both responses. The optimum conditions were established at: concentration of sorbent (3.7; 2.4 and 2.1% m/v) and temperature (30, 45 and 30° C) for the resin Amberlite BD10DRY, chamotte clay and rice husk ash, respectively. Such conditions maximized the removal of glycerol (between 76-80%) and minimized the loss of the adsorbate mass (3.0-6.5%). Under optimal conditions, the sorbents were used for purifying ethyl biodiesel samples obtaining at laboratory scale from palm kernel oil using as catalyst niobium oxide impregnated with sodium. Both procedures (dry and wet washing) were quite efficient in removing glycerol (below the required limit of 0.02%) and all the purified samples showed high percentages of ethyl esters (EE%) ranging from 99.18% and 99.71% and values of kinematic viscosity (3.0-6.0 mm^2/s) and density (850-900 kg/m^3) within the limits specified by the quality standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) Resolution 45/2014. However, only the alternatives sorbents (chamotte clay and rice husk ash) were also able to remove monoacylglycerols (MG) and diacylglycerols (DG), thus their structures and compositions were further analyzed to better understand their properties as sorbents. The adsorption capacity of these sorbents is related to their high silica contents, as it was demonstrated by the X-ray diffraction and infrared spectroscopy analyses. Thus low-cost wastes such as chamotte clay and rice husk ash with high-availability features can be considered as a promising materials to be used in biodiesel purification processes by wet washing.

Keywords: Biodiesel, purification, wet washing, dry washing, adsorbents, glycerol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras 22

Tabela 3. 2. Especificações do biodiesel estabelecidas pela Resolução 45/2014 (ANP)……...25

Tabela 3. 3. Efeito das impurezas na qualidade do biodiesel e motores 26

Tabela 3. 4. Diferenças entre fisissorção e quimissorção.....34

Tabela 3. 5. Principais características da resina Amberlite BD10DRY. 35

Tabela 3. 6. Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de purificação.....40

Tabela 4. 1. Adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção de glicerol.....41

Tabela 4. 2. Principais equipamentos utilizados durante a realização do trabalho.....42

Tabela 4. 3. Níveis dos fatores para o experimento fatorial 2^2.....44

Tabela 4. 4. Equações modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção.....48

Tabela 4. 5. Concentração dos reagentes utilizados 51

Tabela 5. 1. Adsorção de glicerol e porcentagens de recuperação mássica empregando diferentes adsorventes, e seus respectivos valores de pH, umidade e densidade 57

Tabela 5. 2. Matriz experimental e resultados obtidos pelo planejamento composto de face centrada 2^2 utilizado para otimizar o processo de adsorção utilizando o adsorvente Amberlite BD10DRY, cinza de casca de arroz e argila chamote.....61

Tabela 5. 3. Coeficientes de regressão para a variável resposta recuperação mássica para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Chamote e cinza de casca de arroz. 63

Tabela 5. 4. Modelos matemáticos para a variável resposta recuperação mássica (Y_1) em função da concentração de adsorvente (X_1) e Temperatura (X_2). 64

Tabela 5. 5. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Amberlite BD10DRY. 64

Tabela 5. 6. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para Argila Chamote 64

Tabela 5. 7. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Cinza de casca de arroz.....65

Tabela 5. 8. Coeficientes de regressão para a resposta percentual de adsorção de glicerol para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Chamote e cinza de casca de arroz.....67

Tabela 5. 9. Modelos matemáticos para a variável resposta adsorção de glicerol (Y_2) em função da concentração de adsorvente (X_1) e Temperatura (X_2). 67

Tabela 5. 10. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Amberlite BD10DRY 68

Tabela 5. 11. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Argila Chamote. 68

Tabela 5. 12. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente cinza de casca de arroz. 69

Tabela 5. 13. Condições ótimas para a aplicação dos adsorventes na purificação do biodiesel, valores preditos e experimentais referentes as respostas recuperação mássica e adsorção de glicerol 73

Tabela 5. 14. Propriedades das amostras de biodiesel purificadas pelos métodos de lavagem aquosa e adsorção.....76

Tabela 5. 15. Área dos picos de integração e a percentagem de esteres etílicos para os ensaios de purificação determinado por RMN 1H. 80

Tabela 5. 16. Parâmetros calculados dos modelos cinéticos. 83

Tabela 5. 17. Valores de área superficial (BET) e volume e diâmetro de poros (BJH) .84

Tabela 5. 18. Composição química dos adsorventes cinza de casca de arroz e argila chamote.....87

Tabela 5. 19. Áreas de integração dos picos presentes em 3450 cm^{-1} (Si-OH) para cada amostra de cinza de casca de arroz 91

Tabela A. 1. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes Concentração de adsorventes (%) e Temperatura (°C) sobre a recuperação mássica (%) e adsorção de glicerol (%) para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Argila chamote e Cinza de casca de arroz…….....104

LISTAS DE FIGURAS

Figura 3. 1. Reação de transesterificação de Triacilglicerol.....24

Figura 3. 2. Processo de decantação e purificação do biodiesel.....29

Figura 3. 3. Representação da separação por exclusão por tamanho.....37

Figura 3. 4. Esquema da purificação do biodiesel utilizando CO2 pressurizado..... 38

Figura 4. 1. Curva padrão do glicerol.....51

Figura 4. 2. Área desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.....53

Figura 5. 1. Fluxograma da sequência experimental efetuada 56

Figura 5. 2. Avaliação da adsorção de glicerol para os agentes adsorventes testados.....59

Figura 5. 3. Efeitos das variáveis independentes X_1 = concentração de adsorvente (% m/v) e X_2 = Temperatura (°C) e suas interações sobre a porcentagem de recuperação mássica para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e Cinza de casca de arroz (c).....62

Figura 5. 4. Efeitos das variáveis independentes X_1 = concentração de adsorvente (% m/v) e X_2 = Temperatura (°C) e suas interações sobre a porcentagem de adsorção de glicerol para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e Cinza de casca de arroz (c).....66

Figura 5.5. Superfície de resposta para os efeitos das variáveis concentração de adsorvente (% m/v) e temperatura (°C) sobre os percentuais de recuperação mássica referente ao adsorvente Amberlite BD10DRY (a), Chamote (c) e Cinza de casca de arroz (e) e adsorção de glicerol Amberlite BD10DRY (b), Chamote (d) e Cinza de casca de arroz (f).....71

Figura 5. 6. Otimização gráfica para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e cinza de casca de arroz (c).....72

Figura 5. 7. Valores preditos versus valores observados para as variáveis concentração de adsorvente (% m/v) e temperatura (°C) sobre os percentuais de recuperação mássica referente ao adsorvente Amberlite BD10DRY (a), Chamote (c) e Cinza de casca de arroz (e) e a e adsorção de glicerol Amberlite BD10DRY (b), Chamote (d) e Cinza de casca de arroz (f).....74

Figura 5. 8. Purificações: (A) sem purificação; (B) lavagem aquosa; (C) amberlite BD10DRY; (D) Argila chamote; (E) cinza de casca de arroz.....75

Figura 5. 9. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado pela técnica de lavagem aquosa.....78

Figura 5. 10. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com o adsorvente Amberlite BD10DRY.....78

Figura 5. 11. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com Chamote.....79

Figura 5. 12. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com o adsorvente Cinza de casca de arroz 79

Figura 5. 13. Efeito do tempo de contato e no percentual de adsorção do glicerol para a argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).....80

Figura 5. 14. Regressão linear dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo primeira-ordem. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).....81

Figura 5. 15. Regressão linear dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).....82

Figura 5. 16. Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de difusão intraparticulas. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).....83

Figura 5. 17. Microscopia eletrônica de varredura para os adsorventes Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b) (Ampliação 1000x). 85

Figura 5. 18. Microscopia eletrônica de varredura com analise EDS para os adsorventes chamote (a) e cinza de casca de arroz (b) (Ampliação 2000x*)*.....86

Figura 5. 19. Difração de raio X da cinza de casca de arroz.....88

Figura 5. 20. Difração de raio X da argila chamote 89

Figura 5. 21. Espectro no infravermelho da cinza de casca de arroz in natura (CCA), CCA ativada em metanol e CCA ativada após adsorção do glicerol 90

Figura 5. 22. Espectro no infravermelho do Chamote in natura, Chamote ativada em metanol e Chamote ativada após adsorção do glicerol.....92

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácidos graxos
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	100 % de Biodiesel
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CCA	Cinza de casca de arroz
CLAE	Cromatografia liquida de alta eficiência
DAG	Diacilglicerol
DRX	Difração de Raio X
EDX	Fluorescência de Raio X
EN	European Standard
HPLC	High-performance liquid chromatography
ISO	International Standardization Organization
MAG	Monoacilglicerol
PF	Perda de fogo
q	Massa de glicerol adsorvido por massa de adsorvente no tempo t (mg/g)
qe	Massa de glicerol adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)
RMN ^{1}H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
TAG	Triacilglicerol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18
2. OBJETIVO 20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
3.1. Biodiesel: aspectos ambientais e econômico. 21
3.2. Matéria-primas para produção de biodiesel 22
3.3. Produção de biodiesel por transesterificação 23
3.4. Normas de qualidade biodiesel 25
3.5. Efeitos de impurezas sobre a qualidade do biodiesel 26
3.6. Purificação do biodiesel 28
3.6.1. Purificação via úmida 28
3.6.2. Purificação do biodiesel por adsorção 30
3.7. Adsorção 33
3.8. Adsorventes 34
3.8.1. Amberlite BD10DRY 34
3.8.2. Cinza de casca de arroz 35
3.8.3. Chamote 36
3.9. Outros métodos de purificação do biodiesel 37
4. MATERIAIS E MÉTODOS 41
4.1 Materiais 41
4.2. Equipamentos 42
4.3. Procedimentos 43
4.3.1. Ativação dos adsorventes 43
4.3.2. Testes de triagem dos adsorventes 43
4.3.3. Delineamento experimental e análise estatística 44
4.3.4. Síntese do biodiesel por catálise química 45
4.3.4.1. Preparo do catalisador químico Nióbio/Sódio 45
4.3.4.2. Reação de transesterificação do óleo de palmiste e etanol 45
4.3.5. Purificação do biodiesel etílico 46
4.3.5.1.Purificação via úmida 46
4.3.5.2. Purificação via seca 46
4.3.6. Cinéticas de adsorção em batelada 47
4.3.6.1. Modelos cinéticos 47
4.4. Métodos de Análises 48
4.4.1. Caracterização dos adsorventes 48
4.4.1.1. Obtenção de pH em solução aquosa 48
4.4.1.2. Umidade 48
4.4.1.3. Densidade cristalina 49
4.4.1.4. Ánalise de áres superficial (B.E.T) 49
4.4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 49
4.4.1.6. Composição química 49
4.4.1.7. Difração de Raios-X (DRX) 50
4.4.1.8. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) 50
4.4.2. Quantificação de glicerina em meio sintético 50
4.4.3. Análise do biodiesel 52
4.4.3.1. Teor de glicerol no biodiesel bruto 52
4.4.3.2. Quantificação de monoacilgliceróis e diacilgliceróis 52
4.4.3.3. Ressonância Magnética nuclear de Próton (RMN ^{1}N) 53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 56
5.1. Testes de triagem dos adsorventes.....57
5.2. Planejamento experimental.....59
5.2.1. Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem de recuperação de massa como variável dependente 62
5.2.2. Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem adsorção de glicerol como variável dependente 65
5.2.3. Determinação do ponto ótimo dos fatores para a otimização do processo adsorção do glicerol……...….69
5.3. Produção e purificação do biodiesel etílico 75
5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H).....77
5.4. Cinética de adsorção em batelada.....80
5.4.1. Modelos cinéticos 81
5.5. Caracterização dos adsorventes 84
5.5.1. Análise de área superficial (B.E.T) 84
5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....84
5.5.3 Análise da composição química 87
5.5.4 Difração de Raio X (DRX).....87
5.5.5 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)89
6. CONCLUSÕES.....93
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **94**
REFERÊNCIAS 95
APÊNDICE.....104

1. INTRODUÇÃO

O crescente consumo mundial de energia e o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis resultaram no aumento dos preços de seus produtos, incluindo o óleo diesel. Esses fatores, aliados as questões ambientais, promoveram a inclusão do biodiesel na matriz energética nacional, normatizada pela Lei 11.097 em janeiro de 2005, impulsionando o desenvolvimento industrial e motivando pesquisas para obtenção de biodiesel de qualidade aceitável pela legislação, visando maior economia e menor impacto ambiental (ANP, 2015).

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de triacilgliceróis (TAG) provenientes de óleos vegetais e gorduras animais (BASUMATARY, 2013). A principal rota de produção é a transesterificação dos triacilgliceróis com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) produzindo ésteres alquilicos e gerando glicerol como subproduto. Além desse subproduto, o biodiesel bruto também pode conter triacilgliceróis residuais, bem como monoacilgliceróis e diacilgliceróis, formados nas etapas intermediárias. A presença destes compostos reduz a qualidade do biodiesel e seu desempenho como combustível, causando problemas como corrosão e entupimento de componentes do motor e emissão de substâncias poluentes durante o processo de combustão (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). Dessa forma são necessários métodos de purificação eficazes para que o produto final atenda às especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis para ser usado como biocombustível (ANP, 2015).

Dentre os métodos de purificação do biodiesel, a lavagem aquosa dos ésteres é o procedimento mais utilizado industrialmente, devido à capacidade da água em solubilizar glicerina, álcool e catalisador (se homogêneo), produzindo um biodiesel com boa qualidade. No entanto, esse método possui inúmeras desvantagens como a formação de emulsão, perda de produto, consumo elevado de água e geração de grande volume de efluentes . Além disso, quando o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo residual de frituras, a lavagem aquosa provoca a formação de emulsões (ATADASHI, 2015; STOJKOVIC et al., 2014). Há, portanto, necessidade de viabilizar processos de purificação de biodiesel que evitem estes problemas.

Como alternativa, podem ser utilizados métodos que dispensem a utilização de água, como a adsorção. Atualmente, há adsorventes comercializados especificamente

para a purificação de biodiesel, como o Magnesol® e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry, porém a aplicação desses adsorventes em escala industrial ainda é limitada, pois torna o custo de produção do biodiesel mais elevado (VELJKOVIĆ et al. 2015).

O emprego de adsorventes alternativos provenientes de resíduos industriais vem sendo estudados para a purificação do biodiesel. Alguns adsorventes como argilas, cinza de casca de arroz, resina de poliuretano, foram avaliadas no processo de purificação do biodiesel metílico apresentando características como baixo custo, seletividade e elevada área superficial (ROSSETO et al., 2009; KUBOTA et al., 2012; MANIQUE et al., 2012), porém estudos de avaliação de adsorventes alternativos na purificação do biodiesel etílico ainda são escassos.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método de purificação de biodiesel etílico por adsorção, utilizando adsorventes alternativos de baixo custo, de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres.

2. OBJETIVO

Avaliar métodos alternativos de purificação do biodiesel etílico de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres, visando reduzir o volume de efluente gerado, eliminar a formação de emulsões e diminuir o tempo do processo. Os principais aspectos abordados compreendem:

- ✓ Selecionar e caracterizar adsorventes alternativos de baixo custo com potencial para aplicação em processos de purificação de biodiesel, tomando como base de referência o o desempenho obtido por adsorventes disponíveis comercialmente;

- ✓ Investigar o efeito da temperatura e da concentração dos adsorventes selecionados sobre a recuperação de massa e a adsorção do glicerol com auxílio de um planejamento estatístico.

- ✓ Determinar as condições ótimas para alcançar máxima recuperação de massa e adsorção do glicerol e estabelecer um modelo matemático que correlacione às respostas obtidas com as variáveis significativas do processo, empregando a metodologia da superfície de resposta.

- ✓ Avaliar o desempenho dos adsorventes selecionados em processos de purificação do biodiesel etílico, por meio da análise dos adsorventes selecionados na remoção do subproduto glicerol, e dos intermediários (mono e diacilglicerol).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado um enfoque aos principais temas relacionados com o trabalho em fase de desenvolvimento, iniciando-se pelo biodiesel, abordando os principais aspectos relacionados com sua produção. Particular ênfase será dada aos processos de purificação para a remoção das impurezas que limitam a aplicação do biodiesel como combustível.

3.1. Biodiesel: aspectos ambientais e econômico.

O biodiesel é considerado uma fonte alternativa de energia frente aos combustíveis fósseis por apresentar vantagens como: sustentabilidade, biodegradabilidade, e menores taxas de emissões de gases de efeito estufa (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). No entanto, existem algumas desvantagens inerentes a sua forma (B100) quando comparado com o oléo diesel, como menor poder calorífico, maior densidade em baixas temperaturas, e baixa estabilidade oxidativa. Além disso, o preço do biodiesel é superior ao do diesel mineral, sendo necessário otimizar o processo de produção a fim de reduzir o custo total (SHARMA; SINGH, 2009; SUAREZ et al., 2009).

Atualmente, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil apresenta obrigatoriamente 7% em volume de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), com o proposito de “incremento econômico, social e ambiental”. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual média de 2,9 bilhões de litros. Atualmente existem 55 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m^3 /dia. (ANP, 2015).

Em temos ambientais, o biodiesel vem sendo abordado como "fonte alternativa de energia limpa", uma vez que reduz a liberação de gases como o CO_2, SO_2, CO e hidrocarbonetos. A quantidade de CO_2 liberado pela combustão do biodiesel é significantemente menor quando comparado ao petro-diesel. Sendo possível manter o equilíbrio ecológico entre o CO_2 liberado e a absorção do CO_2 pelas plantas, reduzindo assim danos ambientais, como o efeito estufa. O biodiesel também apresenta baixos teores de enxofre reduzindo emissão de SO_2, responsável pela chuva ácida, o que acorrenta em menor acidificação dos solos, águas superficiais e subterrâneas e danos a vegetação. Além disso, o uso do biodiesel em motores diesel convencional também resulta numa redução substancial de hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos, monóxido de carbono,

alcenos, aldeídos, cetonas, diminuindo os impactos ao meio ambiente e a saúde humana (HUANG; ZHOU; LIN, 2012).

3.2. Matéria-primas para produção de biodiesel

Os principais componentes dos óleos vegetais e gorduras animais que os tornam matéria-prima para produção de biodiesel são os triacilgliceróis (TAG). Quimicamente, os TAG são ésteres formados pela união de três ácidos graxos (AG) a uma molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol). Além dos triacilgliceróis, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres (originados dos processos de extração dos óleos vegetais), fosfolipídios, esteróis e tocoferóis (KNOTHE et al., 2006).

O uso direto de óleos vegetais e gorduras animais como combustível não é adequado devido à sua elevada viscosidade cinemática e baixa volatilidade. Dessa forma, estes devem ser convertidos em ésteres alquílicos para que a viscosidade seja próxima ao do diesel do petróleo. A elevada viscosidade de matérias graxas não transesterificadas conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel, tais como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor (SUAREZ et al., 2009). A Tabela 3.1 apresenta a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Os ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono (RINALDI et al., 2007).

Tabela 3. 1. Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras

Óleo ou Gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)					
	Láurico $C_{12}H_{24}O_2$	Mirístico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Esteárico $C_{18}H_{34}O_2$	Oleico $C_{18}H_{32}O_2$	Linoleico $C_{18}H_{30}O_2$
Palmiste	48,3	15,6	7,8	2,0	15,1	2,7
Palma	0,4	0,5-2	35-47	3,5-6,5	35-47	6,5-1,5
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8
Coco	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1,0-2,6
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68
Milho	-	-	7,0	3,0	43,0	39,0
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5
Algodão	-	1,5	22	5	19	50

Fonte: Adaptado (RINALDI et al., 2007).

3.3. Produção de biodiesel por transesterificação

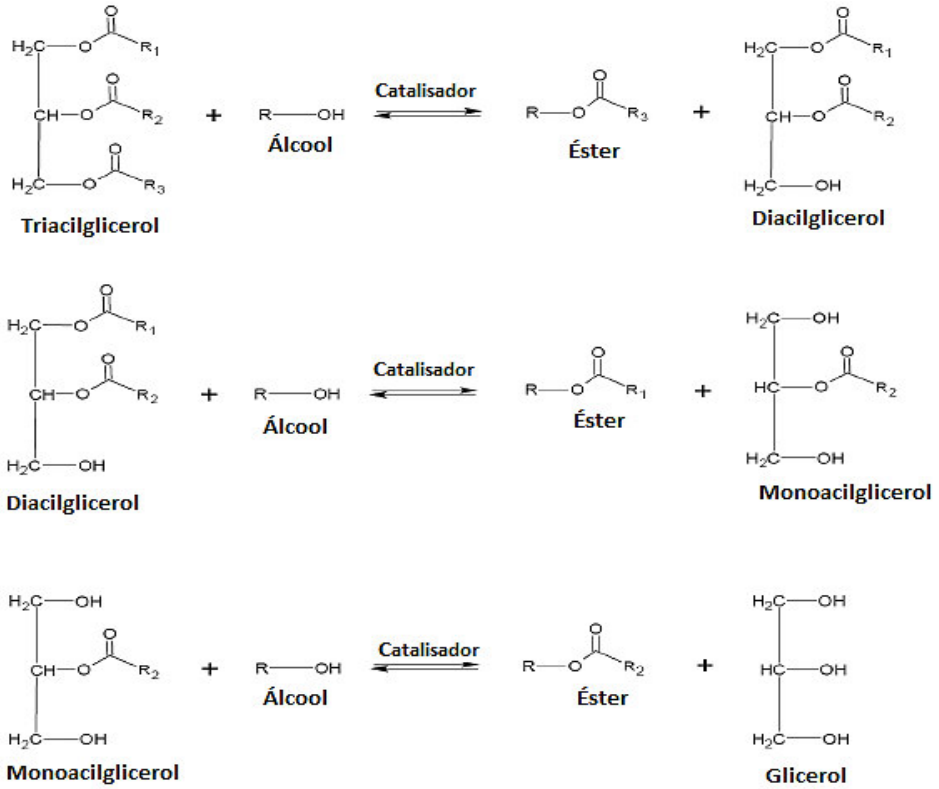
Na reação de transesterificação óleos vegetais e/ou gorduras animais reagem na presença de um catalisador (alcalino, ácido ou enzimático) com um álcool (metanol ou etanol) para produzir os ésteres alquilícos correspondentes aos ácidos graxos encontrados na matéria-prima precursora. A Figura 3.1 apresenta a reação de transesterificação de triacilgliceróis para formação de ésteres alquilícos (KNOTHE et al., 2006).

Alguns parâmetros devem ser levados em conta em uma reação de transesterificação, tais como: razão molar entre álcool e óleo, temperatura, tempo de reação e o tipo de catalisador. Para a realização da transesterificação, é necessário utilizar um excesso de álcool a fim de aumentar a eficiência do processo. No entanto, a razão ótima é da ordem de 6:1, pois um grande excesso de álcool não aumenta significativamente a conversão (≈98-99%) e dificulta o processo de purificação (ATADASHI et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2011).

Álcoois de cadeias simples como o metanol, etanol, propanol e butanol podem ser utilizados para a reação de transesterificação de triacilgliceróis. O metanol é o álcool mais utilizado devido ao seu baixo custo e as vantagens físicas e químicas no processo. No entanto, o uso do etanol é mais atrativo do ponto de vista ambiental, por possuir menor toxidade em relação ao metanol, e ser obtido de fontes renováveis, em grande escala em alguns países como, por exemplo, Brasil (SANTANA; MAÇAIRA; LARROYOZ, 2012). Outra vantagem no uso de biodiesel à base de ésteres etílicos sobre os ésteres metílicos é devido ao átomo de carbono extra, produzindo um biodiesel com melhores propriedades de combustão, maior estabilidade ao ser armazenado e menor ponto de nuvem (LIMA et al., 2008).

A desvantagem na utilização do etanol na produção do biodiesel está relacionada com a etapa de purificação. No caso da metanólise, as emulsões formadas durante a lavagem aquosa dos ésteres se quebram facilmente, formando uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em ésteres metílicos. No caso da etanólise, essas emulsões são mais estáveis, e a separação entre os ésteres etílicos e o glicerol se torna mais complexa (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2011; CERNOCH; HAJEK; SKOPAL, 2010).

Figura 3. 1. Reação de transesterificação de Triacilglicerol.



Fonte: adaptado (KNOTHE et al., 2006).

