

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ÉRIKA DE CASTRO VASQUES

**ADSORÇÃO DE GLICEROL, MONO- E DIGLICERÍDEOS PRESENTES NO
BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

CURITIBA

2010

ÉRIKA DE CASTRO VASQUES

**ADSORÇÃO DE GLICEROL, MONO- E DIGLICERÍDEOS PRESENTES NO
BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Luciana Igarashi Mafra
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra

CURITIBA

2010

ÉRIKA DE CASTRO VASQUES

ADSORÇÃO DE GLICEROL, MONO E DIGLICERÍDEOS PRESENTES NO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a Dr.^a LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof.^a Dr.^a CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES
Centro de Tecnologia, UEM


Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 15 de março de 2010.

Dedico este Trabalho

A minha família, meu pai Waldemar, minha mãe Rosely, minha irmã Ana Adélia e minha avó Nilda, por serem mestres do meu caminho e doutores da minha vida.

Ao meu esposo Cláudio, que esteve presente nesta caminhada me incentivando com muita paciência e me tratando sempre com muito amor.

Aos queridos professores Marcos e Luciana, por serem meus orientadores na pesquisa e meus amigos na vida.

À professora Maria Lúcia, que esteve presente em todos os momentos desta trajetória, me tratando como uma filha e me apoiando e aconselhando com seu jeito meigo e carinhoso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meu coração me levando sempre pelo melhor caminho.

A minha família, meu pai Waldemar, minha mãe Rosely, minha irmã Ana Adélia e minha avó Nilda, por acreditarem em mim, me incentivando a sempre buscar o que me faz feliz.

Ao meu esposo, Cláudio Luiz Kunde, que além de ser o amor da minha vida é a pessoa que acompanhou diariamente esta trajetória, me apoiando e prontamente me ajudando em todos os momentos.

Aos meus professores orientadores, Dr. Marcos Rogério Mafra e Dr^a. Luciana Igarashi Mafra, por se importarem sempre com o lado profissional e pessoal, o que tornou o nosso trabalho regado de aprendizado, perseverança, desafios e realizações, além da amizade que nos enlaçou.

À professora e amiga, Dr^a. Maria Lúcia Masson, pelos conselhos e conversas, sempre acompanhados de muito cafezinho, o que me motivou ainda mais a nunca desistir de tentar novamente quando aparecia algum obstáculo.

Ao professor Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, por me atender prontamente, disponibilizando o Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUT) para a realização das análises cromatográficas e por me receber sempre com muito carinho e atenção.

Aos amigos que conquistei no LACAUT, em especial Lílian, Rúbia, Lorena e André, que sempre disponibilizaram um tempinho para fazer as minhas análises e sanar as minhas dúvidas.

Aos laboratórios que colaboraram com esta pesquisa, em especial Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUT), Centro de Microscopia Eletrônica (CME), Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) sediados na Universidade Federal do Paraná, ao Laboratório de

Gestão, Controle e Preservação Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e em especial ao laboratório que nasceu junto a este e outros trabalhos, o Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS), que está colhendo seus primeiros frutos.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, em especial aos amigos Danielle Carpiné, Diana Regazzi Zuim, Eriel Forville de Andrade, Maike Mazziero, Marianne Shirai, Suellen Jensen e Vitor Renan da Silva, que foram os meus companheiros de todas as horas nestes dois anos do curso de mestrado.

Aos alunos de iniciação científica Jhonata Martins da Costa e Guilherme Distler, por estarem sempre prontos a ajudar no que fosse preciso, e a Nathalia Migdalski Santos que me ajudou na produção do biodiesel de soja utilizado nos meus experimentos.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Paulo Roberto Krainski, por nos manter sempre informado sobre os prazos de relatórios, Congressos e demais eventos de áreas afins.

Aos Programas: Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo auxílio financeiro do projeto, Programa de Apoio a Planos de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade única de realizar este trabalho e por conceder a bolsa de estudo.

Enfim, meu muito obrigado a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, nos quais eu pude me espelhar, o que me despertou a vontade de continuar no meio acadêmico e me tornar futuramente uma pesquisadora como eles.

“O sucesso deve ser uma consequência,
nunca um objetivo” .

Gustave Flaubert

RESUMO

O biodiesel é proveniente de fontes renováveis, o que lhe confere a qualidade de ser biodegradável e não tóxico, além de praticamente não produzir efeitos prejudiciais ao ambiente. Entretanto, um dos grandes obstáculos para o uso do biodiesel como um combustível alternativo é o processo de purificação envolvido no processo. Atualmente este processo é realizado com um grande volume de água quente, porém este procedimento está se tornando inviável em termos ambientais e econômicos, uma vez que o custo da água vem aumentando consideravelmente. Dessa forma, a adsorção destaca-se como uma técnica promissora para a remoção de resíduos de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos até os limites exigidos pela legislação, devido a sua seletividade e simplicidade de operação. O objetivo deste trabalho é realizar um estudo cinético e de equilíbrio da adsorção de alguns contaminantes, glicerol mono- e diglicerídeos, presentes no biodiesel. O biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido a partir do óleo de soja. Foram avaliados diversos adsorventes como zeólita, alumina ativada e carvão ativado de coco de babaçu e orgânico. Além disso, foram feitas modificações químicas com HNO_3 nos carvões ativados. O estudo cinético foi conduzido à temperatura de 30 °C. No estudo do equilíbrio foram avaliadas as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, para o glicerol e as temperaturas de 20 °C e 40 °C, para os monoglicerídeos. Os resultados indicaram que o carvão ativado orgânico modificado quimicamente com HNO_3 foi o mais eficaz na remoção dos contaminantes, atendendo assim ao limite requerido pela legislação. Os dados experimentais obtidos indicaram que este processo é fortemente dependente do pH do carvão em solução aquosa. O processo é favorecido por carvões com pHs ácido (pH =2) em solução aquosa. Foi obtida uma remoção de glicerol de cerca de 86% utilizando o carvão ativado orgânico modificado quimicamente. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do monoglicerol ($R^2 = 0,9245$) enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais cinéticos do glicerol ($R^2 = 0,9670$) e diglicerídeos ($R^2 = 0,9485$). Para a cinética do glicerol e monoglicerídeos é possível afirmar que a etapa de difusão intra-partícula está envolvida no processo de adsorção, apesar de não ser possível afirmar que esta seria a única etapa controladora do processo de adsorção. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. O parâmetro n para todas as temperaturas foi menor do que 1, indicando uma adsorção desfavorável, confirmando o formato obtido pelas isotermas. O estudo termodinâmico indicou que o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável. Para o glicerol o valor de ΔH° foi de 42,70 KJ mol⁻¹ indicando que o processo de adsorção é endotérmico, logo a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. O valor obtido de ΔS° de 160,34 J mol⁻¹ K⁻¹ indicou a afinidade do adsorvente pelo glicerol. Os dados de equilíbrio dos monoglicerídeos indicaram que o processo não sofreu influência significativa da temperatura.

Palavras-chave: adsorção, cinética, termodinâmica, adsorventes, biodiesel.

ABSTRACT

Biodiesel comes from renewable sources which gives it the quality of being biodegradable and nontoxic, and virtually no adverse environmental effects. However a major obstacle to the use of biodiesel as an alternative fuel is the purification process involved in the process. Today this process is conducted with a large volume of hot water but this procedure is becoming unviable environmental and economic since the cost of water has increased considerably. Thus, adsorption stands out as a promising technique for the removal of waste glycerol, monoglycerides and diglycerides to the limits required by legislation, due to its selectivity and simplicity of operation. The objective of this work is a kinetic and equilibrium adsorption of some contaminants, glycerol mono- and diglycerides present in biodiesel. The biodiesel used in this work was produced from soybean oil. We evaluated various adsorbents such as zeolite, activated alumina and activated carbon from coconut and babassu organic. Moreover, chemical modifications were made with HNO_3 in activated carbons. The kinetic study was conducted at a temperature of 30°C . In the study of equilibrium were evaluated at temperatures of 20°C , 30°C and 40°C for glycerol and temperatures of 20°C and 40°C and monoglycerides. The results indicated that the activated carbon chemically modified with organic HNO_3 was the most effective at removing contaminants thus meeting the limit required by law. The experimental data indicated that this process is strongly dependent on the pH of coal in aqueous solution. The process is favored by coal with acid pH ($\text{pH} = 2$) in aqueous solution. Was obtained by removal of glycerol of about 86 % using activated carbon chemically modified organic. The kinetic model of pseudo-first order was the best fit to the experimental data of monoglycerol ($R^2 = 0.9245$) while the model of pseudo-second order showed a better fit to the experimental data of glycerol kinetics ($R^2 = 0.9670$) and diglycerides ($R^2 = 0.9485$). For the kinetics of glycerol and monoglycerides is possible to affirm that the step of intra-particle diffusion is involved in the adsorption process although it is not possible to say that this is the only controlling step of the adsorption process. The Freundlich model was the best fit to experimental data of adsorption equilibrium. The parameter n for all temperatures was less than 1 indicating a favorable adsorption, confirming the format obtained by isothermal. The thermodynamic study indicated that the process is spontaneous and thermodynamically favorable. For glycerol the value of ΔH° was 42.70 KJ mol^{-1} indicating that the adsorption process is endothermic, so the adsorption is favored by increasing temperature. The obtained value of ΔS° $160,34\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ indicated the affinity of the adsorbent by glycerol. The equilibrium data of monoglycerides indicated that the process was not affected by temperature.