Diferentes catalisadores são empregados para a produção do biodiesel, como os catalisadores químicos (alcalinos e ácidos) e enzimáticos (lipases). A catálise química alcalina é a rota tecnológica predominante na indústria devido ao seu alto rendimento e baixo custo. Os processos industriais que utilizam a transesterificação alcalina de óleos vegetais, fornece elevado rendimento cerca de 98% em um curto período de reação (cerca de 1 h). No entanto, este processo apresenta algumas desvantagens, tais como: dificuldade de recuperação do catalisador, difícil separação do subproduto glicerol e formação de sabão (AGUIEIRAS et al., 2014).

A transesterificação de óleos e gorduras por catálise enzimática utilizando lipases (glicerol éster hidrolases – EC 3.1.1.3) vem se tornando uma estratégia promissora, em função de algumas vantagens, entre as quais destacam-se: alta especificidade, condições brandas de reação, facilidade de recuperação do subproduto glicerol e purificação do produto, além de reduzir os impactos ambientais causados pela catálise química. No entanto a aplicação da catálise enzimática em escala industrial ainda é limitada, devido principalmente ao elevado custo das enzimas (ARTHYA et al., 2014).

3.4. Normas de qualidade biodiesel

O nível de pureza do biodiesel afeta fortemente as propriedades final deste biocombustível. Os parâmetros importantes para verificar se o produto atende as especificações para aplicação comercial são: umidade, teor residual de álcool, teor de glicerol e catalisador. Para garantir a qualidade do biodiesel, padrões foram estabelecidos objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

As especificações do B100 são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) no Brasil, pela Resolução nº 45 de 2014. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 (Estados Unidos) e EN 14214 (Europa) como mostrado resumidamente na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2. Especificações do biodiesel estabelecidas pela Resolução 45/2014 (ANP)

Característica	**Unidade**	**Limite**	**Método**		
			ABNT NBR	**ASTMD**	**EN/ISSO**
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m^3	850-900	7148 14065	1298 4052	3675 12185
Viscosidade cinemática a 40ºC	mm^2/s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342	-	14103
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	14105 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70	15342 15344 15908	6584	14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	14105
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110

Fonte: adaptado ANP (2015).

3.5. Efeitos de impurezas sobre a qualidade do biodiesel

O desempenho do biodiesel como combustível depende da sua pureza. Durante a reação de transesterificação, há formação de subprodutos como o glicerol e os intermediários monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Além disso, podem ser encontrados álcoois e catalisadores residuais. Esses compostos reduzem a qualidade do biodiesel e influenciam negativamente no desempenho dos motores, devendo, portanto, serem removidos numa etapa de purificação (BERRIOS; SHELTON, 2008; ATADASHI et al., 2011). A Tabela 3.3 demonstra os efeitos de diferentes impurezas na qualidade do biodiesel.

Tabela 3. 3. Efeito das impurezas na qualidade do biodiesel e motores

Impurezas	Efeito
Metanol	Baixo ponto de fulgor (problemas no armazenamento etransporte); Deterioração de vedações de borracha natural e juntas; Corrosão de peças de alumínio (Al) e Zinco (Zn). Menor viscosidade e valores de densidade.
Monoacilgliceróis e diacilgliceróis	Aumento da turbidez, viscosidades e cristalização; Formação de partículas sólidas em baixas temperaturas; Formação de depósitos em pistões, válvulas e bicos injetores.
Sabão	Diminui o rendimento na produção do biodiesel; Corrosão e enfraquecimento dos motores; Dificulta o processo de purificação; Depósitos nos injetores;
Glicerol	Sedimentação e depósitos em tanques de combustível; Instabilidade ao ser armazenado; Emissões de aldeídos e acroleína; Incrustações em injetores; Baixa durabilidade do motor.

Fonte: Adaptado (BERRIOS; SHELTON, 2008; ATADASHI et al., 2011).

Os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis são intermediários formados na reação de transesterificação de triacilgliceróis. Esses intermediários, principalmente os de cadeia saturada, vem sendo associados à formação de partículas sólidas em baixas temperaturas,

promovendo o entupimento de filtros e falhas nos motores (PADHI; HAAS; BORNSCHEUER, 2012; CHUPKA et al., 2014). Devido a estes problemas, existe o interesse no desenvolvimento de pesquisas direcionadas para remoção eficiente desses intermediários do biodiesel. Procedimento como refrigeração seguida por filtração vem sendo testado com esta finalidade, porém esta metodologia acarreta em perdas consideráveis do produto durante o processo (CHUPKA et al., 2014). Outra abordagem empregada para a remoção desses intermediários é uma etapa de transesterificação adicional utilizando catalisadores químicos ou bioquímicos específicos, a fim de aumentar a conversão dos monoacilgliceróis e diacilgliceróis em ésteres alquílicos. No entanto, o aumento de insumos pode acarretar aumento do custo global do processo, sendo uma alternativa limitada na produção do biodiesel em grande escala (SONG et al., 2007).

A presença de metanol ou etanol após a reação de transesterificação vem sendo associados com a deterioração de juntas de borracha natural e corrosão de peças de alumínio e zinco dos motores (BERRIOS; SHELTON, 2008). Além disso, a presença desses álcoois ocasiona redução da viscosidade e do ponto de fulgor do biodiesel, sendo estas propriedades importantes para garantir um bom desempenho desse biocombustível (ZHU et al., 2010). A viscosidade é uma propriedade físico-química de um fluído que caracteriza sua resistência ao escoamento. Viscosidade elevada promove a formação de depósitos e entupimento de bicos injetores (VERDUZCO et al., 2013). No caso de baixa viscosidade ocorre redução da lubricidade acarretando desgaste prematuro do motor. Segundo as normas de qualidade do biodiesel, a viscosidade ideal se encontra na faixa de 3,0-6,0 cm^2/s (ALMEIDA et al., 2015). Outro parâmetro importante é o ponto de fulgor, definido como a temperatura mais baixa na qual se pode formar uma mistura combustível com o ar, sendo importante para garantir segurança no manuseio, armazenamento e transporte dos biocombustíveis (CARARETO et al., 2012). O ponto de fulgor mínimo é observado para uma quantidade de álcool residual máxima de 0,20% em massa, sendo necessário, após a reação de transesterificação, a remoção do álcool residual por evaporação para que atenda aos valores estipulados pelas normas de qualidade (BOOG et al., 2011).

Os sabões são contaminantes formados durante a produção do biodiesel quando se utiliza catalisadores básicos e matéria-prima lipídica rica em ácidos graxos livres (KUSDIANA; SAKA, 2004). A presença de ácidos graxos está relacionada com a natureza, qualidade, processamento e, com as condições de conservação da matéria lipídica precursora. Dessa forma, a utilização de óleos vegetais com baixo nível de acidez

é necessária para evitar problemas como a saponificação. A presença de sabão ocasiona na corrosão e enfraquecimento dos motores, assim como entupimento dos filtros (BERRIOS; SHELTON, 2008; LAM et al., 2010). Além disso, a presença de sabão diminui a eficiência do catalisador e dificulta o processo de purificação, diminuindo o rendimento na produção do biodiesel (ATADASHI et al., 2011).

Outro parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, com um limite máximo permitido de 0,02%. A presença de glicerol acarreta vários efeitos negativos sobre o biodiesel, como instabilidade ao ser armazenado, sedimentação e depósitos em tanques de combustível, incrustações em injetores, maior emissão de aldeídos e acroleína e diminuição da vida útil do motor (MONTEIRO et al., 2008; STOJKOVIĆA et al., 2014). O glicerol é essencialmente insolúvel em biodiesel, de modo que a maior parte pode ser removida por decantação ou centrifugação, porém ainda pode permanecer em baixos teores, sob em forma de gotículas suspensas ou dissolvido na fase de ésteres. Os álcoois podem atuar como co-solventes aumentando a solubilidade do glicerol no biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

3.6. Purificação do biodiesel

O processo de refino do biodiesel bruto é complexo pode ser alcançado por meio de diferentes técnicas, entre as quais se destacam a purificação por via úmida e via seca (adsorção).

3.6.1. Purificação via úmida

A purificação via úmida é a técnica mais empregada para remover impurezas presentes no biodiesel devido ao seu baixo custo, simplicidade e eficiência. Este método baseia-se na afinidade do glicerol e do álcool em água produzindo um biodiesel purificado que normalmente satisfaz os rigorosos padrões de qualidade (FERRERO et al., 2014).

No processo de lavagem aquosa dos ésteres, a água destilada é adicionada à mistura do biodiesel bruto, com agitação lenta a fim de evitar a formação de emulsões. A mistura é deixada em repouso até obter-se boa separação das fases por decantação, o que pode ocorrer em 2 horas. As duas fases obtidas são separadas em funil de separação e o processo é repetido até obter-se água de lavagem incolor (Figura 3.2). Os resíduos de

água são removidos do biodiesel, após a última repetição de lavagem, por destilação e evaporação (ATADASHI et al., 2012).

Figura 3. 2. Processo de decantação e purificação do biodiesel

Fonte: (CAVALLARI, 2012)

Diferentes metodologias são descritas na literatura a fim de otimizar o processo de purificação do biodiesel por via úmida.

Dias et al (2013) realizaram a purificação do biodiesel metílico obtido do óleo de mamona utilizando solução de ácido clorídrico 50% em volume na primeira lavagem. A utilização dessa solução ácida neutralizou o meio contendo catalisador básico impedindo a formação de sabão. Posteriormente, foi utilizada água destilada durante vários ciclos, até que o pH da água resultante da lavagem atingisse o mesmo pH da água destilada.

Alves et al (2013) utilizaram água destilada quente a 50 °C a fim de aumentar a solubilidade do metanol e glicerol em água. A lavagem foi realizada em três etapas até o pH da água residual se tornar neutro.

Kucek; Aparecida; Oliveira (2007) realizaram a purificação do biodiesel etílico de óleo de soja em três lavagens consecutivas com água destilada a 80 °C, obtendo um biodiesel de boa qualidade.

Predojević (2008) investigou a influência de dois métodos de purificação por via úmida sobre a qualidade do biodiesel obtido a partir de transesterificação de óleo residual de girassol com metanol e KOH, a saber: lavagem com solução de ácido fosfórico 5% (em massa) e lavagem com água destilada a 50 °C. Os melhores resultados foram obtidos com a lavagem com solução ácida.

Mendow et al (2012) realizaram duas etapas de lavagens consecutivas. A primeira etapa com água neutra (10% em massa em relação à fase de biodiesel), e a segunda etapa

com água saturada com CO_2 (30% em massa em relação à fase de biodiesel). Este procedimento permitiu a remoção de sabões sem formação de ácidos graxos livres.

Solventes orgânicos apolares, tais como: éter de petróleo, *n*-hexano e tetrahidrofurano (THF) também podem ser utilizados na purificação do biodiesel por via úmida (ESCORSIN et al., 2015). O solvente orgânico pode ser adicionado ao biodiesel juntamente com água, extraindo os ésteres alquílicos e formando um sistema bifásico, no qual a fase polar contém glicerol, álcool e catalisador residual e a fase apolar contém os ésteres e o solvente. No entanto, a necessidade de remoção dos solventes orgânicos do produto final eleva o custo do processo, limitando sua aplicação em escala industrial (STOJKOVIĆ et al., 2014).

Embora o biodiesel purificado obtido por lavagem aquosa atenda as normas de qualidade, esta técnica possui algumas desvantagens, tais como: utilização de grandes quantidades de água durante o processo, elevada geração de efluentes e necessidade de tratamento antes do descarte, aumento no tempo total de produção devido aos vários ciclos de lavagem e uma fase de secagem dos ésteres, formação de emulsões e perda de produto durante a etapa de lavagem (ATADASHI, 2015; VELJKOVIC et al., 2015; VELJKOVIC et al., 2012). Há, portanto, necessidade de desenvolver processos eficientes de purificação de biodiesel. Como alternativa, podem ser utilizados métodos que dispensem a utilização de água, como o processo por via seca empregando adsorventes específicos.

3.6.2. Purificação do biodiesel por adsorção

Devido aos problemas associados com a lavagem úmida tem-se estudado o processo de lavagem a seco para purificar o biodiesel bruto. Alguns adsorventes comerciais foram desenvolvidos especificamente para a purificação do biodiesel, como por exemplo, Magnesol® (silicato de magnésio) e as resinas de troca iônica Purolite® PD206, Amberlite® BD10 Dry (DIAS et al., 2014) e Lewatit GF 202 (COSTA-SILVA, 2014). Entretanto, adsorventes alternativos, como os provenientes de resíduos industriais, também vêm sendo avaliados para a remoção de impurezas do biodiesel, a fim de reduzir o custo da etapa de purificação.

Berrios et al (2011) avaliaram diferentes procedimentos de purificação do biodiesel metílico do óleo residual de frituras, incluindo: utilizando a adsorção com silicato de magnésio, argila bentonita, resina de troca iônica Lewatit e a extração líquido-

líquido. Os resultados mostram que todos os métodos de purificação podem remover sabão, metanol e glicerol eficazmente, porém o método de extração liquido-liquido promoveu aumento na acidez e no conteúdo de água do biodiesel.

Vasques (2013) testou diversos adsorventes na adsorção do glicerol e dos intermédios monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Os adsorventes utilizados foram a zeólita, alumina ativada, e carvões ativados de coco de babaçu e orgânico modificados com HNO_3. O biodiesel foi produzido em batelada utilizando óleo de soja comercial, metanol e hidróxido de potássio como catalisador. Os resultados obtidos demonstraram que a alumina e os carvões ativados antes da modificação com HNO_3 apresentaram baixa taxa de adsorção. Entretanto, após a modificação química superficial dos carvões, a quantidade adsorvida aumentou consideravelmente, sendo que o carvão orgânico modificado foi o mais eficaz na remoção dos contaminantes (≈ 86%). Os dados experimentais obtidos indicaram que este processo foi fortemente dependente do pH do carvão em solução aquosa, já que os carvões ativados após as modificações mudaram de pH de caráter básico para ácido.

Faccini et al (2011) realizaram um estudo comparativo de purificação do biodiesel por adsorção utilizando diferentes adsorventes (Magnesol, Purolite PD206, Amberlite BD10 DRY e sílica gel da marca Merck) e a lavagem com água acidificada com 2% de ácido fosfórico (em volume). O biodiesel foi obtido por transesterificação alcalina (KOH) do óleo de soja com metanol. A eficiência de cada adsorvente foi medida pelos teores residuais de potássio, glicerol, álcool, água e sabão. Os resultados demonstraram melhor desempenho do Magnesol e sílica gel em comparação com as resinas de troca iônica Amberlite BD10 DRY e Purolite PD 206, especialmente para remover sabão, glicerol e potássio. Em comparação com a lavagem ácida, estas matrizes foram consideradas adequadas para a remoção de espécies contaminantes inorgânicas e orgânicas, porém somente as amostras de biodiesel purificadas por adsorção com Magnesol e por lavagem aquosa reduziram o metanol e o glicerol ao teor estabelecido pela ANP.

Suppalakpanya et al. (2010) produziram biodiesel a partir de óleo de palma e etanol com aquecimento por micro-ondas e realizaram a purificação do biodiesel por adsorção utilizando argilas branqueadoras (bleaching earth). Os experimentos foram realizados em batelada, avaliando diferentes porcentagens em massa de adsorvente. Foi verificado que, utilizando 1,2% em massa de argilas, o teor inicial de glicerol do biodiesel produzido foi reduzido aos limites aceitos (0,02%).

Na-Ranong, Leongpong e Khambung (2015) realizaram a purificação do biodiesel metílico a partir de óleo de palma utilizando Magnesol e terra diatomácea. Os autores observaram que é possível reduzir em até 80% a concentração de glicerídeos utilizando 1% em massa de Magnesol e 3% em massa de terra diatomácea em um tempo de contato de 10 minutos e numa faixa de temperatura de 65-80 °C. O método de purificação utilizando tais adsorventes demonstrou ser promissor devido à alta eficiência na remoção de glicerídeos, assim como curto tempo operacional e baixo consumo de energia.

Gomes et al (2015) realizaram o estudo da purificação do biodiesel proveniente de óleo de girassol utilizando adsorventes naturais como a celulose e o amido obtido de diferentes fontes (milho, batata, mandioca e arroz). As concentrações de adsorventes variaram entre 1 e 10% (m/v) e os ensaios de adsorção foram realizações a 25 °C por 10 min. Todos os adsorventes naturais estudados apresentaram boa eficiência na remoção das impurezas do biodiesel em todas as concentrações empregadas, apresentando desempenho semelhante aos métodos purificação por lavagem aquosa e adsorção com a resina comercial Select 450.

De Paula et al (2011) compararam a eficiência de diferentes métodos na purificação do biodiesel metílico proveniente de óleos de fritura. Foram utilizados métodos como a lavagem aquosa dos ésteres, destilação e adsorção com argilas bauxita, bentonita e atapulgita. A lavagem aquosa e a destilação mostraram ser eficientes na remoção do glicerol, sabão e catalisador residual. Por outro lado, no método de purificação com bauxita, atapulgita ativada e bentonita *in natura*, observou-se que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes na remoção de sabão, principalmente a bentonita. A purificação do biodiesel utilizando argilas demonstrou ser uma alternativa promissora, visto que esses materiais apresentam baixo custo e possibilidade de reutilização no processo após reativação.

Apesar das vantagens apresentadas pela técnica de lavagem a seco, a utilização deste método em nível industrial ainda possuiu algumas limitações, devido principalmente às seguintes limitações: custo dos adsorventes, dificuldade de adsorventes eficientes para a remoção de certos tipos de impurezas como glicerídeos e ácidos graxos livres, e a dificuldade de um método de regeneração adequado para reutilização. Por esta razão, os resíduos sólidos gerados devem ser eliminados corretamente em aterros sanitários ou utilizados para outras aplicações, como por exemplo, aditivos para alimentação animal ou compostagem (MANUALE et al., 2014; ATADASHI, 2015; STOJKOVIC et al., 2014). Dessa forma, é essencial encontrar adsorvente de baixo custo,

com capacidade de adsorção elevada, capaz de adsorver todas as impurezas do biodiesel e de fácil regeneração e reutilização.

Estudos relativos a purificação do biodiesel etílico pela técnica de adsorção ainda é escassa. Entretanto, essa abordagem de purificação poderá ser uma alternativa promissora tendo em vista as dificuldades relatas da separação do glicerol da fase de ésteres de etila.

3.7. Adsorção

A adsorção é definida como uma operação unitária de transferência de massa, na qual soluções líquidas ou gasosas se concentram na superfície de certos sólidos, denominados adsorventes. As moléculas presentes em uma solução, devido a sua afinidade com o adsorvente, podem se ligar em sua superfície e dessa forma serem separadas (GOMIDE, 1988).

Um processo adsortivo eficiente é dependente de vários parâmetros, tais como: pH, temperatura, pressão, polaridade dos compostos envolvidos e a natureza do adsorvente (GOMIDE, 1988). Um bom adsorvente é caracterizado por possuir uma elevada área superficial e porosidade, pois estes fatores determinam a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A capacidade adsortiva de um sólido depende de vários fatores. Sendo a adsorção um processo reversível, uma baixa concentração no fluído cobrirá a superfície do adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida é igual à que reina no fluido. Assegurada uma concentração suficiente no fluído, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até se terem acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas, talvez cinco ou seis. Se a superfície existir em poros estreitos, nesse caso o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro (FOUST, 1982).

O processo de adsorção pode ser classificado como químico (quimissorção) ou físico (fisissorção) como mostrado na Tabela 3.4. A quimissorção ocorre quando há a transferência de elétrons entre a fase sólida e o fluído levando a formação de ligação química e a formação de uma monocamada adsortiva, sendo um processo de difícil reversão. Em contrapartida, no processo de fisissorção não ocorre a transferência de elétrons entre os compostos envolvidos, mas pode ocorrer polarização do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

Tabela 3. 4. Diferenças entre fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Não específica	Altamente específica
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Mono ou multicamadas	Somente monocamadas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Reversível	Pode ser irreversível
Não ocorre transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons

Fonte: Adaptado (RUTHVEN, 1984).

3.8. Adsorventes

Nas seções 3.8.1, 3.8.2, e 3.8.3 são apresentadas as principais características dos adsorventes selecionados para a purificação do biodiesel. Os adsorventes estudados foram: Amberlite BD10DRY, Cinza de casca de arroz e Argila Chamote.

3.8.1. Amberlite BD10DRY

Amberlite BD10DRY é uma resina polimérica de troca iônica, na forma de pérolas esféricas na cor marrom, desenvolvida especificamente para a purificação do biodiesel, possuindo alta capacidade de adsorção de sais, sabões, e glicerol residual. Esta resina pode ser utilizada em operações de purificação em leito fixo ou batelada, porém o método em leito fixo é mais adequado, pois promove uma purificação mais eficiente. Uma das características da resina Amberlite BD10DRY é sua elevada capacidade de inchamento quando em contato com a água e metanol. Dessa forma, ao se utilizar colunas para a purificação, a quantidade de resina deve ser 1/3 da capacidade total da coluna, a fim de permitir a expansão da resina ao adsorver as impurezas presente no biodiesel. Além disso, pode ser utilizado um sistema contínuo acoplando duas ou mais colunas de adsorção a fim de aumentar o rendimento do processo de purificação (AMBERLYST, 2015). A Amberlite BD10DRY possui uma elevada capacidade de purificação, sendo possível purificar até 1600 kg de biodiesel utilizando apenas 1kg de resina. Além disso, estas resinas podem ser regeneradas e reutilizadas por até 10 ciclos na remoção de glicerol, no entanto, a adsorção de sabão se torna reduzida (AMBERLYST, 2015). A Tabela 3.5 apresenta as principais características da Amberlite BD10DRY fornecidas pelo fabricante Rohn and Haas.

Tabela 3. 5. Principais características da resina Amberlite BD10DRY.

Matriz polimérica	Poliestireno reticulado
Diâmetro das partículas	1-2 mm
Forma iônica (de fábrica)	H+
pH	2,0-5,0
Dessorção	Metanol
Densidade relativa	0,870 g/ml
Temperatura	25-120 °C
Capacidade de inchamento	Biodiesel: 6-15%; Metanol: 130% Água: 150

Fonte: Adaptado (AMBERLYS, 2015).

3.8.2. Cinza de casca de arroz

A casca de arroz é um resíduo industrial amplamente utilizado para a geração de energia por meio de sua combustão, gerando cinzas. Estima-se uma produção anual de 70 milhões de toneladas de cinza de casca de arroz no mundo, tornando necessário seu aproveitamento devido ao seu lento processo de degradação (CHEN et al., 2015).

A temperatura de queima da casca de arroz é o fator determinante na estrutura das cinzas produzidas. Cinzas produzidas por incineração na faixa de 500-700 ºC são ricas em sílica amorfa. Em temperaturas acima de 800 °C a sílica é encontrada na forma cristalina. A composição química das cinzas depende da origem do arroz que o originou, sendo essencialmente constituído por sílica (90 - 95%) e outros componentes inorgânicos, tais como: óxido de potássio, óxido de cálcio e pentóxido de fósforo (CHEN et al., 2015; BENASSI et al., 2015; FERNANDES et al, 2016).

A cinza da casca de arroz é caracterizada por possuir uma estrutura porosa, podendo ser utilizada como adsorventes em diversos processos de purificação, tais como: remoção de metais de soluções aquosa e purificação de glicerol a partir de biodiesel (FACCINI, 2008). Manique et al (2012) utilizaram cinzas de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo utilizado em fritura e metanol. Ali et al (2011) utilizaram a cinza de casca de arroz como fonte de sílica para a síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de chumbo de soluções aquosas. Feng et al (2004) demonstraram que a cinza de casca de arroz, é um adsorvente adequado para a adsorção de diversos elementos químicos em processos de tratamento de água.

Além da aplicação como adsorventes, essas cinzas têm apresentado também bons resultados como aditivo na produção de argamassas e concretos. Chopra, Siddique e Kunal (2015) e Rêgo et al (2015) demonstraram que a adição de cinzas de casca de arroz pode melhorar a durabilidade e o desempenho desses produtos.

3.8.3. Chamote

O termo chamote refere-se aos resíduos formados do processamento de tijolos, telhas e outros materiais cerâmicos resultante de construções civis, descartados após a etapa de queima e submetidos a trituramento em moinho de bolas ou de martelos (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

No Brasil, o chamote é proveniente principalmente da perda de blocos cerâmicos defeituosos, e essa perda situa-se entre 2 e 10%, dependendo de fatores, tais como: matéria-prima, temperatura de queima, tecnologia na fabricação e controle de qualidade adotado nas indústrias (GOUVEIA; SPOTOS, 2009). O chamote comporta-se como um material inerte até a sua temperatura de obtenção, na faixa de 500 a 900 °C, a partir daí começa a reagir com a massa argilosa, base do corpo cerâmico (VIEIRA; MONTEIR0, 2009). A composição química do chamote depende da argila que o originou, sendo essencialmente constituído por dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido férrico (VIEIRA et al., 2007).

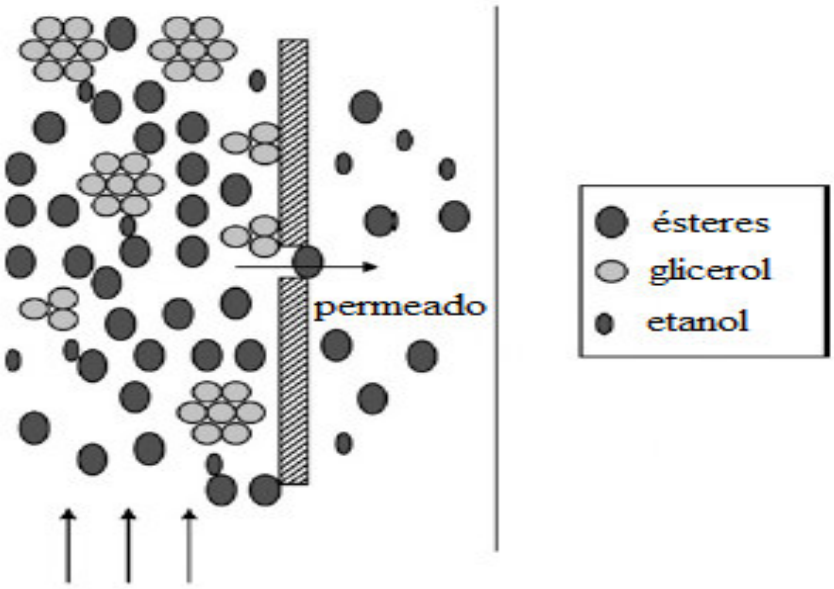
A disposição de resíduos como o chamote em aterros, lixões, ou diretamente em vias causa uma série de impactos negativos ao meio ambiente, tornando seu reaproveitamento bastante oportuno a fim de minimizar tais impactos. Diversos autores vêm estudando a reutilização do chamote na incorporação de matrizes de cerâmica vermelha. A incorporação desses resíduos em massas cerâmica demonstrou promover uma diminuição na retração linear de secagem e de queima, o que pode ser benéfico para a utilização na produção de blocos cerâmicos, possibilitando a diminuição de ocorrência de trincas por retração nos blocos (VIEIRA; SOUZA; MONTEIRO, 2004; MELO et al., 2009; CASTRO; SOARES; NASCIMENTO, 2012).

Devido a necessidade de reutilização de resíduos como o chamote a fim de diminuir sua disposição ao meio ambiente, o presente trabalho propõe uma nova aplicação para este resíduo. A aplicação do chamote como adsorvente ainda não foi relatado, dessa forma, será avaliado seu potencial como um adsorvente de baixo custo na purificação no biodiesel etílico.

3.9. Outros métodos de purificação do biodiesel

Além da lavagem aquosa dos ésteres e adsorção, outros métodos de purificação vêm sendo relatados na literatura como eficientes na remoção de impurezas do biodiesel. A microfiltração com membranas cerâmicas é um processo alternativo de purificação de biodiesel e também bastante empregado em purificação de água, separação de proteínas e separação de gases (ATADASHI et al., 2011). Membranas cerâmicas são definidas como barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies, em solução, pela passagem restrita de alguns componentes da mistura de maneira seletiva. A separação com membranas é essencialmente um processo baseado em exclusão por tamanho conduzido sob pressão, como mostrado na Figura 3.3 (GOMES, ARROYO; PEREIRA, 2011).

Figura 3. 3. Representação da separação por exclusão por tamanho



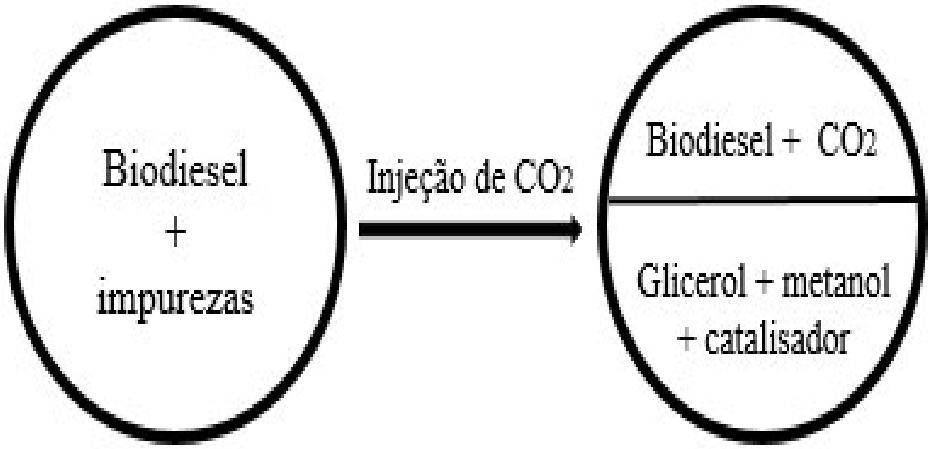
Fonte: adaptado (GOMES, ARROYO E PEREIRA, 2011).

Gomes, Pereira e Barros (2010) investigaram a eficiência da microfiltração com membranas cerâmicas tubulares de Al_2O_3/ TiO_2 na separação do biodiesel de óleo de soja e glicerol. Os experimentos foram realizados em membranas com tamanho médio de poros de 0,2, 0,4 e 0,8 μm e área de filtração de 0,005m^2. Além disso, foram avaliadas a influência de diferentes pressões transmembrana 1,0; 2,0; e 3,0 bar e concentração de

etanol na solução de alimentação 5, 10 e 20%. O melhor desempenho na retenção de glicerol de 99,6% foi obtido quando se utilizou membrana de 0,2 μm, com 2,0 bar de pressão transmembrana e 5% de etanol no biodiesel. A concentração de etanol teve um efeito marcante, sendo demonstrado que concentrações superiores a 20% na solução de alimentação, reduz a tensão superficial entre o biodiesel e glicerol. Além disso, provoca à formação de pequenas gotículas de glicerol dispersas na fase de ésteres, tornando o glicerol permeável a membrana, diminuindo assim a eficiência do processo de separação por membrana.

Escorsim et al (2015) estudaram a purificação do biodiesel utilizando uma nova abordagem com dióxido de carbono pressurizado. Uma determinada quantidade de dióxido de carbono foi injetada numa célula de equilíbrio de alta pressão que continha biodiesel metílico proveniente de óleo de soja contendo impurezas tais como glicerol, metanol e catalisador residual. A injeção de CO_2 (caráter apolar) no biodiesel bruto desencadeou a separação da fase apolar contendo ésteres e a fase polar contendo glicerol e álcool residual, como ilustrado na Figura 3.4. O processo mostrou-se tecnicamente viável a pressões moderadas (60-120 bar) e reduziu o teor de glicerol e metanol aos níveis permitidos pelas normas de qualidade.

Figura 3. 4. Esquema da purificação do biodiesel utilizando CO2 pressurizado.



Fonte: Adaptado (ESCORSIN et al., 2015).

Hayyan et al (2010) realizaram a purificação de biodiesel metílico proveniente de óleo de palma por extração líquido-líquido. A purificação foi realizada adicionando sal de amônio quaternário ao biodiesel na proporção 1:1. O biodiesel purificado apresentou

níveis de glicerol de acordo com os padrões internacionais de EN 14214 e ASTM D 6751. Além disso, o solvente utilizado pode ser recuperado por cristalização do sal de amônio, diminuindo o custo do processo.

Com base nos estudos disponíveis na literatura, a Tabela 3.6 relaciona as principais vantagens e desvantagens das diferentes técnicas utilizadas para a purificação do biodiesel

Tabela 3. 6. Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de purificação.

Tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referência
Lavagem com água	Reduz os valores de metanol, glicerol para valores inferiores aos estipulados pela ANP. Método de simples execução e eficiência, fornecendo um biodiesel com uma pureza de 99%.	Elevado consumo de água e geração de efluentes. Formação de emulsões, causando perda considerável do produto. Aumento do custo e tempo total de produção devido aos vários ciclos de lavagem e uma fase secagem dos ésteres.	CARVALHO, 2011 ATADASHI, 2015 STOJKOVIC et al., 2014 VELJKOVIC et al., 2012 VELJKOVIC et al., 2015
Adsorção	Processo de rápida execução. Os adsorventes reutilizados como aditivos para alimentação animal ou compostagem. Decréscimo no tempo total de produção. Possibilidade de utilização de resíduos de baixo custo como material adsorvente.	Elevado custo dos adsorventes comerciais. Dificuldade de adsorventes eficientes para a remoção de certos tipos de impurezas como glicerídeos e ácidos graxos livres. Dificuldade de um método de regeneração adequado para reutilização.	GOMES et al., 2015 MANUALE et al., 2014 STOJKOVIĆ et al., 2014 BERRIOS; SHELTON, 2008 ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010
Microfiltração com membranas cerâmicas	Biodiesel de alta qualidade e que atende às normas da ANP. Evita a formação de emulsões diminuindo perda de produto. Reduz custo, volume de efluentes gerados e tempo do processo de purificação.	Restrição da aplicação de membranas cerâmicas, devido a necessidade de utilização de solventes orgânicos a fim de aumentar sua estabilidade. Dificuldade de purificação de certos tipos de contaminantes, tais como monoacilgliceróis e diacilgliceróis.	WANG et al., 2009 GOMES; PEREIRA; BARROS, 2010 GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2013 ATADASHI et al., 2011

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a produção do biodiesel foram utilizados os seguintes materiais: Óleo de palmiste refinado como matéria-prima lipídica obtido da Agropalma (Belém-Pará), etanol anidro (99,8%, Cromoline) como agente acilante e catalisador heterogêneo químico (óxido de nióbio impregnado com solução de hidróxido de sódio). Os outros reagentes utilizados foram: glicerol 99,7% (Cromoline), metanol 99% (Vetec), hexano (Cromoline), ácido acético 99,7% (Cromoline), acetato de amônio (Synth), acetilacetona (Vetec), metaperiodato de sódio (Synth), sulfato de sódio anidro 99% (Cromoline) e hidróxido de sódio (Vetec).

Os adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção do glicerol, suas especificações e respectivos fornecedores, estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção de glicerol.

Adsorventes	Especificações	Fabricante/Fornecedor
Argila chamote lavada	Mistura de cerâmicas moídas lavadas com água	Arciresa
Argila Cloisite 15-A	Montmorilonita organofílica	Southern-Clay
Sílica em pó	Sílica puríssima	Grace-Davison
Cinza de casca de arroz	Sílica amorfa (95%)	Cotrisel/Paraná
Amberlite BD10DRY	Resina polimérica de poliestireno reticulado	Rohm and Haas Química Ltda
Purolite PD206	Resina polimérica de poliestireno em ligações cruzadas com divinilbenzeno	Purolite Corporation

4.2. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Principais equipamentos utilizados durante a realização do trabalho.

Tipo de análise e/ou experimento	Equipamento	Modelo/Fabricante
Adsorção	Lavadora ultrassônica	Modelo USC 1800-A, UltraSonic Cleaner (Unique)
Agitação	Agitador mecânico	Modelo MA-1039 (Marconi)
Agitação com controle de temperatura	Placa com agitação magnética e controle de temperatura	Modelo MR-3001 (Heidolph)
Aquecimento	Manta aquecedora	Modelo 1000 (Sppencer)
Centrifugação	Centrífuga	Modelo 206-BL, Excelsa II (Fanem)
Densidade	Densímetro	Modelo DMA 35n EX (Anton Paar)
Dosagem de mono, di e triacilgliceróis	Cromatógrafo líquido de alta eficiência	Modelo 1260 Infinity ELSD (Agilent Technologies)
Dosagem de glicerol	Espectrofotometria do UV-Visível	Modelo Cary 50 Conc (Varian)
Manutenção de temperatura	Banho termostático	Modelo MA-184/6 (Marconi)
Medidas de pH	Potenciômetro	Modelo TEC2 (Tecnal)
Teor de umidade	Balança analítica	ID 50, Marte (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda.)
Viscosidade	Viscosímetro	Modelo LVDVIIICP-CP 520, Brookfield
Remoção de solventes voláteis	Rotaevaporador	Modelo 801, Fisatom

4.3. Procedimentos

4.3.1. Ativação dos adsorventes

Os adsorventes utilizados no presente trabalho foram ativados por lavagem com metanol numa proporção de dois volumes por massa de adsorvente e em seguida levados a secagem à temperatura ambiente por 24 h.

4.3.2. Testes de triagem dos adsorventes

A triagem dos adsorventes foi efetuada por meio de testes de adsorção utilizando 10 mL de solução alcóolica contendo 5% (v/v) de glicerol e diferentes adsorventes (5%, massa seca), seguida da incubação em banho de lavadora ultrassônica a 30 °C por 2 h, avaliando a capacidade de adsorção do glicerol e a recuperação mássica. Após o procedimento, as misturas compostas por solução alcoólica de glicerol e os adsorventes foram centrifugadas a 1570g durante 30 min. O sobrenadante foi recuperado e pesado para determinar a recuperação mássica da solução (equação 4.1) e em seguida o teor residual de glicerol quantificado (metodologia descrita no item 4.5.1), determinando a porcentagem de glicerol adsorvido (equação 4.2).

$$Recuperação\ massica\ (\%) = \frac{massa\ de\ solução\ final\ (g)}{massa\ solução\ inicial\ (g)}.100\% \quad (4.1)$$

$$Glicerol\ Adsorvido\ (\%) = \frac{m\ Glicerol\ inicial - m\ Glicerol\ final}{mGlicerol\ inicial}.100\% \quad (4.2)$$

$$Massa\ de\ glicerol\ final(g) = Cf.v.\frac{R}{100} \quad (4.3)$$

Em que:

C_f é a concentração final de glicerol na amostra (g/mL), V o volume de solução (igual a 10 mL) e R a porcentagem de recuperação mássica.

4.3.3. Delineamento experimental e análise estatística

As condições experimentais ótimas para efetuar a remoção do glicerol da solução teste (solução alcoólica contendo 5% de glicerol) utilizando os adsorbentes selecionados, foram determinadas por meio de planejamento fatorial composto de face centrada 2^2 com três repetições no ponto central, constituído de 11 ensaios. Como fatores (variáveis independentes) foram considerados a porcentagem mássica de adsorvente em solução alcoólica de glicerol (X_1) e temperatura (X_2). A Tabela 4.3 contém os níveis reais e codificados para as variáveis independentes avaliadas.

Tabela 4. 3. Níveis dos fatores para o experimento fatorial 2^2

Variáveis		Níveis		
		-1	**0**	**+1**
X_1	Concentração de adsorvente (% em massa)	2	5	8
X_2	Temperatura (°C)	30	40	50

Para a realização dos experimentos, os adsorventes foram colocados em contato durante 2 h com 10 mL de solução alcoólica de glicerol 5% (v/v) em banho ultrassom. A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando os programas STATISTICA (versão 12.5) e Design Expert (versão 9.0), considerando como variáveis dependentes (variáveis resposta) a porcentagem de remoção de glicerol (Y_1) e a porcentagem de recuperação mássica (Y_2).

Os resultados foram expressos em gráficos de Pareto e tabelas de análise de variância (ANOVA). O teste *F* de Fisher foi empregado como critério de validação da significância estatística dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95% e a qualidade do ajuste da equação polinomial do modelo foi expressa pelo coeficiente de determinação (R^2). As concentrações ótimas das variáveis foram obtidas pela análise dos gráficos de curvas de nível das respostas e pela otimização por meio do método numérico do programa “Design-expert”. Ensaios foram realizados para a confirmação dos modelos estatísticos obtidos para cada adsorvente

O modelo quadrático para predizer o ponto ótimo foi expresso de acordo com a Equação 4.4.

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (4.4)$$

4.3.4. Síntese do biodiesel por catálise química

4.3.4.1. Preparo do catalisador químico Nióbio/Sódio

O óxido de nióbio penta-hidratado foi calcinado em mufla sem circulação de ar numa temperatura de 450 °C durante 5 h, sendo que a rampa de aquecimento foi feita numa taxa de 5 °C/min. O composto foi resfriado em dessecador contendo sílica gel como agente desumidificante. Em seguida, o óxido previamente calcinado foi adicionado cuidadosamente a um balão de fundo redondo contendo solução de hidróxido de sódio saturada, na razão mássica Nb/Na igual a 1. A reação foi realizada em rotaevaporador sob vácuo durante 1h a 90 °C e, posteriormente, deixada na estufa a 110 ºC por 24h. O composto seco foi triturado e classificado, utilizando-se peneiras de 100 e 80 mesh, sendo recolhida a porção intermediária, a qual fornece partículas com tamanho médio de 0,161 mm. Antes de sua utilização o catalisador Nb/Na foi ativado em mufla a 200 ºC por 24 h. A massa de NaOH necessária para o preparo da solução foi calculada de acordo com a equação 4.5.

$$m_{NaOH} = \left(\frac{MM_{NaOH} . MM_{NaOH}}{MM_{Na} . MM_{Nb2O5}}\right) . m_{Nb2O5} \quad (4.5)$$

Em que: MM representa a massa molar das substâncias indicadas nos índices e mNb_2O_5 a massa de pentóxido de nióbio pesada (CARVALHO, 2011).

4.3.4.2. Reação de transesterificação do óleo de palmiste e etanol

As reações de transesterificação foram conduzidas em reator esférico (500 mL) dotado de agitação mecânica adotando as condições previamente descritas por Carvalho (2011). A quantidade de catalisador utilizado em cada experimento foi de 10% em massa em relação à massa de material graxo utilizado. Os ensaios foram efetuados em condições fixas de temperatura a 78,5ºC, razão mássica de 40 g de óleo de palmiste para 150 g de

etanol e rotação do motor de 600 rpm. Os reagentes e o catalisador foram transferidos para o reator aquecido na temperatura desejada (78,5ºC) e o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação por um período de 5 h.

Ao término das reações, o meio reacional foi submetido a um resfriamento natural de aproximadamente uma hora e a separação do catalisador do meio foi efetuada por filtração a vácuo. O biodiesel produzido foi utilizado aos ensaios de purificação por lavagem aquosa e adsorção.

4.3.5. Purificação do biodiesel etílico

4.3.5.1. Purificação via úmida

Após a reação de transesterificação, uma amostra de 100 mL de biodiesel foi transferida para um funil de decantação e em seguida foi adicionado o mesmo volume de água destilada efetuando-se uma agitação e deixando a mistura em repouso por 30 minutos para a separação das fases. O processo de lavagem foi repetido por três vezes, até obter-se água de lavagem incolor. A fase inferior composta por glicerol e água de lavagem foi descartada e a fase superior composta pelos ésteres de etila (biodiesel) foi submetida à centrifugação (1570 g por 15 min) e em seguida a evaporação em rota-evaporador para a retirada de etanol e água remanescentes. Posteriormente, foram adicionados 10% (m/v) de sulfato de sódio anidro para finalizar a etapa de secagem. A amostra de biodiesel purificada foi submetida à análise dos parâmetros de interesse do projeto.

4.3.5.2. Purificação via seca

Os testes de purificação da biodiesel via seca foram realizados em batelada empregando os adsorventes selecionados: Amberlite BD10DRY, Cinza de Casca de arroz e Argila Chamote. Os experimentos foram executados nas condições ótimas de concentração de adsorvente (% massa/volume) e temperatura, obtidas pela análise dos gráficos de curvas de nível e pela otimização por meio do método numérico do programa “Design-expert 9.0”. Em tubos Falcons de 50 mL foram adicionados 30 mL de biodiesel juntamente com os adsorventes, e os tubos foram colocados em banho ultrassom por 2 h.

Após esse período, os tubos foram centrifugados (1570 g por 15 min) e em seguida colocados em rota-evaporador para a retirada de etanol e água remanescentes. As amostras de biodiesel purificadas foram submetidas à análise dos parâmetros de interesse do projeto.

4.3.6. Cinéticas de adsorção em batelada

A estimativa do tempo necessário para que a concentração de glicerol nos adsorventes atingisse o equilíbrio em relação ao sobrenadante foi realizada por intermédio de cinéticas de adsorção. Os experimentos em batelada foram conduzidos em banho ultrassônico nas condições ótimas de concentração de adsorvente (% massa/volume) e temperatura, obtidas pela análise dos gráficos de curvas de nível e pela otimização por meio do método numérico do programa "Design-expert 9.0". Alíquotas foram retiradas ao longo do experimento em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos) e os teores de glicerol foram determinados para todos os pontos experimentais. A quantidade de glicerol adsorvido (mg/g) pelos adsorventes foi calculada conforme a Equação 4.6.

$$q = \frac{volume\ de\ solução(Concentração\ inicial - Concentração\ final)}{massa\ de\ adsorvente} \qquad (4.6)$$

4.3.6.1. Modelos cinéticos

Para verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e também definir um modelo apropriado para representar o processo, foram utilizados os modelos cinéticos de Pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998), e difusão intraparticular (WEBER; MORRIS, 1963). As equações dos modelos e suas formas linearizadas estão dispostas na Tabela 4.4.

A avaliação dos ajustes dos modelos cineticos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de correlação obtido pela regressão linear (R^2), e pela diferença entre os valores experimentais e calculados de q_e

Tabela 4.4. Equações dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

Modelos cinéticos	Equações	Equações linearizadas
Pseudo primeira-ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)$	$\log q_e - q_t = log q_{e-} k_1 t$
Pseudo segunda-ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + (\frac{1}{k_2 {q_e}^2})$
Difusão intraparticula	$q = k_{dif}\, t^{0,5} + C$	$q = k_{dif}\, t^{0,5} + C$

Em que k_1 (min^{-1}), k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) e k_{dif} (mg g^{-1} $min^{-0,5}$) são as constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartículas respectivamente. *C* (mg g^{-1}) é uma contante relacionada com a resistência a difusão e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g^{-1}).

4.4. Métodos de Análises

4.4.1. Caracterização dos adsorventes

4.4.1.1. Obtenção do pH em solução aquosa

A medida do pH dos adsorventes foi efetuada segundo Norma ASTM D3838 (1999). Neste procedimento 5 g do adsorvente foi aquecido com 50 mL de água destilada, até o ponto de fervura por 2 min, e em seguida o adsorbente foi filtrado em papel de filtro qualitativo. A leitura do pH do filtrado foi efetuada em potenciômetro Modelo TEC2 (Tecnal).

4.4.1.2. Umidade

A determinação do teor de umidade dos adsorventes foi realizada pela quantificação da perda de massa do material após secagem de uma quantidade pesada (aproximadamente 0,1 g) em balança analítica acoplada com infravermelho a 100 °C.

4.4.1.3. Densidade cristalina

A densidade dos adsorbentes foi determinada em balão volumétrico de mL previamente aferido com água à temperatura ambiente. Colocou-se uma massa de 1 grama adsorvente no interior do balão e completou com água destilada abaixo do menisco. O balão foi submetido a um sistema à vácuo por 2 h a fim de se eliminar o ar contido nos espaços intra e interpartículas. O balão volumétrico foi completado com água, sendo o volume ocupado pelo sólido obtido por diferença após preencher o balão. A densidade foi calculada como a relação entre a massa e o volume ocupado pelos sólidos.

4.4.1.4. Análise de área superficial (B.E.T).

A área específica da cinza de casca de arroz foi medida pela técnica de adsorção-dessorção física de nitrogênio (N_2) a 77,3 K pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). A amostra foi previamente aquecida à temperatura de 100ºC em vácuo durante 3 h. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, Cachoeira Paulista-SP).

4.4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas da argila chamote e cinza de casca de arroz foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura LEO145VP com EDS acoplado utilizando ampliações de 1000 e 2000 vezes. Ambas as amostras foram metalizadas com ouro antes das análises.

4.4.1.6. Composição química

As composições químicas dos adsorventes selecionados foram determinadas por fluorescência de raio X (EDX), utilizando o espectrômetro da marca Panalytical, modelo Axios MAX.