Keywords: adsorption, kinetics, thermodynamics, adsorbents, biodiesel.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP.	12
TABELA 2 – DIFERENÇAS ENTRE A ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.	13
TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS POROS.	15
TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO.....	34
TABELA 5 – pH DOS ADSORVENTES AVALIADOS PARA A ADSORÇÃO DO GLICEROL REMANESCENTE NO BIODIESEL.....	35
TABELA 6 – ESPECIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL DA MARCA CALGON.....	37
TABELA 7 – ANÁLISE QUÍMICA DO CA E CAM.....	39
TABELA 8 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.	46
TABELA 9 – PARÂMETROS DO MODELO DA DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA.	49
TABELA 10 – CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA O GLICEROL.....	52
TABELA 11 – CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA OS MONOGLICERÍDEOS.	56
TABELA 12 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO CAM.	57
TABELA 13 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.	6
FIGURA 2 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL.....	7
FIGURA 3 – TIPOS DE GRUPOS SILANÓIS NORMALMENTE ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL. O ÁTOMO CENTRAL É O SILÍCIO, LIGADO AOS GRUPOS SILANÓIS.	17
FIGURA 4 – DIFERENTES GRUPOS TERMINAIS PRESENTES NA ALUMINA. ...	18
FIGURA 5 – ETAPAS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO.....	21
FIGURA 6 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	22
FIGURA 7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.	29
FIGURA 8 – BIODIESEL. (a) BIODIESEL PURIFICADO, (b) BIODIESEL BRUTO.	34
FIGURA 9 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO GLICEROL REMANESCENTE NO BIODIESEL UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES. T = 50 °C, t = 24 h.	36
FIGURA 10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CA. (a) AUMENTO DE 3000X, (b) AUMENTO DE 7000X.	38
FIGURA 11 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAM. (c) AUMENTO DE 3000X, (d) AUMENTO DE 7000X.....	38
FIGURA 12 – ESPECTRO DE XPS PARA O CARVÃO ORGÂNICO ORIGINAL. ...	39
FIGURA 13 – ESPECTRO DE XPS PARA O CARVÃO ORGÂNICO MODIFICADO COM HNO ₃	40
FIGURA 14 – ESPECTRO FTIR DO CA E CAM.....	41
FIGURA 15 – TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO GLICEROL PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. C ₀ = 0,4354 %(m/m); V = 150 rpm; T = 30 °C.	42
FIGURA 16 – TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO MONOGLICERÍDEO PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. C ₀ = 0,3860 %(m/m); V = 150 rpm; T = 30 °C.	42