4.4.1.7. Difração de Raios-X (DRX)

A identificação estrutural das amostras dso adsorbentes foi realizada por medidas de difração de raios X. As análises de raios-X foram realizadas colocando as amostras sobre o suporte de alumínio e as análises foram efetuadas em intervalos angulares de 8 a 70 graus e tempo de contagem de 1 segundo, utilizando o difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean. A técnica utilizada foi a difratometria de pó, a uma tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA. A radiação utilizada foi de CuKα com monocromador de grafite e comprimento de onda de 1.5418 Å.

4.4.1.8. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras dos adsorbentes (*in natura*, ativados com metanol e após adsorção do glicerol) foram conduzidas na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} usando cristais de KBr. O espectrômetro utilizado foi o modelo Spectrum GX, Perkin Elmer. As amostras foram analisadas pelo método de Transmissão, sendo medidos os valores de absorbância no intervalo de 400-4000 cm^{-1}. Foram feitas 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1}.

4.4.2. Quantificação de glicerina em meio sintético

Para a determinação do teor de glicerina foi utilizado o método de Espectrofotometria do UV-Visível desenvolvido por Bondioli e Bella (2005). O princípio do método é a reação do formaldeído, originado da oxidação da glicerina com o ácido periódico, com a acetilacetona. O composto formado é 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina, um produto de cor esverdeada detectado na leitura no espectrofotômetro UV/Vis no comprimento de onda de 410 nm. Para o desenvolvimento do método foram preparados os reagentes necessários, conforme mostrado na Tabela 4.5.

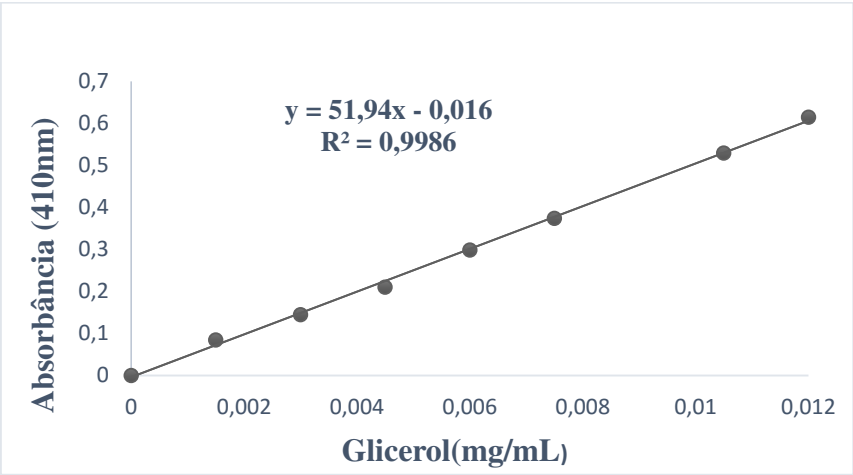
Na construção da curva de calibração utilizou-se solução padrão de glicerol (0,03 mg/mL) preparada em solvente de trabalho (etanol: água, 1:1), a qual foi diluída entre 2 e 20 vezes para se obter soluções de concentração conhecida entre 0,002 e 0,014 mg/mL. Uma alíquota de 2 mL de cada diluição foi transferida para um tubo de ensaio e os demais reagentes foram adicionados: 1,2 mL de solução 10mM de metaperiodato de sódio e 1,2

mL de solução 0,2M de acetilacetona. Posteriormente, as amostras foram colocadas em banho de água termoestatisado (70 °C) por 1 min para favorecer a reação de oxidação da glicerina e em seguida os tubos foram resfriados por imersão em água a 20 °C por 2 min. A leitura da absorvância foi realizada a 410 nm em espectrofotômetro UV-Visível e os valores de absorbância obtidos foram plotados em função da concentração de glicerol (mg/mL), como mostrado na Figura 4.1.

Tabela 4. 5. Concentrações dos reagentes utilizados

Reagente	Concentração
Ácido acético (stock)	1,6M
Acetato de amônio (stock)	4,0M
Acetilacetona	0,2M
Metaperiodato de sódio	10 Mm
Solvente de trabalho	Etanol 96%
Glicerol	0,5M

Figura 4. 1. Curva padrão do glicerol



Fonte: próprio autor

A curva de calibração apresentou uma ótima correlação linear (0,9986) e por meio da equação da reta y= 51,94x – 0,016 foi possível quantificar o teor de glicerol nas amostras obtidas durante o desenvolvimento do trabalho.

4.4.3. Análise do biodiesel

4.4.3.1. Teor de glicerol no biodiesel bruto

A extração do glicerol do biodiesel foi efetuada por meio da pesagem de 1 grama de biodiesel e adição de 4mL de hexano e 4 mL de solvente de trabalho (Etanol: água, 1:1). As amostras foram submetidas a agitação em vortex durante 5 min para garantir uma extração mais eficiente. Após a agitação as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 min e a fase superior removida com pipeta Pasteur foi descartada. Uma alíquota de 0,5 mL da fase inferior contendo o glicerol foi transferida para um tudo de ensaio e os demais reagentes adicionados: 1,5 mL de solvente de trabalho (etanol: água, 1:1), 1,2 mL de solução 10 mM de metaperiodato de sódio e 1,2 mL da solução 0,2M de acetilacetona. As amostras foram incubadas em banho de água termoestatisado (70 °C) por 1 min e em seguida, resfriadas por imersão em água a 20 °C por 2 min. A leitura da absorvância, foi realizada a 410 nm em espectrofotômetro UV-Visível e a quantificação do glicerol na amostra de biodiesel calculada utilizando a equação da reta obtida pela curva padrão (Figura 4.1). O branco foi preparado de igual forma, utilizando 2 mL de solvente de trabalho.

4.4.3.2. Quantificação de monoacilgliceróis e diacilgliceróis

As amostras de biodiesel purificadas tanto por via úmida ou seca foram submetidas a análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinar os teores de monoacilgliceróis e diacilgliceróis residuais. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Agilent modelo 1260 Infinity ELSD, com detector evaporativo de espalhamento de luz e coluna de aço inoxidável Phenomenex Gemini 5 µm C18 11HPLC (JT Baker, Avantor Performance Materials). Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC (J. T. Baker). As fases móveis utilizadas foram: acetonitrila (A) e metanol (B) numa proporção de 80% A e 20% B por 35 min. A taxa de fluxo de 1 mL/min foi mantida durante os seis primeiros minutos;1,5 mL/min durante os 24 minutos seguintes e 3,0 mL/min durante os cinco minutos restantes. As amostras de biodiesel foram dissolvidas em acetato de etila/hexano (1:1, v/v), sendo injetadas em volumes de 10 µL. Os padrões utilizados de monoacilgliceróis e diacilgliceróis foram: monolaurina (C12:0),

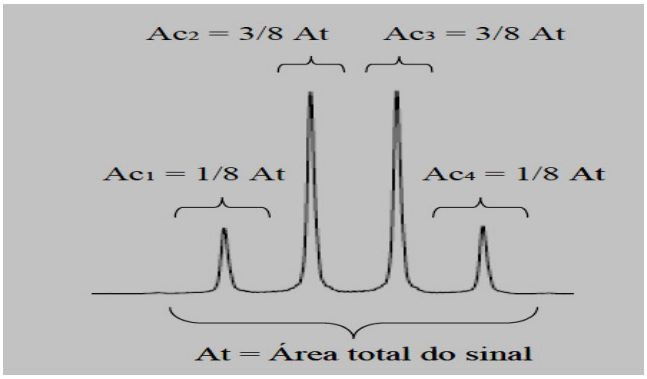
monomiristina (C14:0), monopalmitina (C16:0), monoestearina (C18:0), monooleina (C18:1), dilaurina (C12:0), dimiristina (C14:0), dipalmitina (C16:0), diestearina (C18:0) e dioleina (C18:1).

4.4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^{1}H).

As amostras de biodiesel purificado foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e os espectros de RMN registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz. A conversão do triglicerídeo em ésteres foi determinada tomando por base os dados gerados no espectrômetro, utilizando a equação proposta por Garcia (2006) e validada por Paiva (2010).

O percentual de esteres etílicos é calculado com base nas áreas dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos. A área total do quarteto é a somatória dos componentes externos, que possuem uma área igual a 1/8 da área total, mais os componentes internos, que têm áreas iguais a 3/8 da área total do quarteto, conforme ilustra a Figura 4.2.

Figura 4. 2. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.



Fonte: (PAIVA, 2010).

Em que: Ac1 = área do componente 1; Ac2 = área do componente 2; Ac3 = área do componente 3 e Ac4 = área do componente 4.

Desta forma, a metodologia de cálculo proposta por Garcia (2006) pode ser expressa pela Equação 4.7.

$$\%EE = \left[\frac{(Ac4\times8)}{Add+ee}\right] \times 100 \quad (4.7)$$

Em que: Ac 4 = área do componente 4; Add + ee = área de todos os sinais entre 4, 35 e 4,05 ppm e %EE = percentual de conversão em ésteres etílicos.

4.4.3.4. Densidade do biodiesel

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35n EX (Anton Paar). As medidas foram feitas a 20 ºC, empregando-se 2,0 mL da amostra.

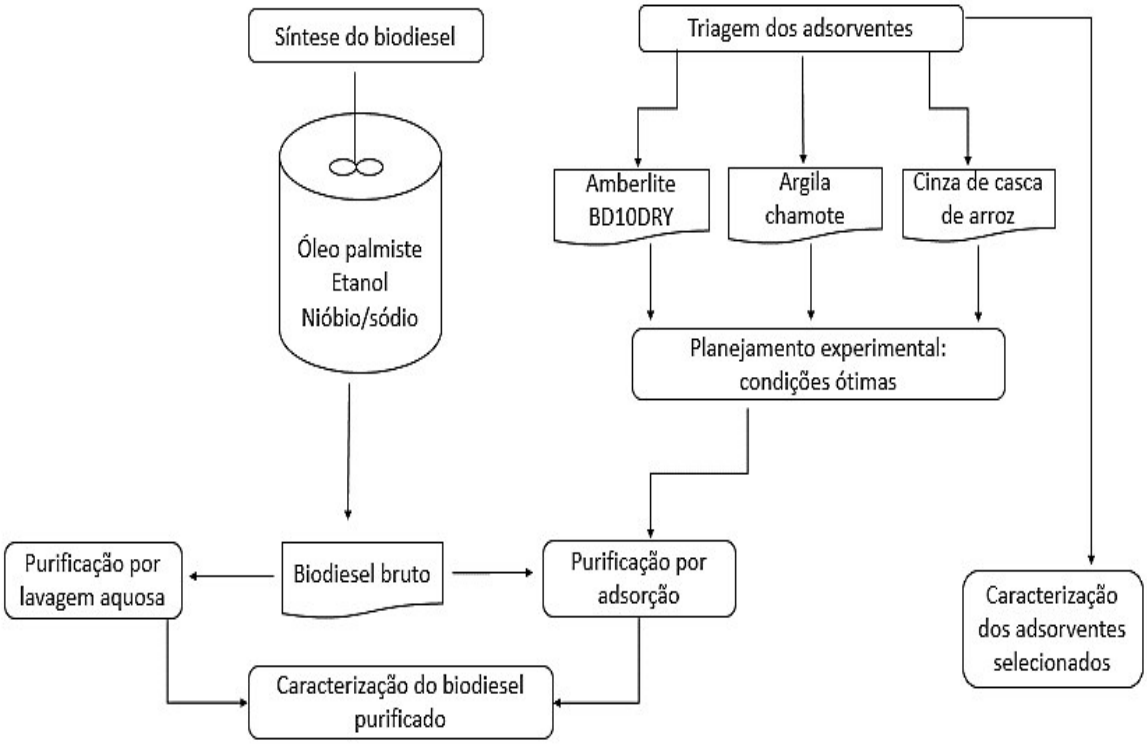
4.4.3.5. Viscosidade

Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltda., Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas a 40 °C, empregando 1 mL de amostra de biodiesel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capitulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho. Os experimentos foram realizados de acordo com o esquema da Figura 5.1, que orienta o leitor sobre a sequência de apresentação e discussão dos resultados obtidos.

Figura 5. 1. Fluxograma da sequência experimental efetuada



Fonte: próprio autor

5.1. Testes de triagem dos adsorventes

Seis diferentes adsorventes foram avaliados quanto a capacidade de adsorção do glicerol e a recuperação mássica, para posterior aplicação na purificação do biodiesel etílico. Os ensaios de adsorção foram realizados em banho ultrassónico a 30 °C por 2 h, utilizando uma solução alcoólica de glicerol 5% (m/v) e proporção fixa de adsorventes de 5% em massa seca. A Tabela 5.1 apresenta os valores gerados pela ação dos adsorventes na remoção do glicerol e na recuperação mássica. São também apresentados os valores de pH dos adsorventes, visando estabelecer uma correlação deste fator com o desempenho no processo adsortivo. Também são demonstrados os valores de umidade e densidade obtidos para cada adsorvente testado.

Tabela 5. 1. Adsorção de glicerol e porcentagens de recuperação mássica de solução empregando diferentes adsorventes, e seus respectivos valores de pH, umidade e densidade.

Agente adsorvente	Propriedades dos absorventes			Valores da etapa de adsorção	
	pH	Umidade (%)	Densidade (g/cm^3)	Glicerol adsorvido (%)	Recuperação mássica (%)
Argila chamote lavada	7,9	2,0	2,52	78,2 ± 1,1	95,6
Argila Cloisite 15-A	7,8	8,2	1,86	46,7 ± 1,2	94,1
Sílica em pó	3,4	10,0	1,91	60,8 ± 1,1	92,5
Cinza de casca de arroz	9,2	1,2	2,10	81,7 ± 1,1	91,4
Amberlite BD10DRY	2,8	0,8	1,23	83,1 ±1,1	93,3
Purolite PD206	2,7	6,0	1,29	79,2±1,4	92,2

Foram avaliados dois adsorventes comerciais, as resinas de troca iônica Amberlite BD10DRY e a Purolite PD 206, ambas desenvolvidas especificamente para a purificação de biodiesel. A Purolite PD206 promoveu uma redução de 79,2 ± 1,4% no teor glicerol em solução, porém a resina Amberlite BD10DRY apresentou melhor desempenho promovendo uma redução de 83,1 ± 1,1%. Dessa forma a resina Amberlite BD10DRY foi o adsorvente selecionado como referência nos experimentos.

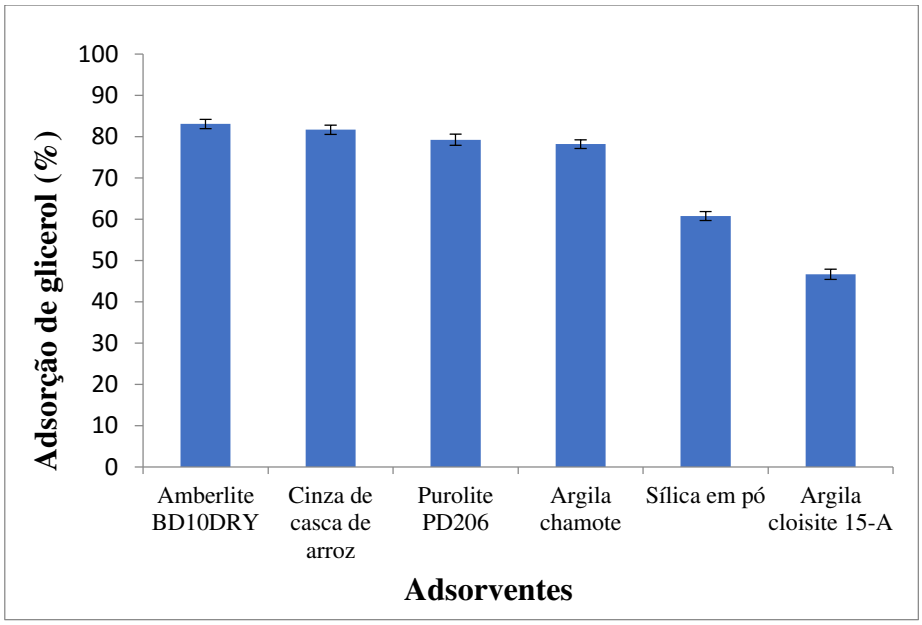
Dentre os adsorventes alternativos testados, a sílica em pó e a argila Cloisite 15-A foram os adsorventes com menor desempenho na remoção do glicerol, fornecendo redução de 60,8 ± 1,1% e 46,7 ± 1,2%, respectivamente. Em contrapartida, o rendimento

mais elevado de adsorção de glicerol foi constatado no uso da cinza de casca de arroz, com redução percentual de 81,7 ± 1,1% seguido da utilização da Argila chamote que reduziu o teor de glicerol em 78,2 ± 1,1%. Ambos os adsorventes se mostraram eficientes na remoção de glicerol em solução, sendo selecionados como agentes de adsorção na purificação do biodiesel etílico.

Com relação ao pH dos adsorventes, não foi verificado nenhuma correlação com a remoção do glicerol, pois as argilas Cloiste 15-A e Chamote apresentaram valores de pH muito próximos, 7,84 e 7,93 respectivamente, porém apresentaram uma diferença notável de desempenho. Além disso, os adsorventes: Cinza de casca de arroz e Amberlite BD10DRY obtiveram um percentual de redução de glicerol muito próximo, no entanto apresentam valores de pH diferentes, 9,15 e 2,79, respectivamente.

Para melhor visualização dos dados obtidos, a Figura 5.2 ilustra os valores de adsorção de glicerol por meio de um gráfico de barras. Todos os adsorventes testados apresentaram elevado percentual de recuperação mássica. A argila Chamote lavada se mostrou promissora como agente de adsorção, pois apresentou a menor perda de massa da solução, com recuperação da ordem de 95,6%, e elevado percentual de adsorção de 78,2% ± 1,1. A argila Cloisite 15-A apresentou ótima recuperação de massa de solução de 94,5%, entretanto sem correlação com a porcentagem de adsorção 46,7 ± 1,24%.

Figura 5. 2. Avaliação da adsorção de glicerol para os agentes adsorventes testados.



Fonte: próprio autor

5.2. Planejamento experimental

Tendo selecionado os adsorventes mais eficientes, foram determinadas as condições otimizadas para adsorção do glicerol utilizando a resina Amberlite BD10DRY, Cinza de casca de arroz e a Argila Chamote. Para tanto, adotou-se planejamentos experimentais compostos de face centrada 2^2, definindo como variáveis independentes a porcentagem mássica de adsorventes (X_1) e a temperatura (X_2). Como variáveis resposta foram consideradas a porcentagem de recuperação mássica da solução e a porcentagem de adsorção de glicerol. A Tabela 5.2 mostra a matriz experimental, juntamente com os resultados obtidos referentes aos adsorventes selecionados.

Verifica-se que o percentual de adsorção de glicerol apresentou uma variação de 57,94 a 86,12%. Para a Amberlite BD10DRY o valor mais elevado de adsorção foi obtido no ensaio 1 para concentração de 2% e temperatura de 30 °C. Em contrapartida, o ensaio 4 realizado nos níveis máximos de concentração de adsorvente (8%) e temperatura (50 °C) apresentou o menor desempenho tanto na adsorção de glicerol (64,64%) quanto na recuperação mássica (88,20%).

A argila chamote apresentou melhor desempenho na adsorção de glicerol no ensaio 6 (concentração de 5% a 50 °C). O ensaio 1, realizado com os níveis mínimos de

concentração de adsorvente (2%) e temperatura (30 °C) apresentou o menor desempenho na adsorção de glicerol de 57,64%.

Para a cinza de casca de arroz, máximo percentual de adsorção de glicerol foi obtido no ensaio 3 (concentração de 8% a 30 °C). Nesse nível também foi observado recuperação de massa de 65,21%. O ensaio 2 (concentração de 2% a 50 °C) forneceu o menor rendimento na adsorção de glicerol de 70,41% e uma recuperação mássica de 89,74%. Em relação a variável recuperação de massa, os resultados obtidos variaram entre 52,20 a 98,60%. Perda de massa elevada foi observada no nível máximo de concentração de adsorvente (8%) e temperatura (50 °C) (ensaio 4). Para os níveis mais baixos de concentração de adsorvente (2%) e temperatura (30 °C) foi observado o maior valor de recuperação mássica. Os dados obtidos demonstram que a perda de massa elevada não está associada com alta adsorção.

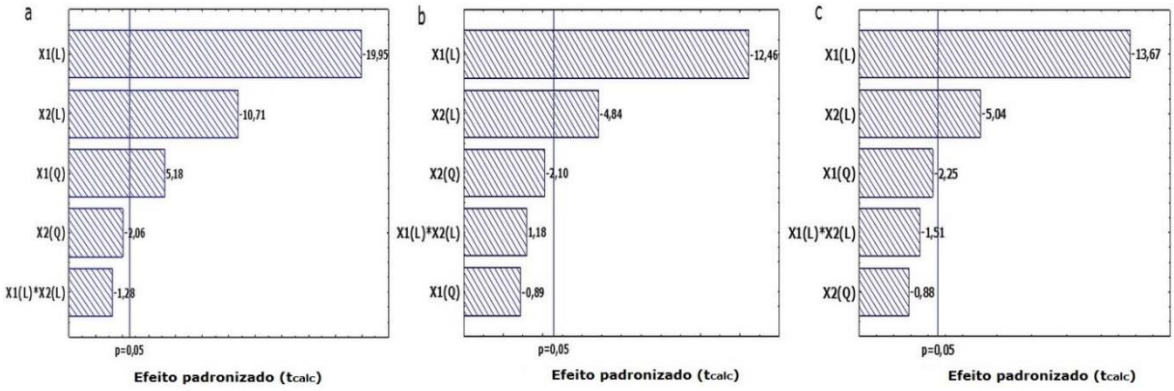
Tabela 5.2. Matriz experimental e resultados obtidos pelo planejamento composto de face centrada 2^2 utilizado para otimizar o processo de adsorção utilizando o adsorvente Amberlite BD10DRY, cinza de casca de arroz e argila chamote

Ensaios	Niveis reais das variáveis		Amberlite BD10DRY		Cinza de casca de arroz		Argila chamote	
	Concentração adsorvente (% m/v)	Temperatura (°C)	Recuperação mássica (%)	Adsorção glicerol (%)	Recuperação mássica (%)	Adsorção glicerol (%)	Recuperação mássica (%)	Adsorção glicerol (%)
1	2	30	94,93	80,00	94,00	75,73	57,94	98,60
2	2	50	94,40	69,40	89,74	70,41	76,40	96,30
3	8	30	91,60	73,50	65,21	86,12	72,10	92,00
4	8	50	88,20	64,64	52,20	83,78	66,54	91,00
5	5	40	92,60	74,60	81,80	74,00	80,00	95,35
6	5	50	90,00	70,14	71,60	75,52	81,20	93,40
7	8	40	90,50	72,00	63,12	83,20	78,10	93,00
8	2	40	94,60	77,11	93,50	73,64	77,50	97,83
9	5	30	93,00	76,73	90,00	77,88	71,00	96,60
10	5	40	92,00	77,56	80,00	73,27	78,54	95,80
11	5	40	91,80	75,00	80,70	71,64	77,80	95,30

5.2.1. Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem de recuperação de massa como variável dependente

O programa STATISTICA 12.5 foi utilizado para a análise dos efeitos das variáveis independentes no percentual de recuperação mássica. A Figura 5.3 apresenta o gráfico de Pareto, cujas barras representam os efeitos padronizados (*t* calculado) relacionados a variável resposta. Desta forma, os efeitos dos fatores X_1 (concentração de adsorvente %) e X_2 (Temperatura °C), representados pelas barras que ultrapassam a linha vertical (*t* tabelado) são considerados estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%. A análise quantitativa dos efeitos é apresentada na Tabela A1 (Apêndice A).

Figura 5.3. Efeitos das variáveis independentes X_1 = concentração de adsorvente (% m/v) e X_2 = Temperatura (°C) e suas interações sobre a porcentagem de recuperação mássica para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e Cinza de casca de arroz (c)



Fonte: próprio autor

A análise dos gráficos Pareto revelou que as variáveis lineares: concentração de adsorvente X_1(L) e temperatura X_2(L) possuem efeitos significativos ao nível de 95% de confiança. Ambas as variáveis lineares apresentaram efeitos negativos sobre a recuperação mássica para todos os adsorventes. Estes dados indicam que o aumento da concentração de adsorvente e temperatura contribuem para menor recuperação mássica. Perda de massa elevada ao aplicar o adsorvente na purificação do biodiesel, pode ocasionar não apenas a remoção de glicerol, mas também dos produtos de interesse (ésteres etílicos). Apesar de ambas as variáveis lineares apresentarem efeito significante

na variável resposta, a interação entre elas não apresentou significância estatística ao nível de 95% de confiança. Este fato também foi observado para as variáveis quadráticas, que não exerceram efeito sobre a variável resposta analisada.

Com base nos resultados dos efeitos das variáveis independentes realizou-se a análise de regressão para obtenção de um modelo que represente o comportamento dos resultados experimentais. O modelo estatístico foi obtido utilizando o programa STATISTIC 12.5. Apenas os coeficientes correspondentes aos efeitos significativos ($p<0,05$) foram incluídos no modelo matemático. Os dados utilizados para a confecção do modelo estão apresentados na Tabela 5.3. Os modelos obtidos pela análise de regressão que relaciona a recuperação mássica (Y_1) e as variáveis independentes concentração de adsorvente (X_1) e Temperatura (X_2) são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3. Coeficientes de regressão para a variável resposta recuperação mássica para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Chamote e cinza de casca de arroz.

Fatores	**Amberlite BD10DRY**		**Chamote**		**Cinza de casca de arroz**	
	Coeficientes	**p-valor**	**Coeficiente**	**p-valor**	**Coeficiente**	**p-valor**
Média	92,05	0,00	95,53	0,00	81,72	0,00
X_1(Linear)	-2,77	0,00	-2,63	0,00	-16,11	0,00
X_1(Quadrática)	1,11	0,00	-0,19	0,41	-4,08	0,07
X_2(Linear)	-1,49	0,00	-1,08	0,00	-5,94	0,00
X_2(Quadrática)	-0,44	0,09	-0,60	0,16	-1,60	0,40
X_1(L) x X_2(L)	-0,22	0,25	0,60	0,10	-2,18	0,19

Tabela 5. 4. Modelos matemáticos para a variável resposta recuperação mássica (Y_1) em função da concentração de adsorvente (X_1) e Temperatura (X_2).

Adsorvente	Modelo matemático	R^2
Cinza de casca de arroz	$Y_1 = 81,46 – 16,11X_1 – 5,94X_2$	0,9780
Amberlite BD10DRY	$Y_1 = 92, 05 – 2,77X_1 – 1,49X_2 + 1,11X_1^2$	0,9909
Argila Chamote	$Y_1 = 95,53 – 2,63X_1 – 0,90X_2$	0,9647

Para verificar a validade dos modelos obtidos para os adsorventes foi realizado a análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95%, conforme demostrado nas Tabelas 5.5 a 5.7.

Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Amberlite BD10DRY.

Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Media Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	p-valor
Modelo	62, 75	5	12,55	108,37	5,05	21,5	0,00
Resíduo	0, 58	5	0,12				
Falta de ajuste	0, 23	3	0,077	0.45	19,16	0,02	0,74
Erro puro	0, 35	2	0,17				
Cor total	63, 33	10					
R^2	0, 9909						

Tabela 5. 6. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para Argila Chamote.

Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	P-valor
Modelo	49,33	5	9,87	27,33	5,05	5,4	0,00
Resíduo	1,81	5	0,36				
Falta de ajuste	1,65	3	0,55	7,27	19,16	0,38	0,12
Erro puro	0,15	2	0,076				
Cor total	51,14	10					
R^2	0,9647						

Tabela 5.7. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Cinza de casca de arroz.

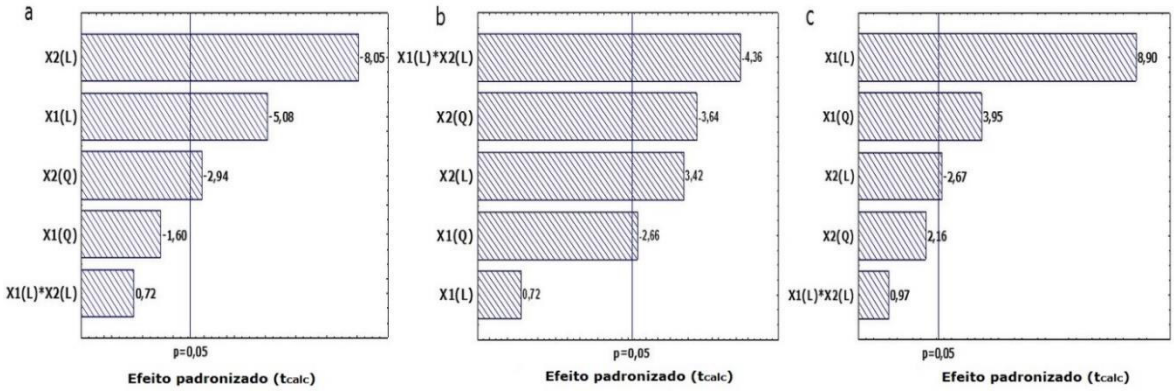
Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Media Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	P-valor
Modelo	1852,38	5	370,48	44,46	5,05	8,80	0,00
Resíduo	41,66	5	8,33				
Falta de ajuste	40,01	3	13,34	16,20	19,16	0,84	0,06
Erro puro	1,65	2	0,82				
Cor total	1894,04	10					
R^2	0,9780						

Os valores dos coeficientes de correlações (R^2) variaram entre 0,9647 a 0,9909 demonstrando um ajuste acima de 96% dos dados experimentais aos modelos matemáticos. A análise do teste F e *p*-valor (probabilidade de significância) comprovaram a qualidade de ajuste dos modelos, devido aos valores dos $F_{calculados}$ superiores ao $F_{tabelado}$ = $F_{(5;5;5\%)}$ = 5,05, e *p*-valores menores que 0,05. Além disso, não foi constatada falta de ajuste (*p*-valor > 0,05). Pode-se concluir que há relação entre as variáveis e que a análise de variância proporciona um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança. Portanto, as equações obtidas para ambos os adsorventes podem gerar resultados válidos para estimar os percentuais de recuperação mássica e adsorção de glicerol.

5.2.2. Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem adsorção de glicerol como variável dependente

A Figura 5.4 apresenta um gráfico de Pareto, demonstrando os efeitos dos fatores X_1 (concentração de adsorvente %) e X_2 (Temperatura °C).

Figura 5.4. Efeitos das variáveis independentes X_1 = concentração de adsorvente (% m/v) e X_2 = Temperatura (°C) e suas interações sobre a porcentagem de adsorção de glicerol para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e Cinza de casca de arroz (c)



Fonte: próprio autor

Em relação a variável resposta adsorção de glicerol, a influência das variáveis estudadas foi diferente para cada adsorvente. Para a Amberlite BD10DRY (Figura 5.4 a), verificou-se que os efeitos significantes ocorreram para ambas variáveis lineares (X_2(L) de -8,08 e X_1(L) de -5,10) e a variável quadrática temperatura (X_2(Q) de -2,95). Esses resultados demonstram efeitos estatísticos significativos e com sinal negativo, isto é, o aumento na temperatura e na concentração de adsorvente resultará em menores percentuais de adsorção de glicerol para a resina Amberlite BD10DRY. As interações destas variáveis e a variável quadrática para concentração de adsorvente não apresentaram efeitos significativos ao nível de 95% de confiança, o que mostra que não exercem influência na porcentagem de adsorção de glicerol solução na faixa estudada.

Para a argila chamote (Figura 5.4 b), dentre as variáveis lineares avaliadas, apenas a temperatura influenciou no percentual de adsorção do glicerol, promovendo um efeito positivo de 3,42. Em contrapartida, a interação entre as variáveis lineares apresentou efeito negativo de -4,36. Esses dados demonstram que o aumento na temperatura ocasiona em maior percentual de adsorção de glicerol, no entanto esse aumento combinado ao aumento na concentração de adsorvente promove um efeito negativo na variável resposta. Ambas as variáveis quadráticas também apresentaram efeitos negativo significativos ao nível de 95% de confiança, de -3,64 para a temperatura e -2,66 para a concentração de adsorvente.

A análise do gráfico Pareto referente a cinza de casca de arroz (Figura 5.4 c), demonstrou que as variáveis de maior influência na adsorção de glicerol foram a variável linear e quadrática para a concentração de adsorvente, a qual apresentaram efeitos positivos (4,61 e 2,88 respectivamente). As variáveis quadrática e linear referentes a temperatura não apresentaram efeitos significativos sobre a variável resposta. A interação entre as variáveis independentes também não demonstrou significância estatística ao nível de 95% de confiança.

A partir desses resultados, realizou-se a análise de regressão para a obtenção dos coeficientes referentes aos efeitos das variáveis independentes estudadas (Tabela 5.8). Os modelos matemáticos resultantes são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5. 8. Coeficientes de regressão para a resposta percentual de adsorção de glicerol para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Chamote e cinza de casca de arroz.

Fatores	**Amberlite BD10DRY**		**Chamote**		**Cinza de casca de arroz**	
	Coeficientes	**p-valor**	**Coeficientes**	**p-valor**	**Coeficientes**	**p-valor**
Média	75,78	0,00	80,22	0,00	73,63	0,00
X_1(Linear)	-2,76	0,00	0,81	0,49	5,55	0,00
X_1(Quadrática)	-1,34	0,17	-4,59	0,04	3,79	0,01
X_2(Linear)	-4,37	0,00	3,85	0,01	-1,67	0,04
X_2(Quadrática)	-2,46	0,03	-6,29	0,01	2,07	0,08
X_1(L) x X_2(L)	0,48	0,49	-6,00	0,00	0,74	0,30

Tabela 5. 9. Modelos matemáticos para a variável resposta adsorção de glicerol (Y_2) em função da concentração de adsorvente (X_1) e Temperatura (X_2).

Adsorvente	**Modelo matemático**	**R^2**
Cinza de casca de arroz	$Y_2 = 73.63 + 5.55X_1 + 3.79X_1^{\ 2} - 1.67\ X_2$	0,9583
Amberlite BD10DRY	$Y_2 = 75,78 - 2,76X_1 - 4,37X_2 - 2,46X_2^2$	0,9379
Argila Chamote	$Y_2 = 80,22 + 3,85X_2 - 6,00X_1X_2 - 4,59X_1^2 - 6,29X_2^2$	0,9221

Visando avaliar a adequação do modelo aos resultados experimentais obtidos realizou-se uma análise de variância (ANOVA), a qual se encontra apresentada nas Tabelas 5.10 a 5.12.

Tabela 5. 10. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Amberlite BD10DRY

Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Media Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	P<0,05
Modelo	124,80	5	24,96	15,10	5,05	3,0	0,005
Resíduo	8,27	5	1,65				
Falta de ajuste	3,50	3	1,17	0,49	19,16	0,02	0,725
Erro puro	4,77	2	2,39				
Cor total	133,06	10					
R^2	0,9379						

Tabela 5. 11. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente Argila Chamote.

Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Media Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	P-valor
Modelo	427,91	5	85,58	11,84	5,05	2,34	0,00
Resíduo	36,13	5	7,23				
Falta de ajuste	34,10	3	11,37	11,16	19,16	0,58	0,08
Erro puro	2,04	2	1,02				
Cor total	464,05	10					
R^2	0,9221						

Tabela 5. 12. Análise de variância (ANOVA) usando o programa Design Expert 9.0 ao nível de confiança de 95% para o adsorvente cinza de casca de arroz.

Variáveis	Soma quadrática	Grau de Liberdade	Media Quadrática	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}	P-valor
Modelo	266,48	5	53,30	23,00	5,05	4,55	0,00
Resíduo	11,58	5	2,32				
Falta de ajuste	8,66	3	2,89	1,98	19,16	0,10	0,35
Erro puro	2,92	2	1,46				
Cor total	278,06	10					
R^2	0,9583						

Na análise dos resultados verificou-se R^2 entre 0,9221 e 0,9583, demonstrando um ajuste acima de 92% dos dados experimentais aos modelos matemáticos. Além disso, observou-se que os $F_{calculados}$ foram superiores ao $F_{tabelado} = F_{(5;5;5\%)} = 5,05$ tornando evidente estatisticamente a existência de uma relação entre as variáveis. Os valores da probabilidade de significância (p-valor) obtidos foram maiores que 0,05 demonstrando a qualidade de ajuste dos modelos. Além disso, não foi constatada falta de ajuste (p= > 0,05). Dessa forma, pode-se concluir que os modelos matemáticos se ajustaram bem aos dados experimentais, indicando significância estatística ao nível de 95% de confiança. Isto implica na confiabilidade das equações obtidas, podendo serem utilizadas para estimar valores das variáveis independentes que mostrem resultados confiáveis para a variável resposta.

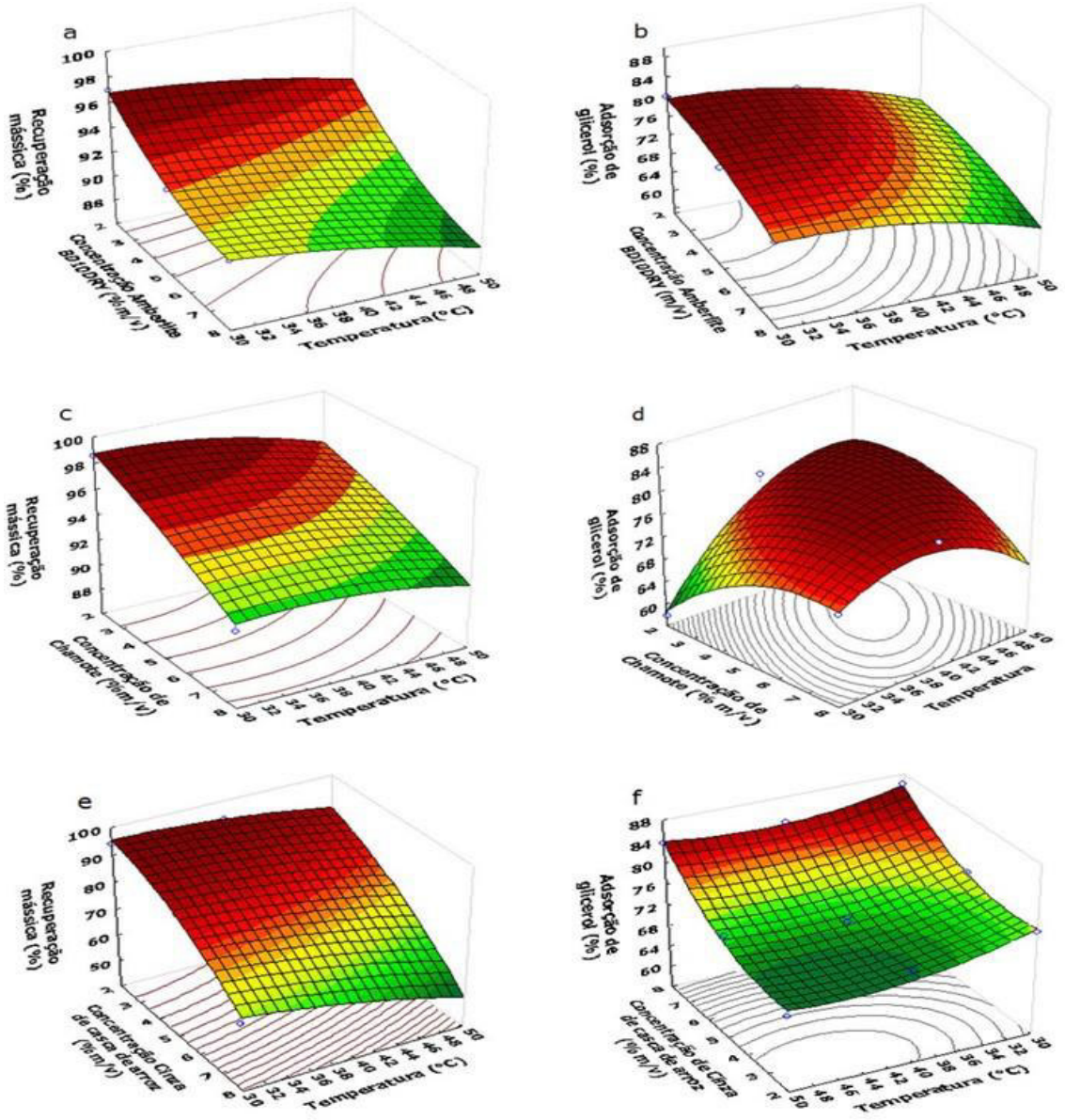
5.2.3. Determinação do ponto ótimo dos fatores para a otimização do processo de adsorção do glicerol

Com os modelos validados, foi possível gerar os gráficos de superfícies de resposta conforme mostrado na Figura 5.5, mostrando a interação entre os fatores concentração de adsorvente e temperatura e suas influências nas variáveis respostas.

Observa-se que para o adsorvente Amberlite BD10DRY (Figuras 5.5 a, b), para se obter percentuais de recuperação mássica acima de 90% e adsorção de glicerol maior que 76% é possível utilizar concentrações de adsorvente na faixa de 2- 8% e Temperatura entre 30-45 °C. Para o adsorvente chamote (Figura 5.5 c, d), as condições experimentais para otimizar a porcentagem de recuperação mássica se estabelecem

quando se utiliza os menores níveis das variáveis independentes, concentração de adsorvente de 2% e temperatura de 30 °C. Em contrapartida, a maximização da adsorção de glicerol ocorre em maiores concentrações de adsorvente (5%) e temperatura (50 °C). Em relação ao adsorvente cinza de casca de arroz (Figura 5,5 e, f), os gráficos de superfície de resposta demonstraram que para se obter um máximo percentual de recuperação mássica (>90%), os valores ótimos das variáveis independentes são: concentração de adsorvente inferior a 2,5% e temperatura de 30 a 35 °C. No entanto, para a variável resposta adsorção de glicerol, o gráfico de superfície de resposta demonstra que para um máximo percentual de adsorção de glicerol (84 a 88%), o valor ótimo para concentração de adsorvente é de 8%. A variável temperatura não apresentou efeito significante sobre a adsorção do glicerol, sendo possível obter elevado percentual de adsorção em toda faixa de temperatura estudada (30 a 50 °C). Para o adsorvente chamote, as condições experimentais para otimizar a porcentagem de recuperação mássica se estabelecem quando se utiliza os menores níveis das variáveis independentes, concentração de adsorvente de 2% e temperatura de 30 °C. Em contrapartida, a maximização da adsorção de glicerol ocorre em maiores concentrações de adsorvente (5%) e temperatura (50 °C). Concluiu-se então que os efeitos dos fatores sobre as variáveis respostas ocorrem de forma diferente, de modo que o decréscimo do valor de um fator pode afetar positivamente uma variável resposta e negativamente outra. Assim, é necessário encontrar um ponto ótimo em que as duas respostas não tenham perda considerável.

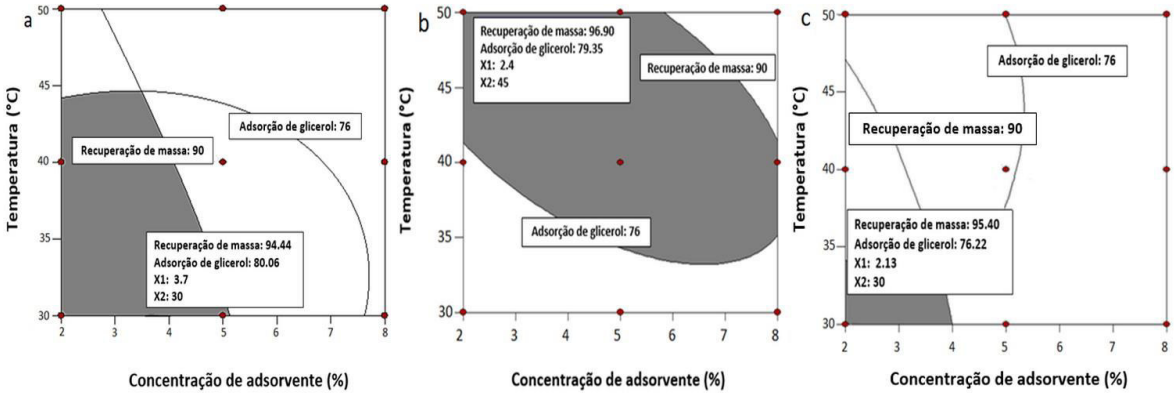
Figura 5. 5. Superfície de resposta para os efeitos das variáveis concentração de adsorvente (% m/v) e temperatura (°C) sobre os percentuais de recuperação mássica referente ao adsorvente Amberlite BD10DRY (a), Chamote (c) e Cinza de casca de arroz (e) e adsorção de glicerol Amberlite BD10DRY (b), Chamote (d) e Cinza de casca de arroz (f).



Fonte: próprio autor

Visando estabelecer as condições mais favoráveis para alcançar os níveis máximos de recuperação mássica e adsorção de glicerol, foi realizado um procedimento de otimização gráfica por meio do programa Design Expert 9.0. A Figura 5.6 mostra a otimização gráfica obtida para os três adsorventes selecionados.

Figura 5. 6. Otimização gráfica para os adsorventes Amberlite BD10DRY (a), Argila chamote (b) e cinza de casca de arroz (c)



Fonte: próprio autor

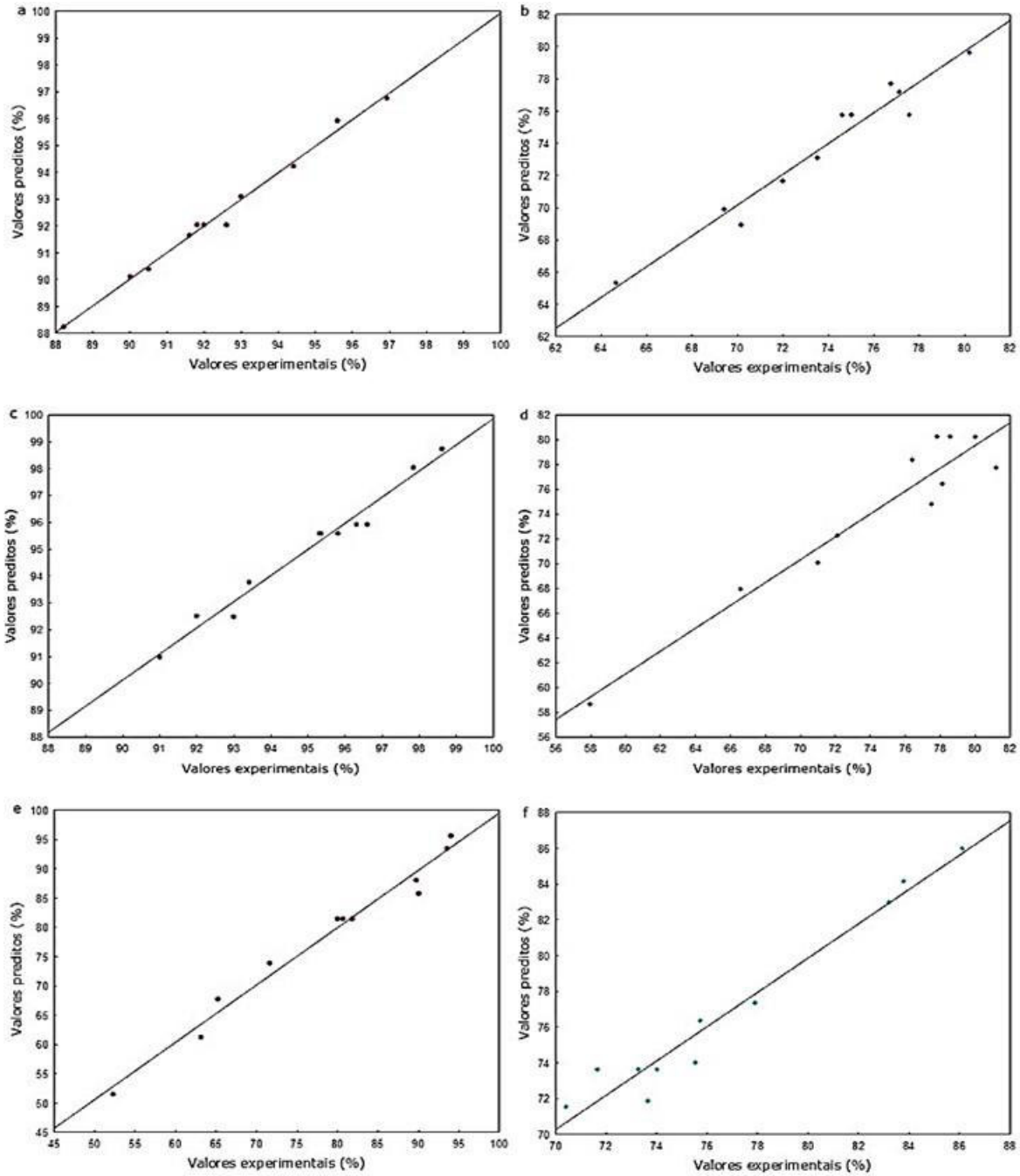
Os gráficos de otimização dos adsorventes estabeleceram as condições ótimas das variáveis independentes assim como a predição dos valores para ambas as variáveis respostas. A fim de confirmar os dados obtidos pela otimização gráfica foram realizados experimentos em duplicatas nas condições ótimas estabelecidas. A Tabela 5.13 sumariza as condições ótimas de concentração e temperatura, assim como os valores preditos e experimentais das variáveis recuperação mássica e adsorção do glicerol para cada adsorvente.

Tabela 5. 13. Condições ótimas para a aplicação dos adsorventes na purificação do biodiesel, valores preditos e experimentais referentes as respostas recuperação mássica e adsorção de glicerol

Condições	Agentes de adsorção		
	Amberlite BD10DRY	**Argila Chamote**	**Cinza de casca de arroz**
Concentração ótima (%)	3,7	2,35	2,13
Temperatura ótima (°C)	30	45	30
Predição da recuperação mássica (%)	94,43	96,90	95,38
Recuperação mássica experimental (%)	95,94±0,55	96,73±0,74	92,0±1,12
Predição da adsorção de glicerol (%)	80,06	79,36	76,22
Adsorção de glicerol experimental (%)	79,21±0,92	78,33±1,05	81,51±1,32

As diferenças entre os valores experimentais e preditos foram: 6,5 e 3,7% para cinza de casca de arroz; 1,6 e 1,13% para o Amberlite BD10DRY; e 0,23 e 1,06 % para a argila chamote, em relação às variáveis resposta recuperação mássica e adsorção de glicerol respectivamente. Estes resultados mostraram que os modelos foram bem ajustados os dados experimentais. Os gráficos de valores preditos versus valores experimentais, apresentados na Figura 5.7 confirmam mais uma vez a boa correlação entre os modelos matemáticos e os dados experimentais obtidos no planejamento.

Figura 5. 7. Valores preditos versus valores observados para as variáveis concentração de adsorvente (% m/v) e temperatura (°C) sobre os percentuais de recuperação mássica referente ao adsorvente Amberlite BD10DRY (a), Chamote (c) e Cinza de casca de arroz (e) e a e adsorção de glicerol Amberlite BD10DRY (b), Chamote (d) e Cinza de casca de arroz (f).



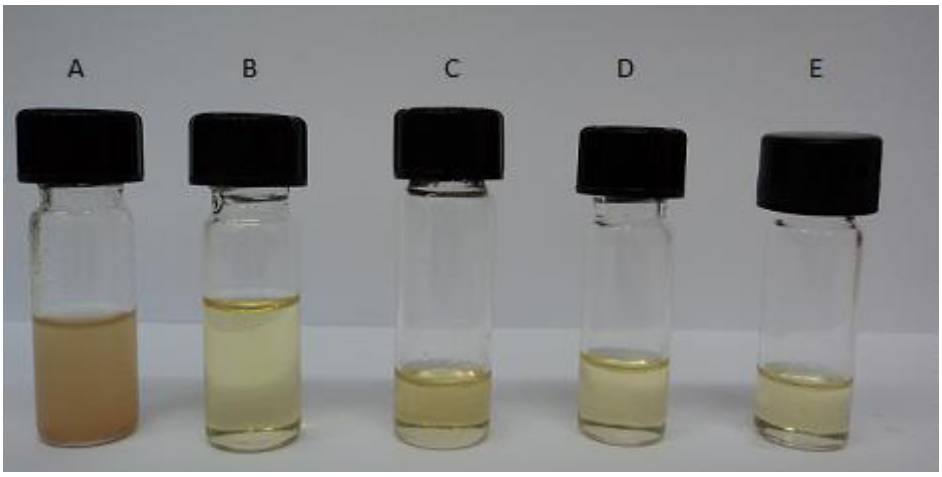
Fonte: próprio autor

5.3. Produção e purificação do biodiesel etílico

A produção do biodiesel foi realizada conforme a metodologia descrita no item 4.3.4.2. Após a reação de transesterificação, foram efetuadas as etapas de purificação do biodiesel pelo método de lavagem aquosa e adsorção. Os ensaios de purificação do biodiesel utilizando os adsorventes Amberlite BD10DRY, argila chamote e cinza de casca de arroz foram realizados nas condições ótimas determinadas pelos planejamentos experimentais e sumarizadas na Tabela 5.13.

Por meio da Figura 5.8 é possível observar que o biodiesel purificado pelas técnicas: lavagem aquosa (a) e adsorção (b c, d) apresentam um aspecto mais límpido enquanto o biodiesel sem purificação (e) apresenta um aspecto turvo, indicando a presença dos contaminantes.

Figura 5. 8. Purificações: (A) sem purificação; (B) lavagem aquosa; (C) Amberlite BD10DRY; (D) argila chamote; (E) cinza de casca de arroz.



Fonte: próprio autor

As amostras de biodiesel purificado foram submetidas a análises dos parâmetros requeridos pela ANP: teor de glicerol, densidade, viscosidade, percentual de ésteres etílicos e teor de mono, di e triacilgliceróis por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os dados obtidos são mostrados na Tabela 5.14.

Os métodos de purificação utilizando lavagem aquosa e a resina comercial de troca iônica Amberlite BD10DRY forneceram um produto purificado que atende os rigorosos padrões de qualidade, dessa forma, tais métodos foram utilizados como

parâmetro de comparação para os adsorventes alternativos de baixo custo Cinza de casca de arroz e argila chamote.

Tabela 5. 14. Propriedades das amostras de biodiesel purificadas pelos métodos de lavagem aquosa e adsorção

Propriedades do biodiesel	Lavagem aquosa	Adsorção			ANP 45/2014
		Amberlite BD10DRY	Cinza casca de arroz	Argila chamote	
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm^2/s)	3,53±0,01	3,71±0,12	3,75±0,03	3,31±0,15	3,0-6,0
Densidade a 20°C (kg/m^3)	866±0,66	868,5±0,33	867,5±0,33	865±0,55	850-900
Glicerol livre (% massa)	0,001±0,0001	0,0085±0,0003	0,0037±0,001	0,0041±0,003	0,02
Monoacilgliceróis (% massa)	0,43±0,006	0,77±0,18	0,34±0,01	0,27 ± 0,05	0,70
Diacilgliceróis (% massa)	0,05±0,03	0,045±0,03	0,05±0,03	0,02±0,02	0,20
Triacilgliceróis (%massa)	0	0	0	0	0,20
Ésteres etílicos (% massa)	99,51±0,03	99,18±0,15	99,6±0,01	99,71 ± 0,08	96,5

De acordo com os resultados obtidos, todos os métodos de purificação foram eficientes quanto a remoção de glicerol, apresentando níveis abaixo do limite estipulado pela ANP, de 0,02% em massa de biodiesel. A amostra de biodiesel sem purificar apresentou um percentual em massa de 0,240 ± 0,017% de glicerol, confirmando a remoção desse composto e a eficiência de ambas as técnicas de purificação.

Os valores de viscosidade cinemática e densidade obtidas para todas as amostras de biodiesel purificadas também atenderam aos limites especificados pela legislação da ANP 45/2014, possuindo valores entre 3,0-6,0 mm^2/s e 850-900 kg/m^3 respectivamente.

As amostras purificadas apresentaram percentuais de ésteres etílicos (EE%) variando entre 99,18% e 99,71%. Por consequência, esses valores atenderam ao limite mínimo de teor de ésteres exigido, de 96,5%. Além disso, em nenhuma das amostras foi

detectada a presença de triacilgliceróis, demonstrando a eficiência da atuação do catalisador químico na conversão de TAG em ésteres etílicos.

Os dados dispostos na Tabela 5.14 indicam ainda que as amostras purificadas por lavagem aquosa e adsorção utilizando a cinza de casca de arroz e a argila chamote apresentaram os teores de monoacilgliceróis e diacilgliceróis dentro dos valores estipulados pela norma ANP 45/2014 que exige um limite de porcentagem em massa de 0,70% para MAG e 0,20% para DAG. A amostra purificada por adsorção com argila chamote apresentou o menor teor desses intermediários. Este resíduo proveniente de materiais cerâmicos não possui estudos referentes à sua aplicação como material adsorvente. Dessa forma, em função dos resultados obtidos, o presente trabalho, sugere uma promissora aplicação para este resíduo como potencial adsorvente de baixo custo na purificação no biodiesel etílico.

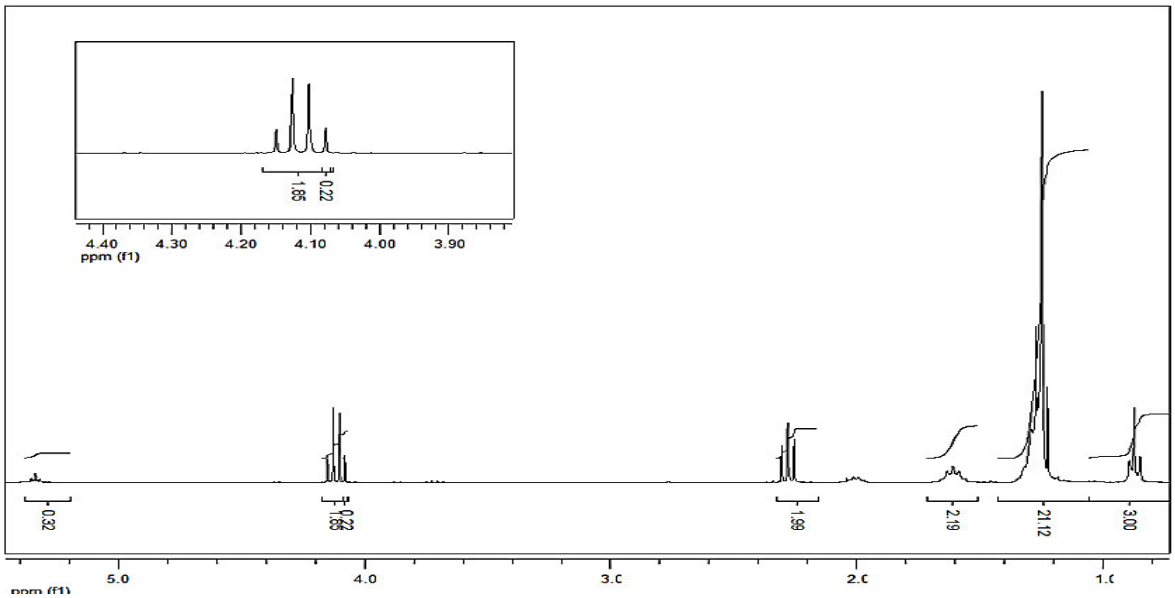
Em relação a resina de troca iônica Amberlite BD10DRY, os teores de monoacilgliceróis foram acima do limite permitido (0,77%). De acordo com dados encontrados na literatura, a resina de troca iônica Amberlite BD10DRY, desenvolvida especificamente para purificação do biodiesel, possuiu alta capacidade de adsorção de sais, sabões e glicerol residual, porém não é relatado afinidade dessa resina aos intermediários mono e diacilgliceróis (FACCINI et al., 2011; BERRIOS; SHELTON, 2008). Para a cinza de casca de arroz, os resultados obtidos foram semelhantes aos relatados na literatura. MANIQUE et al., (2012), estudaram a aplicação de diferentes concentrações (1 a 5% m/m) e os resultados demonstraram remoção eficiente de glicerina, glicerídeos, catalisador e metanol para todas as concentrações de cinza.

5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H)

A fim de confirmar os dados apresentados na Tabela 5.14, foi obtido o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H) (Figuras 5.9 a 5.12) referentes às amostras obtidas após as etapas de purificação por lavagem aquosa e adsorção. Em todos os espectros foi possível verificar a ausência dos sinais correspondentes aos átomos de hidrogênio do grupo do CH_2 do glicerol em 4,2 ppm e o aparecimento do sinal de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios mielínicos da porção alcoólica do éster [CH_3-CH_2-OC(=O)-R]). Além disso, não se verifica a geração de sinais nas regiões compreendidas entre e 3,69-3,86 ppm e de 4,86-5,15 ppm, que se associam aos hidrogênios metilênicos de

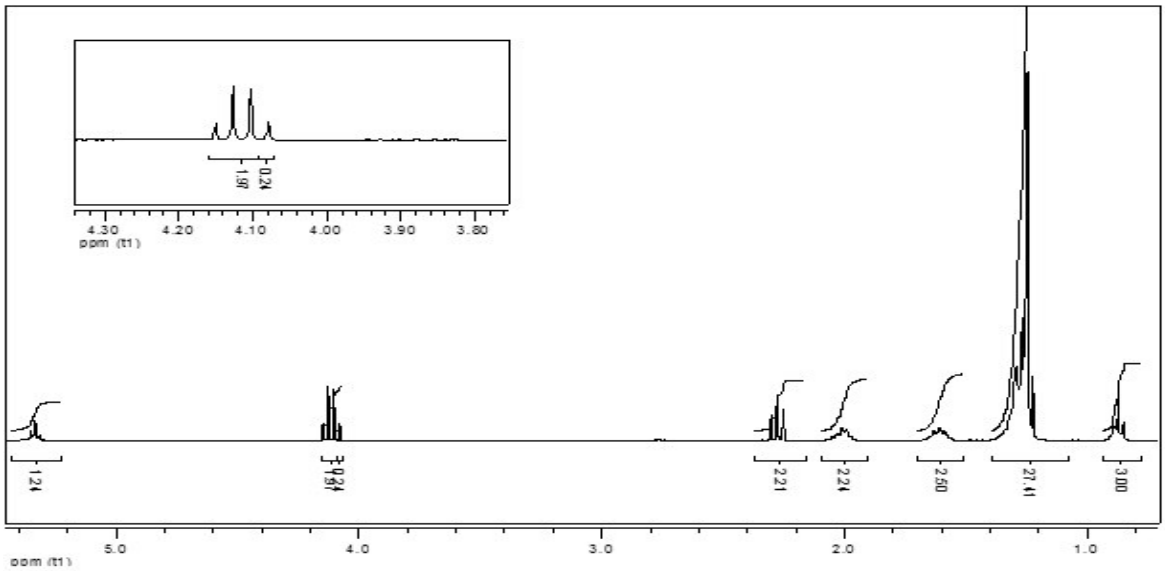
metilênicos de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) (GUZATTO et al. 2012; ROSSET et al., 2011).

Figura 5. 9. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado pela técnica de lavagem aquosa.



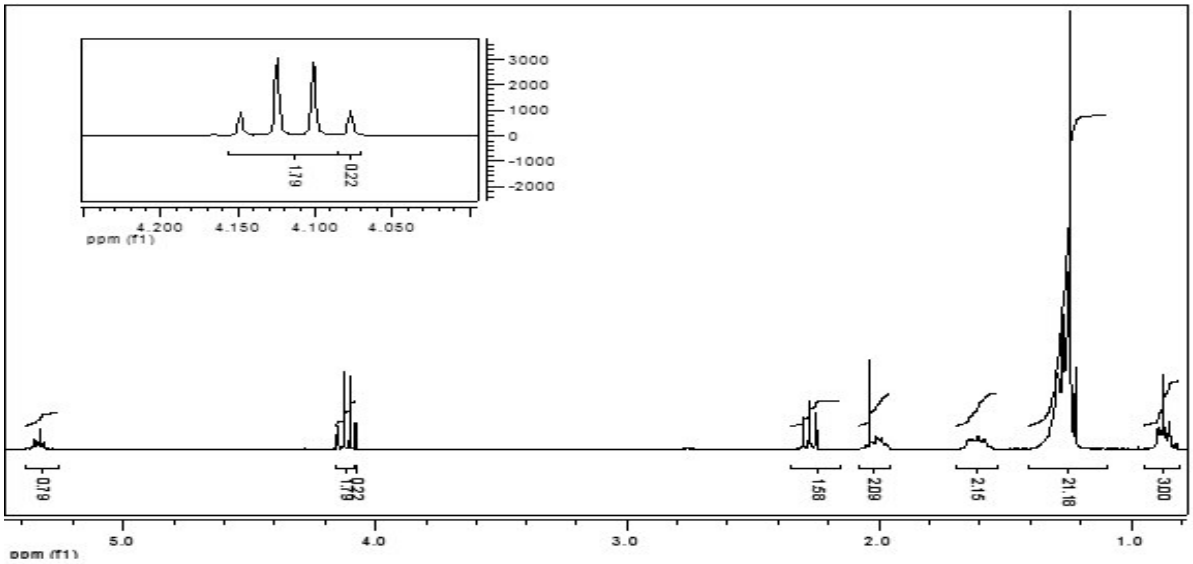
Fonte: próprio autor

Figura 5. 10. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com o adsorvente Amberlite BD10DRY.



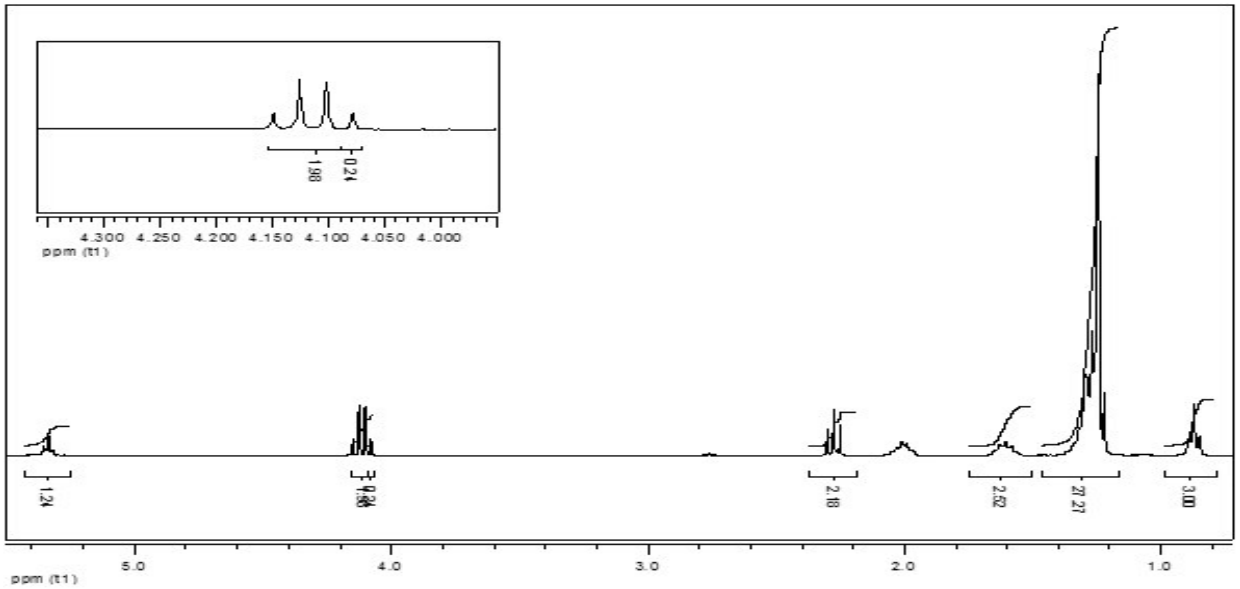
Fonte: próprio autor.

Figura 5. 11. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com Chamote.



Fonte: próprio autor

Figura 5. 12. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel purificado com o adsorvente Cinza de casca de arroz



Fonte: próprio autor

Aplicando a equação descrita no item 4.4.3.3 calculou-se os percentuais de ésteres etílicos para cada ensaio de purificação (Tabela 5.15). Constatou-se elevado percentual de ésteres etílicos (EE%) nas amostras purificadas pelo método de adsorção, sendo o maior percentual obtido no ensaio de purificação utilizando a argila chamote (98,5%).

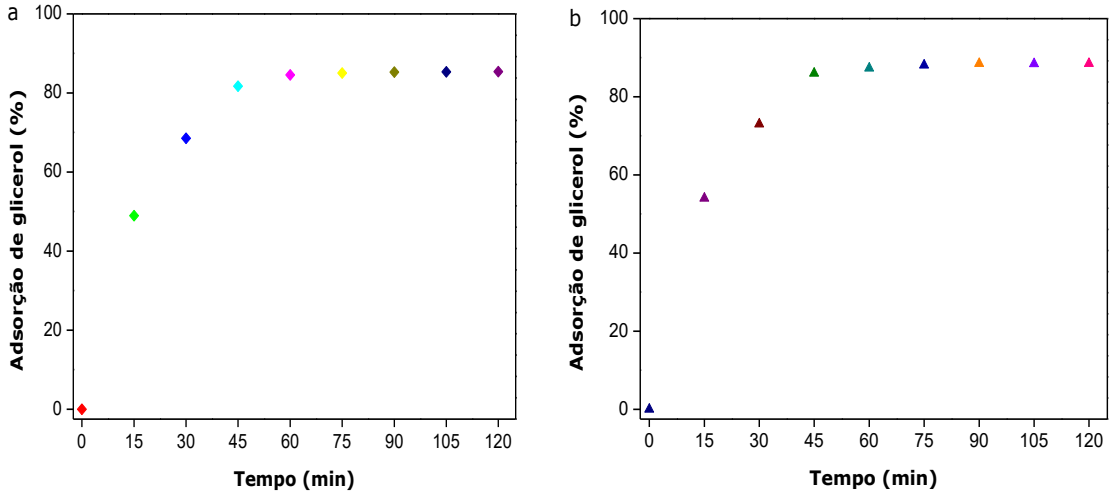
Tabela 5. 15. Área dos picos de integração e a percentagem de esteres etílicos para os ensaios de purificação determinado por RMN 1H.

Purificação	Área A_{c4}	Área A_{dd+ee}	Porcentagem de ésteres etílicos
Lavagem aquosa	0,22	1,85	97,5
Amberlite BD10DRY	0,24	1,97	97,5
Argila chamote	0,22	1,79	98,5
Cinza de casca de arroz	0,24	1,98	97,0

5.4. Cinética de adsorção em batelada

O efeito do tempo no processo de adsorção de glicerol pela Argila chamote e a Cinza de casca de arroz é demonstrado na Figura 5.13. Observa-se que ambos os adsorventes apresentaram comportamento semelhantes na remoção do glicerol em solução, atingindo um equilíbrio em aproximadamente 40 minutos. Além disso, o percentual de adsorção obtido de 84% e 86% para a argila chamote e cinza de casca de arroz, respectivamente, demonstraram o ótimo desempenho dos adsorventes na adsorção do glicerol em um período curto de tempo.

Figura 5. 13. Efeito do tempo de contato e no percentual de adsorção do glicerol para a argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).

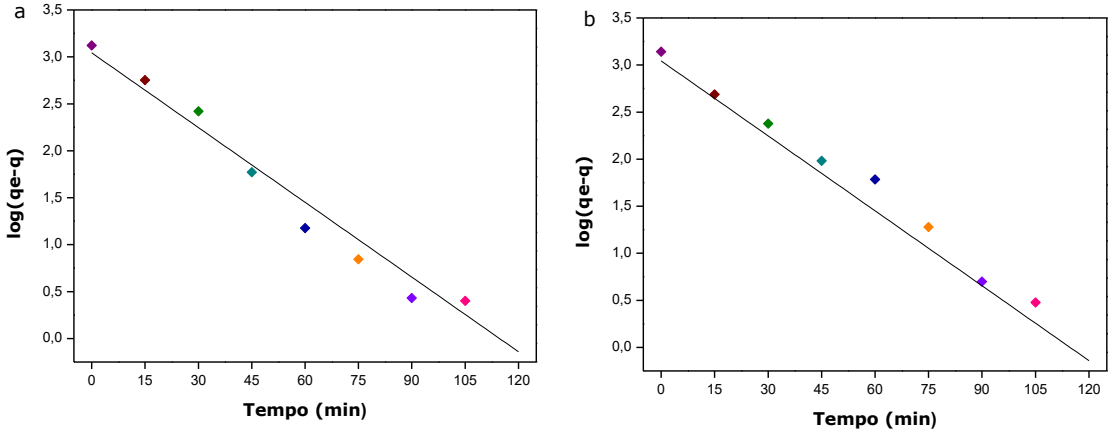


Fonte: próprio autor

5.4.1. Modelos cinéticos

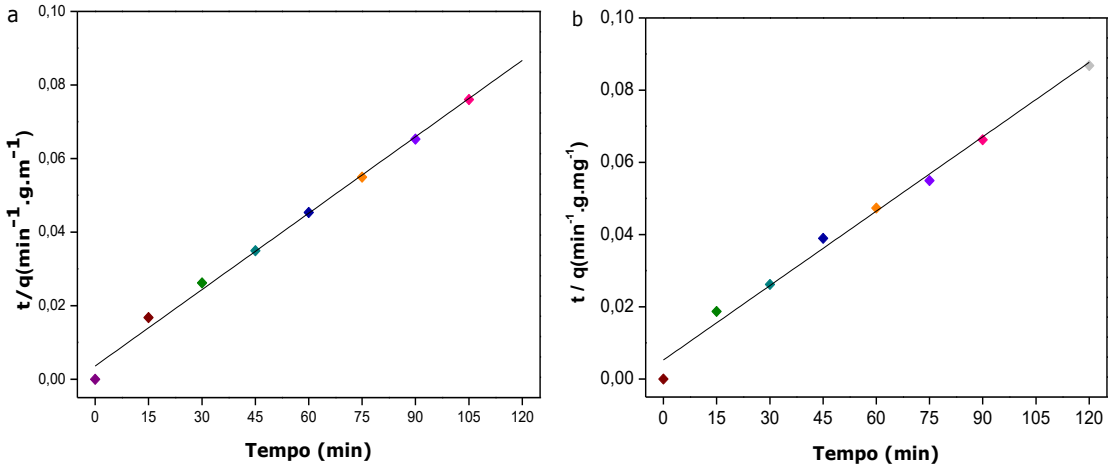
Para avaliar a cinética do processo de adsorção de glicerol pelos adsorventes Argila chamote e Cinza de casca de arroz, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula demonstrados no iten 4.3.6.1. Os gráficos de regressão linear obtidos (Figuras 5.14 a 5.16) demonstraram que o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou o melhor ajuste para ambos os adsorventes estudados, com coeficientes de correlação (R^2) acima de 0,99 e valores de *qe* calculados pelo modelo próximo ao *qe* obtido experimentalmente (Tabela 5.16) Este modelo é utilizado para descrever processos, no qual a etapa limitante da velocidade de adsorção é caracterizada pelos mecanismos de troca e/ou compartilhamento de elétrons (quimiossorção) (EL-SHAFEY, E. I.; AL-LAWATI, H.; SOLIMAM, 2012; ZHANG et al., 2011). Além disso, o modelo pseudo segunda-ordem prevê o comportamento cinético dos sistemas adsorventes/adsorbato em todo intervalo de tempo estudado, ao contrário do modelo de pseudo primeira-ordem, que geralmente se ajusta apenas aos dados referentes aos minutos iniciais da adsorção (KUMAR; SIVANESAN, 2006; GHASEMI et al., 2013).

Figura 5. 14. Regressão linear dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo primeira-ordem. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).



Fonte: próprio autor

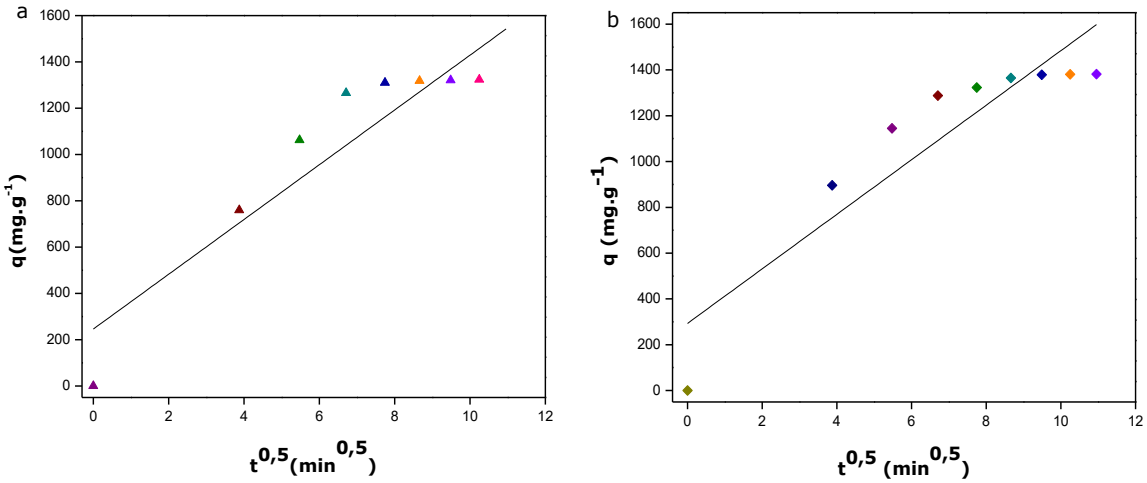
Figura 5. 15. Regressão linear dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).



Fonte: próprio autor

Como o modelo de pseudo segunda-ordem não é capaz de identificar o mecanismo de difusão, foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963). Segundo os autores, quando a difusão do soluto dentro do poro do adsorvente é a etapa limitante da velocidade de adsorção, o gráfico q_e em função $t^{0,5}$ é representado por uma reta (BEHNAMFARD; SALARIRAD, 2009). No entanto, observa-se nos gráficos obtidos na Figura 5.16 a,b que estes não apresentaram um comportamento linear durante toda a faixa de tempo estudado, demonstrando que difusão intraparticula não é a etapa limitante da velocidade de adsorção. Os pârametros cinéticos apresentados na Tabela 5.16 ressaltam a inadequação desse modelo em representar os dados experimentais. Segundo Zhang et al., 2011 e Liu et al., 2010 quando o valor da constante *C* é diferente de zero, a etapa limitante da velocidade ocorre devido a uma resistência a difusão através da camada limite para a superfície do adsorvente (ZHANG et al., 2011). O valor do coeficiente de correlação (R^2) de 0,87 também demonstra que o este modelo não se adequa ao perfil cinético de adsorção dos adsorventes estudados.

Figura 5. 16. Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de difusão intraparticulas. Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b).



Fonte: próprio autor

Tabela 5. 16. Parâmetros calculados dos modelos cinéticos.

	Pseudo primeira ordem			
	k_1 (min^{-1})	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
Chamote	0,06	1326	1104	0,971
Cinza de casca de arroz	0,076	1392	1121	0,961
	Pseudo segunda ordem			
	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
Chamote	0,00012	1326	1370	0,994
Cinza de casca de arroz	0,00022	1392	1456	0,991
	Difusão intraparticula			
	k_{dif} (mg/g $min^{0,5}$)	*C* (mg/g)	R^2	
Chamote	118,33	245,6	0,852	
Cinza de casca de arroz	125,21	305,3	0,873	

5.5. Caracterização dos adsorventes

5.5.1. Análise de área superficial (B.E.T)

A área superficial e o diâmetro de poros foram os parâmetros utilizados para descrever a superfície dos adsorventes em estudo. Os dados obtidos estão demonstrados na Tabela 5.17.

Tabela 5. 17. Valores de área superficial (BET) e volume e diâmetro de poros (BJH)

Características	Cinza de casca de arroz
Área superficial (m^2/g)	11,99
Volume de poros (cc/g)	0,022
Diâmetro de poros médio (Å)	36,5

O diâmetro de poros de materiais sólidos pode ser classificado como microporosos quando apresentam diâmetro de poros até 20 Å, mesoporosos de 20 até 500 Å e macroporosos maior que 500 Å (RUTVEN, 1984). A cinza de casca de arroz apresentou características de materiais mesoporosos. A área superficial obtida para este adsorvente foi semelhante aos dados reportados por Rêgo et al (2015), que observaram áreas na faixa de 4,01-21,33 para diferentes amostras de cinza de casca de arroz com características cristalinas. Em relação a argila chamote, o método de BET e BJH não foram adequados para descrever a superfícies desse material, dessa forma, não foi possível obter os dados referentes a área superficial e diâmetro dos poros.

5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

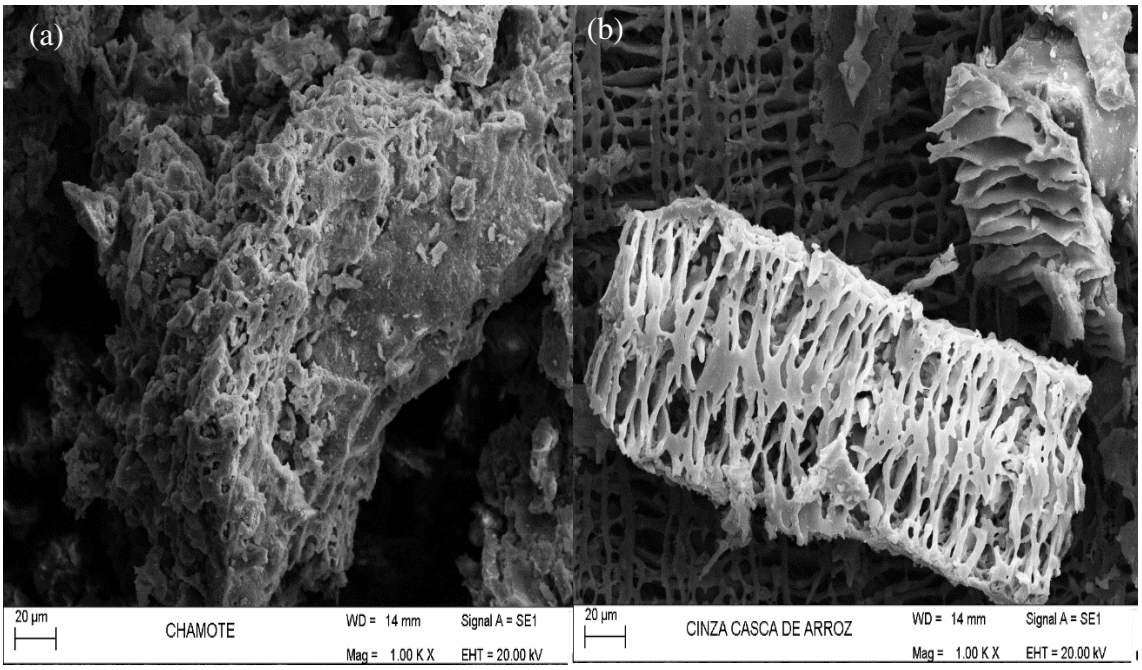
Os adsorventes Cinza de casca de arroz e Argila Chamote foram analisados utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de verificar suas características morfológicas (Figura 5.17).

A micrografia obtida para o chamote (Figura 5.17 a) demonstrou que esta argila é composta por aglomerados de grãos porosos e poucas áreas lisas. Além disso, pode-se verificar também a presença de regiões com falhas provenientes de baixo empacotamento

das partículas. Esses aspectos apresentados pela argila chamote, ocorre devido ao processo de sinterização realizado em temperaturas abaixo de 900 °C. Nessas condições não ocorre a consolidação estrutural eficiente dos corpos cerâmicos, resultando em elevada porosidade e rugosidade (CANDIDO et al., 2013; VEIRA; TEIXEIRA; MONTEIRO, 2009; GARDEREN et al., 2011).

Em relação a cinza de casca de arroz (Figura 5.17 b), observa-se uma estrutura no formato de "espiga de milho", apresentando basicamente duas estruturas distintas. Uma das regiões é caracterizada por ser mais densa, proveniente da epiderme externa da casca de arroz, onde se concentra o maior percentual de sílica e componentes estruturais como celulose, hemicelulose e lignina (FOLETTO et al., 2005; KIM et al., 2008). Também é possível observar a presença de uma região porosa, formada por meio da combustão de compostos orgânicos de baixa densidade presentes na epiderme interna das cascas de arroz (MANIQUE et al., 2012). A presença dessa estrutura porosa confere as cinzas maior superfície de contato para sua utilização como possíveis adsorventes.

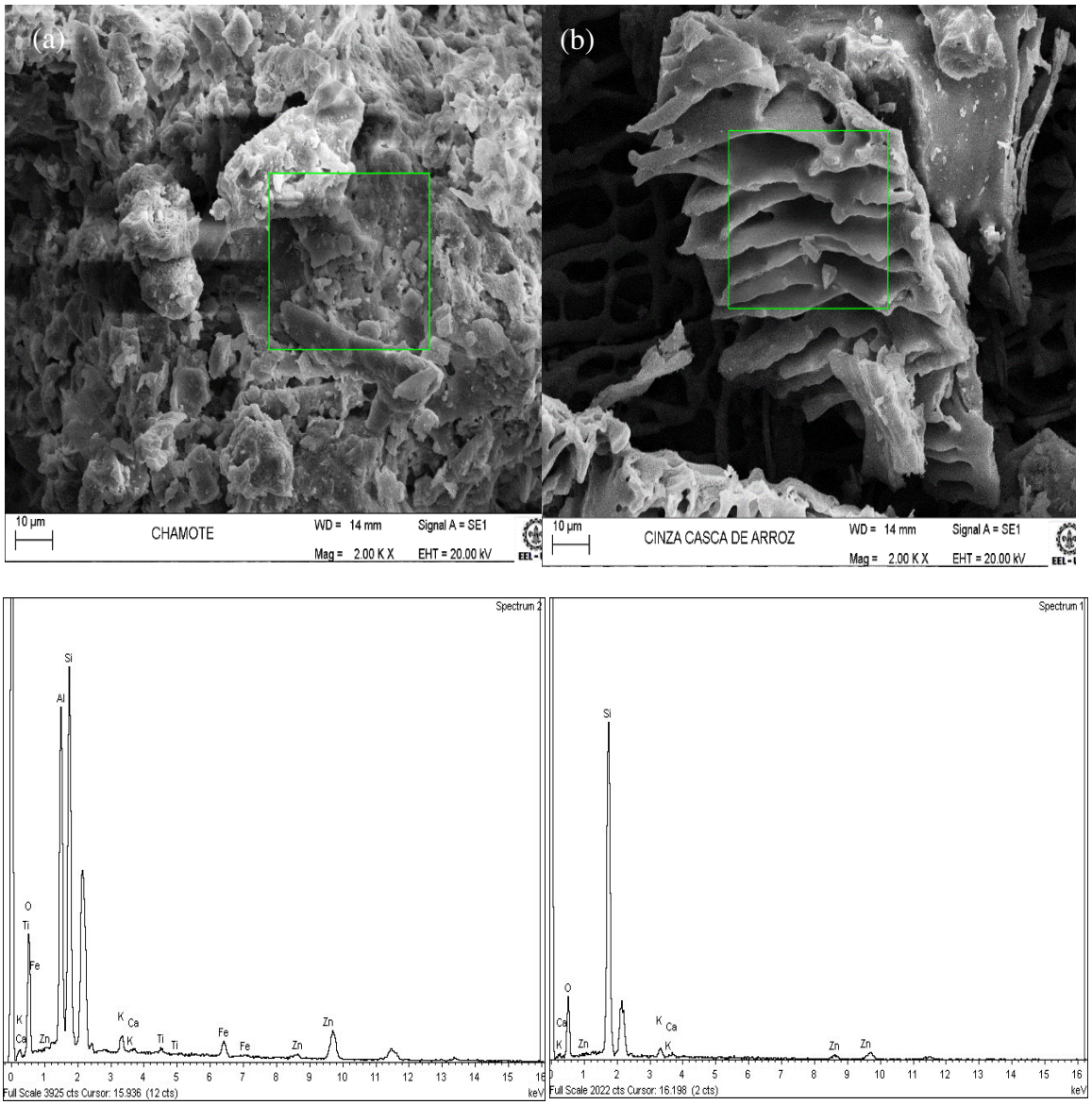
Figura 5. 17. Microscopia eletrônica de varredura para os adsorventes Argila chamote (a) e cinza de casca de arroz (b) (Ampliação 1000x).



Fonte: próprio autor

A Figura 5.18 a, b apresenta as micrografias da argila chamote e cinza de casca de arroz com mapeamento por EDS. Pode-se observar nos pontos selecionados nas imagens a presença predominante de Silica (Si) e outros elementos em menores quantidades como zinco (Zn), Potassio (K) e cálcio (Ca) em ambos os adsorventes. A argila chamote também apresentou elevado teor de alumínio (Al) e Ferro (Fe) em sua composição.

Figura 5. 18. Microscopia eletrônica de varredura com analise EDS para os adsorventes chamote (a) e cinza de casca de arroz (b) (Ampliação 2000x*)*.



Fonte: próprio autor

5.5.3 Análise da composição química

A composição química dos adsorventes estudados foi determinada por fluorescência de raio X (EDX) e os resultados estão apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5. 18. Composição química dos adsorventes cinza de casca de arroz e argila chamote.

Composição (%)	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	P_2O_5	MgO	Outros	PF
Argila chamote	56,46	35,72	4,25	1,32	0,84	0,26	0,09	0,48	0,58	-
Cinza de casca de arroz	89,55	0,08	0,20	1,63	-	0,84	0,74	0,44	0,72	5,80

Outros: Na_2O, SO_3, MnO, Rb_2O, ZrO_2

A cinza de casca de arroz apresentou percentuais de sílica similares aos relatados na literatura, na faixa de 87-96% (LE; LUDWIG, 2016; HWANG; HUYNH, 2015; SOARES et al., 2015). Outros óxidos como K_2O, CaO e P_2O_5, e MgO são impurezas provenientes do solo em que o arroz é plantado e dos fertilizantes utilizados. A perda ao fogo (5,8%) demonstra o baixo teor de material orgânico residual proveniente do processo de queima da casca de arroz (FERNANDES et al., 2016)

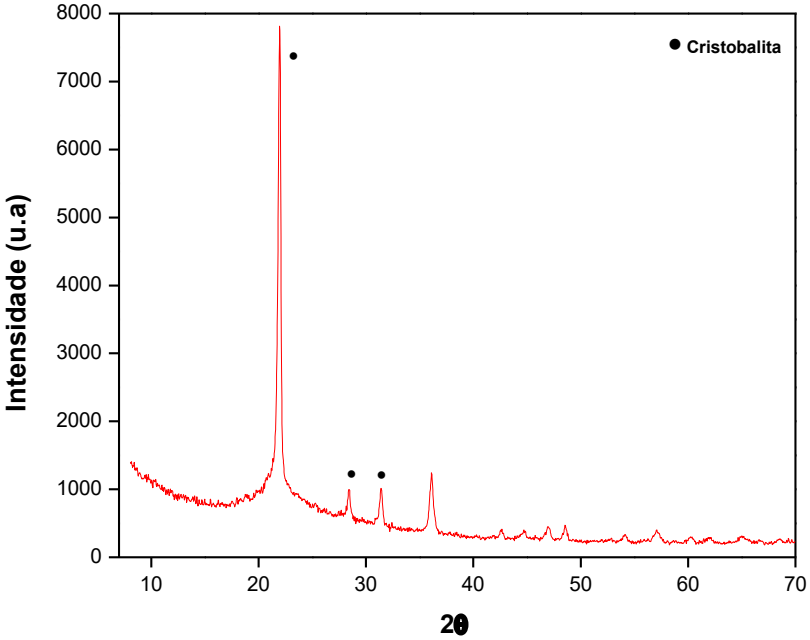
A composição química da chamote demonstrou elevados teores de SiO_2 e Al_2O_2 e quantidades residuais de Fe_2O_3, proveniente de blocos de coloração avermelhada que originaram a chamote. Também foram identificados baixos teores de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO). A composição obtida para a argila chamote está de acordo com os dados relatados na literatura, nos quais são relatados teores de sílica na faixa de 48,12 – 65% e alumina entre 17 – 33% (CANDIDO et al., 2013; CASTRO; SOARES; NASCIMENTO, 2012; GOUVEIA; SPOTOS, 2009; VIEIRA; SOUZA; MONTEIRO, 2004).

5.5.4 Difração de Raio X (DRX)

A caracterização mineralógica dos adsorventes foi realizada por difração de Raio X (DRX). No difratograma referente a cinza de casca de arroz (Figura 5.19) observa-se um pico centrado em $2\theta = 21{,}36°$ que pode ser atribuído à cristobalita ordenada (SiO_2), indicando a presença de sílica na forma cristalinas (ANTIOHOS; PAPADAKIS;

TSIMAS, 2014; CORDEIRO et al., 2011; HWANG; HUYNH, 2015). A estrutura da sílica (amorfa e/ou cristalina) depende principalmente da temperatura de queima da casca. As cinzas produzidas em temperaturas de 500 a 600 ° C contém sílica com estrutura amorfa. A partir de 700 °C ocorre à formação de picos característicos de sílica na forma cristalina (cristobalita), e com o aumento da temperatura (acima de 800 °C), este pico torna-se mais intenso (CORDEIRO et al., 2014; BIE et al., 2015). O difratograma de raios-X obtido no presente estudo foi semelhante ao relatado por Cordeiro, Masuero e Dal Molin (2014) para temperaturas de combustão de 950 °C. No entanto, mesmo que nessas condições as cinzas sejam classificadas qualitativamente como cristalina, utilizando método de determinação do índice de amorfismo, os autores observaram que as cinzas produzidas a 950 °C apresentam aproximadamente 70% de sílica amorfa na sua composição.

Figura 5. 19. Difração de raio X da cinza de casca de arroz.

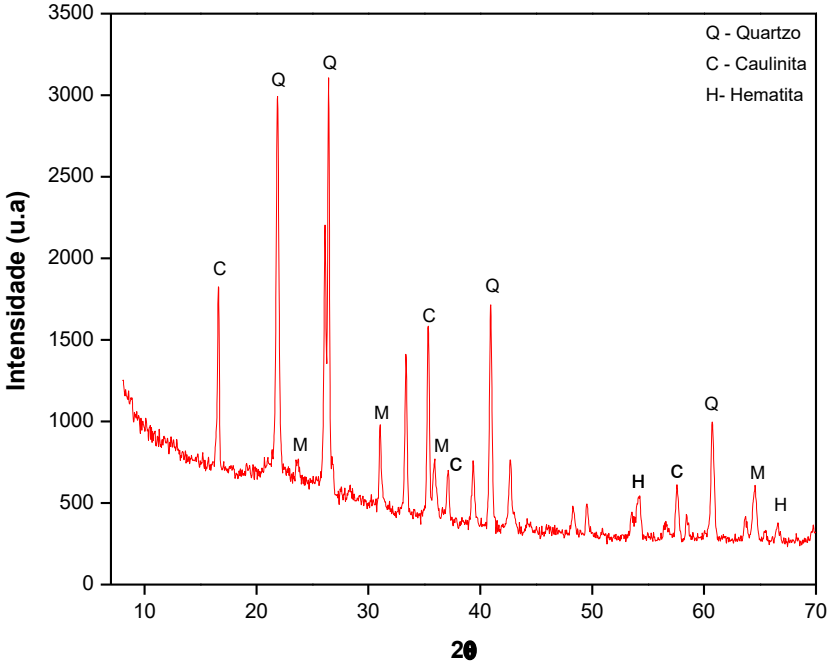


Fonte: próprio autor

Pela análise do difratograma do chamote (Figura 5.20), foi constatado a presença das fases cristalinas Caulinita ($2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$), quartzo (SiO_2) e mica muscovita ($KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$) (CANDIDO et al., 2013). Em análise das caracterizações de DRX e EDX, observa-se que os resultados corroboram entre si tendo em vista que os minerais

presentes no chamote são constituídos principalmente de sílica e alumina conforme quantificados na análise química. A presença de caulinita demonstra que o chamote foi obtido de peças que não tiveram sua temperatura de queima superior a 600 ºC. Acima dessa temperatura, a caulinita perde sua cristalinidade devido à perda de água de constituição. Também foi observado pequenas quantidades de Hematita (Fe_2O_3) provenientes de materiais cerâmicos avermelhados (CANDIDO et al., 2010; CANDIDO et al., 2013; VIEIRA; SOUZA; MONTEIRO, 2004; GOUVEIA; SPOSTOS, 2009).

Figura 5. 20. Difração de raio X da argila chamote



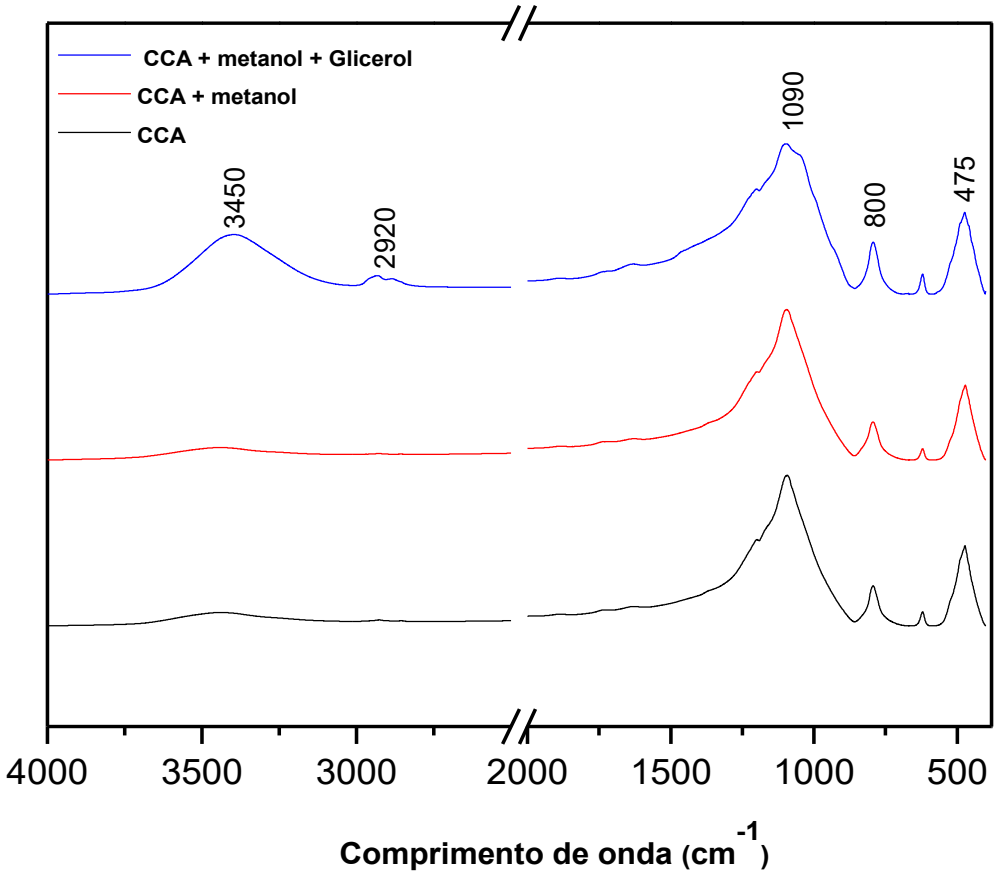
Fonte: próprio autor

5.5.5 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho da cinza de casca de arroz demonstrado na Figura 5.21 apresentam as posições e a intensidade das bandas típicas da sílica, principal constituinte das cinzas. As bandas presentes em 1090 cm^{-1} e 475 cm^{-1} são atribuídos a

deformação assimétrica e simétrica respectivamente do grupo Si-O-Si. A banda em 800 cm^{-1} é atribuída à estrutura de anel do tetraedro SiO_4 e em 3450 cm^{-1} ao estiramento do O-H dos grupos sinalóis presentes na superfície da cinza (MANIQUE et al., 2011; FOO; HAMEED, 2009; VLAEV et al., 2011).

Figura 5. 21. Espectro no infravermelho da cinza de casca de arroz in natura (CCA), CCA ativada em metanol e CCA ativada após adsorção do glicerol



Fonte: próprio autor

Conforme mostrado na Figura 5.21, as diferentes amostras: Cinza de casca de arroz *in natura* (CCA), CCA ativada com metanol, e CCA após adsorção do glicerol, apresentaram intensidade diferente dos picos referentes ao grupo silanol. A Tabela 5.19 demonstra as áreas dos picos de integração do Si-OH a fim de relaciona-los com a concentração desse composto nas amostras estudadas.

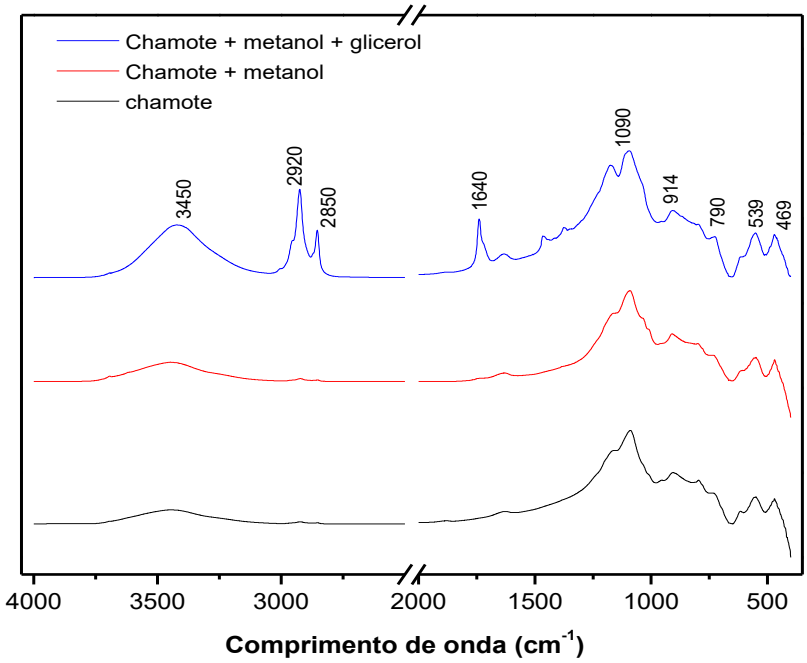
Tabela 5. 19. Áreas de integração dos picos presentes em 3450 cm^{-1} (Si-OH) para cada amostra de cinza de casca de arroz.

Amostra	Área do pico 3450 cm^{-1} (Si-OH)	Relação $CCA_{modificadal}$/ $CCA_{innatura}$
Cinza de casca de arroz	58,2	-
Cinza de casca de arroz + metanol	59,8	1,03
Cinza casca de arroz + metanol + glicerol	210,9	3,6

Conforme mostrado na Tabela 5.19, as amostras de CCA in natura e CCA ativadas com metanol, apresentaram áreas de integração próximas, demonstrando que não houve aumento na concentração do grupo Si-OH na superfície da cinza. Em contrapartida, a amostra de CCA ativada após os experimentos de adsorção do glicerol, apresentou área de integração 3,6 vezes maior em comparação com CCA *in natura*. Além disso, foi possível observar o surgimento de uma pequena banda em 2920 cm^{-1} atribuído a deformação do grupo C-H (SHARMA et al., 2010). O incremento na área referente ao grupo Si-OH e o aparecimento do grupo C-H podem estar relacionados a adsorção do glicerol pela cinza, demonstrando a eficiência desse adsorvente em processos de purificação do biodiesel.

Os espectros de infravermelho da chamote demonstrado na Figura 5.22 apresentaram bandas características de outras argilas ricas em óxidos de silício e óxidos de alumínios relatadas na literatura (BENNOUR et al., 20015; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; MENEZES et al., 2008; NAYAKA; SINGH, 2007).

Figura 5. 22. Espectro no infravermelho do Chamote in natura, Chamote ativada em metanol e Chamote ativada após adsorção do glicerol



Fonte: próprio autor

Os espectros da argila chamote apresentam uma banda larga e intensa em 1095 cm^{-1} correspondente a deformação assimétrica do grupo Si-O-Si. Os picos presentes entre 915 e 523 cm^{-1} correspondem às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al e o pico em 469 cm^{-1} a presença das ligações Si-O-Fe (AROKE; EL-NAFATY, 2014; NAYAKA; SINGH, 2007; MUSLEH, 2014). Todas as amostras de chamote apresentam banda na região de 3450 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo estrutural O-H, no entanto, observa-se um aumento na intensidade dessa banda após a adsorção do glicerol. Além disso, a amostra de chamote ativada após o processo de adsorção apresentou um par de bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} correspondente aos modos de vibração assimétrico e simétrico do grupo CH_2 respectivamente (LEITE; RAPOSO SILVA, 2008; MENEZES et al., 2008). A banda observada em 1640 cm^{-1} refere-se à interação do OH com o oxigênio da estrutura da argila (ROSSETO et al., 2009). A presença do grupo -CH_2- e o incremento nas bandas referentes ao O-H é indicativo da presença de grupos alquila e hidroxilas adsorvidos na chamote, provenientes da estrutura do glicerol.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como enfoque selecionar adsorventes de baixo custo para purificação do biodiesel etílico por via seca, de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres, visando reduzir o volume de efluente gerado, eliminar a formação de emulsões e diminuir o tempo do processo. O desempenho do método foi avaliado por meio das análises dos parâmetros requeridos pela ANP: teor de glicerol, densidade, viscosidade, percentual de ésteres etílicos e teor de mono, di e triacilgliceróis. Os resultados obtidos foram altamente satisfatórios e, com base nos dados relatados neste trabalho, concluiu-se que:

- Dentre os adsorventes testados, o rendimento mais elevado de adsorção de glicerol foi constatado no uso da resina de troca iônica Amberlite BD10DRY (83,1 ± 1,1%), cinza de casca de arroz (81,7 ± 1,1%) e a Argila chamote (78,2 ± 1,1%). Dessa forma esses agentes de adsorção foram selecionados para aplicação no processo de purificação do biodiesel etílico.

- Por meio de um planejamento experimental foram estabelecidades as condições ótimas de concentração de adsorvente e temperatura a fim de maximizar o processo adsorção do glicerol sem ocasionar em elevadas perdas de massa e consequentemente perdas de produto de interesse (ésteres etílicos).

- A purificação do biodiesel utilizando os adsorventes alternativos de baixo custo argila chamote e cinza de casca de arroz forneceram um biodiesel de alta qualidade, atendendo aos padrões exigidos pela ANP 45/2015. Dessa forma, esses resíduos industriais, podem serem inseridos como agentes de adsorção na etapa de purificação do biodiesel, visto que apresentaram desempenhos similares aos métodos convencionais de lavagem aquosa e adsorção utilizando resinas comerciais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se propor que na continuação deste trabalho sejam realizados os seguintes experimentos:

- Realizar a purificação do biodiesel etílico utilizando os adsorventes em coluna de leito fixo, estudando parâmetros, tais como: tempo espacial e saturação.
- Estudo das isotermas de adsorção e termodinâmica.
- Dessorção em batelada e leito fixo: seleção de solventes e otimização das condições de dessorção.
- Avaliar a capacidade de reutilização em processos de purificação subsequentes.

REFERÊNCIAS

AARTHYA, M. P.; SARAVANANB, M.K.; GOWTHAMANA, C.; ROSEA, N. R. Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p.1591–1601, 2014.

AGUIERAS, E. C. G.; OLIVEIRA, E. D. C.; CASTRO, A. M.; LAGONE, M. A. P.; FREIRE, D. M. G. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v.135, p. 315-321, 2014.

ALI, I. O.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, S. M.; SOLIMAN, K. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb_2^+ onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 38–44, 2011.

ALMEIDA, V. F.; MORENO, P. J. G.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.113, p. 152-160, 2015.

ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. C.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, p. 15-20, 2013.

AMBERLYST: Catálogo informativo. Disponível em http://www.ags.rs/dow/pdf/Biodiesel_BD10DRY_userguide_sep08.pdf. Acesso em 26 de fevereiro de 2015.

ANP- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1424882406781. Acesso em: 27 setembro 2015.

ANP: Boletim mensal do Biodiesel. **Disponível em http://www.anp.gov.br/. Acesso em: 22 outubro 2015.**

ANTIOHOS, V. G.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 20–27, 2014.

AROKE, U. O.; EL-NAFATY, U. A. XRF, XRD and FTIR Properties and characterization of HDTMA-Br Surface modified organo-kaolinite clay. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. v. 4, 2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

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

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAM, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3456– 3470, 2012.

ATADASHI, I.M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. **Alexandria Eng. J,** 2015.

BASUMATARY, S. Transesterification with heterogeneous catalyst in the production of biodiesel: a review. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.5, p.1-7, 2013.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. **Journal of Hazardous Material**s, v. 170, p. 127–133, 2009

BENASSI, L.; BOSIO, A.; DALIPI, R.; BORGESE, L., RODELLA, N.; PASQUALI, M.; DEPERO, L. E.; BERGESE, P.; BOMTEMPI, E. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 128 -134, 2015.

BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; HATIRA, N.; BOUSSEN, S.; OUAJA, M.; ZARGOUNI, F. Identification and traditional ceramic application of clays from the Chouamekh region in south-eastern Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 212-220, 2015.

BERRIOS, M.; MARTIN, M.A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v. 88, p. 3625–3631, 2011.

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

BIE, R. S.; SONG, X. F.; LIU, Q. Q.; JI, X. Y.; CHEN, P. Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement. **Cem. Concr. Compos**, v. 55, p. 162-168, 2015.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal of Lipid and Science Technology**, v. 107, p. 153-157, 2005.

BOOG, J. H. F.; SILVEIRA, E. L.C.; CALAND, L. B.; TUBINO, M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. **Fuel,** v. 90, p. 905–907, 2011.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 6, p. 2839-2849, 2012.

CANDIDO, V. S.; PINHEIRO, R. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Desenvolvimento de adoquim cerâmico com argilas cauliníticas, chamote e argilito. **Cerâmica**, v. 59, p. 310-316, 2014.

CANDIDO, V. S.; PINHEIRO, R. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização de chamote de blocos de vedação. **19° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 2010.

CARARETO, N. D. D.; KIMURA, C. Y. C. S.; OLIVEIRA, E. C.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A. Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol. **Fuel,** v. 96, p. 319–326, 2012.

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos**. 2011, 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

CASTRO, R. J. S.; SOARES, R. A. L.; NASCIMENTO, R. M. Produção de revestimento cerâmico semi-poroso com adição de chamote de telhas. **Matéria**, v.17, p.1166-1175, 2012.

CAVALLARI, P.I. **Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca**. 2012, 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2012.

CERNOCH, M.; HAJEK, M.; SKOPAL, F. Ethanolysis of rapeseed oil; distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases. **Bioresource Technology.** 101, 2071-2075, 2010.

CHEN, G. Y.; SHANA, R.; SHI, J. F.; YAN, B. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 8–13, 2015.

CHOPRA, D.; SIDDIQUE, R.; KUNAL. Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash. **Biosystems Engineering**, v. 130, p. 72–80, 2015.

CHUPKA, G. M.; FOUTS, FOUTS, L.; LENNON, J. A.; ALLEMAN, T. L.; DANIELS, D.A.; MCCORMICK, R. L. Saturated monoglycerides effects on low-temperature performance of biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v.118, p. 302–309, 2014.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. HEMPEL, S. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33 p. 529–534, 2011.

CORDEIRO, L. N. P.; MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Revista Matéria**, v. 19, p. 150-158, 2014.

COSTA-SILVA, W. **Produção enzimática de biodiesel a partir de óleos láuricos em reatores de leito fixo duplo estágio incorporando coluna extratora do glicerol formado como subproduto**. 2014, 133p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

DANG, T. H.; CHEN, B. H. Optimization in esterification of palmitic acid with excess methanol by solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology,** v. 109, p. 7–12, 2013.

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

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

DIAS, J. M.; ARAUJO, J. M.; COSTA, J. F.; ALVIN-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M.F. Biodiesel production from raw castor oil. **Energy**, v. 53, p. 58-66, 2013.

DIAS, J. M.; SANTOS, E.; SANTO, F.; CARVALHO, F.; ALVIN-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Study of an ethylic biodiesel integrated process: Raw materials, reaction optimization and purification methods. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 198–205, 2014.

EI-SHAFEY, E. I.; LAWATI, H.; AL-SAMRI, A. S. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, p. 1579-1586, 2012.

ESCORSIM, A. M.; CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P.; NDIAYE, P. M.; KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L. Assessment of biodiesel purification using CO_2 at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 68-78, 2015.

FACCINI C. S**. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 1–8, 2004.

FERNANDES, I. J.; CAVALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; ROCHA, T. L. A. C.; BREHN, F. A.; MODOLO, R. C. E. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel,** v. 165, p. 351–359, 2016.

FERRERO, G. O.; ALMEIDA, M. F.; ALVIN-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 114-118, 2014.

FOLETTO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JÚNIOR, U. L.; JAHN, S. L**.** Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, p. 1055-1060, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the coloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 152, p. 39–47, 2009.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**, 2ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982, 684p.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

GARDEREN, N. V.; CLAMENS, F. J.; MEZZOMO, M.; BERGMANN, C. P.; GRAULE. Investigation of clay content and sintering temperature on attrition resistance of highly porous diatomite based material. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 115-121, 2011.

GHASEMI, N.; TAMRI, P.; KHADEMI, A.; NEZHAD, N. S.; ALWI, S. R. W. Linearized Equations of Pseudo Second-order Kinect for the Adsorption Pb(II) on Pistacia Atlantica Shells. **IERI Procedia**, v. 5, p. 232-237, 2013.

GOMES, M. C. S.; ARROYOU, P. A.; PEREIRRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 28–36, 2013.

GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q.; MORAIS, L. C.; PASQUINI, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and celulose as natural adsorbent. **Fuel,** v. 155, p. 1–6, 2015.

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

GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, 1988, v. 4, p. 311 – 315.

GOUVEIA, F. P.; SPOSTO, R. M. Incorporação de chamote em massa cerâmica para a produção de blocos: um estudo das propriedades físico-mecânicas. **Cerâmica**, v. 55, p. 415-419, 2009.

GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q. B.; CADORE, I. R.; SAMIOS, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, p. 197-203, 2012.

HAJEC, M.; SKOPAL F.; ERNOCH, M. Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolysis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts. **Bioresource Technology**, v. 11, p. 288–291, 2012.

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

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183-191, 1998c.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: an alternative to conventional fuel. **Energy Procedia**, v.16, p. 1874 – 1885, 2012.

HWANG, C. J.; HUYNH, T. P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**. v.101, p. 1-9, 2015.

KIM, M.; YOON, S.H.; CHOI, E.; GIL, B. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. LWT **Food Science and Technolog**, v. 41, p. 701-706. 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006, 352p.

KUBOTA, T.; MÁRCIA V. G.; ARAÚJO M. V. G.; VIEIRA, J. V. F.; SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; ZAWADZKI, S. F. Synthesis of new carbohydrate-based polyurethanes and their application in the purification of methyl esters (biodiesel). **Journal of Polymer Research**, v. 20, p. 48-55, 2013.

KUCEK, T.; APARECIDA, M.; OLIVEIRA, C. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American oil chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198-1202, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v.91, p.289–295, 2004.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advance**, v. 28, p. 500–18, 2010.

LE, H. T.; LUDWIG, H. M. Effect of rice husk ash and other mineral admixtures on properties of self-compacting high performance concrete. **Materials and Design**, v. 89, p. 156-166, 2016.

LEITE, F. I.; RAPOSO, O. M. C.; SILVA, L. M. S. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LIU, Q. S.; ZHENG, T.; WANG, P.; JIANG, J.; LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 348–356, 2010.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Quimica Nova**, v. 32, p. 1596–608, 2009.

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, p. 56–61, 2012.

MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 372–379, 2014.

MELO, M. M.; PINHEIRO, A. S.; NASCIMENTO, A. E.; MARTINELLI, A. E.; DUTRA, R. P. S.; DUTRA, M. A. F. Análise microestrutural de misturas cerâmicas de grês porcelanato com adição de chamote de telhas cerâmicas**. Cerâmica**, v.55, p. 356-364, 2009.

MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SÁNCHEZ, B.S.; QUERINI, C.A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 598–602, 2012.

MENEZES, M. M.; JUNIOR, M. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

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

MUSLEH, S. M. Properties and characterization of HDTMA-CI modified Jordanian Kaolinite and Its use in Removal of Aniline from aquesous Solution. **International Journal of Scientific Research**, v. 3, 2014.

NA-RANONG, D.; LEONGPONG, P. L.; KHAMBUNG. Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching Earth Khambung**. Fuel**, v.143, p. 229–235, 2015.

NAYAK, P, S.; SING, B. K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, p. 235- 238, 2007.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel**, v. 90, p. 2738- 2745, 2011.

PADHI, S. K.; HAAS, M.; BORNSCHEUER, U. T. Lipase-catalyzed transesterification to remove saturated MAG from biodiesel. **European Journal of Lipid and Science Technology**, v. 141, p. 875–879, 2012.

PAIVA, E. J. M**. Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

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

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIQUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica contente. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56–68, 2015.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374-1380, 2007.

ROSSET, I. G.; TAVARES, M. C. H.; ASSAF, E. M.; PORTO, A. L. M. Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and 1H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 136-142, 2011.

ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Bentonites diatomites clays characterization and application in adsorption. **Química Nova**, v. 32, p. 2064–2067, 2009.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: Wiley – Interscience Publication, 1984, p. 1 – 13, 221 – 270.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, p. 2260-2266, 2010.

SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARROYOZ, M. A. Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and etanol. **Fuel Processing Technology, v. 102**, p. 110–115, 2012.

SANTORI, G.; DI NICOLA, G.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining, **Applied Energy**, v. 92, p. 109-132, 2012.

SHARMA. P.; KAUR, R.; BASKAR, C.; CHUNG, W. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, p. 249–257, 2010.

SOARES, L. W. O.; BRAGA, R. M.; FREITAS, J. C. O.; VENTURA, R. A.; PEREIRA, D. S. S.; MELO, D. M. A. The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 80–85, 2015.

SONG, J., HOU, M., JIANG, T., HAN, B., LI, X.; LIU, G.; YANG, G. Enhancing reaction rate of transesterification of glycerol monostearateand methanol by CO_2. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 111, p. 12007–12010, 2007.

STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, S. O.; POVRENOVIC, D. S.; VELJKOVIC, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained byalkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p.1–15, 2014.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, B. M. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, p. 768-775, 2009.

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

VASQUES, E.C., TAVARES, C.R.C., YAMAMOTO, C.I., MAFRA, M.R., IGARASHI-MAFRA, L.: Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. **Environmental Technology**, v. 34, p. 2361-2369, 2013.

VELJKOVIĆ, V. B.; BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. **Renewable Sustainable Energy Rev,** 49, p. 500-516, 2015.

VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The waste water treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40–60, 2014.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 652–665, 2013.

VIEIRA, C. M. F., SOUZA, E. T. A. DE AND MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.50, p.254-260, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production. **Construction and Building Materials**, v. 21, p.1754–1759, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; TEIXEIRA, S. S.; MONTEIRO, S. N. Efeito da temperatura de queima nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha contendo chamote. **Cerâmica**, v.55, p. 332-336. 2009.

VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 957–964, 2011.

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

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. **Kinetics of adsorption carbon from solutions.** Journal of the Sanitary Engineering Division, **v. 89, p. 31–60, 1963.**

ZHANG, C. L.; QIAO, G. L.; ZHAO, F.; WANG, Y. thermodynamic and kinetic parameters of ciproflozacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 163, p. 53-56, 2011.

ZHU, L.; CHEUNG, C. S.; ZHANG, W. G.; HUANH, Z. Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol. **Science of the Total Environment, v. 408, p. 914-921, 2010.**

APÊNDICE A

Figura A 1. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes Concentração de adsorvente (%) e Temperatura (°C) sobre a Recuperação mássica (%) e adsorção de glicerol (%) para os adsorventes Amberlite BD10DRY, Argila chamote e Cimza de casca de arroz.

Variavéis	**Amberlite BD10DRY**				**Argila chamote**				**Cinza de casca de arroz**			
	Recuperação mássica		**Adsorção de glicerol**		**Recuperação mássica**		**Adsorção de glicerol**		**Recuperação mássica**		**Adsorção de glicerol**	
	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor
Média	92,05	0,00	75,79	0,00	95,57	0,00	80,22	0,00	81,46	0,00	73,63	0,00
X_1 (linear)	-5,54	0,00	-5,52	0,00	-5,57	0,00	1,63	0,49	-32,23	0,00	11,10	0,00
X_1 (quadrático)	2,21	0,00	-2,68	0,16	-0,61	0,41	-9,19	0,04	-8,52	0,11	6,74	0,01
X_2 (linear)	-2,97	0,00	-8,75	0,00	-2,16	0,00	7,70	0,01	-11,89	0,01	-3,34	0,03
X_2 (quadrático)	-0,88	0,09	-4,92	0,03	-1,44	0,08	-12,59	0,01	-3,54	0,44	3,30	0,11
$X_1.X_2$	-0,43	0,25	0,97	0,50	0,65	0,28	-12,01	0,00	-4,37	0,24	1,49	0,30