FIGURA 17– TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO DIGLICERÍDEO PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. $C_0 = 0,0320$ % (m/m); $V = 150$ rpm; $T = 30$ °C.	43
FIGURA 18 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. (b) MODELO DE ELOVICH.	44
FIGURA 19 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO MONOGLICERÍDEO UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. (b) MODELO DE ELOVICH.	44
FIGURA 20 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS DIGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E (b) MODELO DE ELOVICH.	45
FIGURA 21 – MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA. (a) GLICEROL, (b) MONOGLICERÍDEOS E (c) DIGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM.	48
FIGURA 22 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 20 °C.	50
FIGURA 23 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 30 °C.	50
FIGURA 24 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 40 °C.	51
FIGURA 25 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS A 20 °C..	54
FIGURA 26 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS A 40 °C..	54
FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPECTRO DE RAIOS-X DO CA.	66
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPECTRO DE RAIOS-X DO CAM.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos graxos ligados
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Área superficial específica
CA	Carvão ativado
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CAM	Carvão ativado modificado
CEN	Comitê Europeu de Normatização
EN	Norma Européia
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ESCA	Espectroscopia eletrônica para análise química
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSTFA	N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida
RPM	Rotações por minuto
XPS	Espectroscopia fotoelétrica de raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH°	Varição da energia interna
ΔS°	Varição da entalpia
$^\circ\text{C}$	Temperatura em graus Celsius
K	Temperatura em Kelvin
A	Constante da equação de Redlich-Peterson
B	Constante da equação de Redlich-Peterson
g	Constante da equação de Redlich-Peterson
C_0	Concentração inicial do soluto
C_e	Concentração do soluto em equilíbrio na solução
q_e	Quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio
q_{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente
q_t	Quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t
q_m	Quantidade máxima de adsorvato (soluto) na monocamada do adsorvente
K	Constante cinética de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem
K_a	Constante de equilíbrio termodinâmica de adsorção
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
K_{dif}	Taxa de difusão intra-partícula
k_1	Constante de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de pseudo-segunda ordem
R	Constante universal dos gases ideais
R_L	Fator de separação
R^2	Coeficiente de correlação
n	Parâmetro da isoterma de Freundlich
α	Taxa adsortiva inicial
β	Constante de dessorção
Å	Angstrom
®	Marca registrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 BODIESEL.....	4
3.1.1 Processo de produção do biodiesel	5
3.1.2 Matérias-primas para a produção do biodiesel	6
3.1.3 Reação de Transesterificação	7
3.1.4 Purificação do biodiesel	8
3.1.5 Purificação do glicerol	9
3.1.6 Controle de qualidade e especificações do biodiesel.....	10
3.2 ADSORÇÃO	13
3.3 ADSORVENTES	14
3.3.1 Carvão ativado	14
3.3.2 Zeólitas	16
3.3.3 Sílica gel	16
3.3.4 Alumina ativada.....	17
3.4 PURIFICAÇÃO DO BODIESEL POR ADSORÇÃO	18
3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	19
3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
3.6.1 Isoterma de Langmuir	23
3.6.2 Isoterma de Freundlich	25
3.6.3 Isoterma de Redlich-Peterson	26
3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 PRODUÇÃO DO BODIESEL.....	28

4.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE	30
4.4	OBTENÇÃO DO pH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA	30
4.5	ESCOLHA DO ADSORVENTE	30
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	31
4.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	31
4.6.2	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)	32
4.6.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	32
4.7	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	34
5.2	OBTENÇÃO DO pH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA	35
5.3	ESCOLHA DO ADSORVENTE	35
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	37
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.....	37
5.4.2	Espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS)	39
5.4.3	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	40
5.5	CINÉTICA DA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES PRESENTES NO BIODIESEL BRUTO.....	41
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	49
5.6.1	Isotermas de adsorção do glicerol.....	49
5.6.2	Isotermas de adsorção dos monoglicerídeos	53
5.7	TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO	57
5.7.1	Termodinâmica de adsorção do glicerol	57
5.7.2	Termodinâmica de adsorção dos monoglicerídeos	58
6	CONCLUSÃO	59
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE	66
	ANEXOS.....	67

1 INTRODUÇÃO

O interesse por fontes de energia alternativa vem crescendo nos últimos anos, pois a maior parte da energia consumida no mundo vem de fontes não renováveis como: petróleo, carvão e gás natural (SHAY, 1993). Alternativas como a energia eólica e solar tem ganhado projeção. Entretanto, estas fontes de energia têm características que as tornam fontes complementares.

Nos últimos anos vem se difundindo o uso do biodiesel na substituição gradual ao diesel de petróleo.

O biodiesel é produzido a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras (MA E HANNA, 1999). Além dos óleos e gorduras, os resíduos graxos também aparecem como matérias primas para a produção do biocombustível. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refino, resíduos de óleos de abatedouros, isso torna o biodiesel uma fonte renovável de grande impacto sócio-ambiental.

O biodiesel é predominantemente produzido por meio de uma reação de transesterificação onde um álcool (geralmente metanol ou etanol) reage com o triglicerídeo na presença de um catalisador (alcoólise), produzindo um éster metílico (ou etílico), glicerina (co-produto), monoglicerídeos, diglicerídeos (produtos de reações intermediárias) e triglicerídeos que não reagiram (NAKAYAMA e TSUTO, 2004).

Os produtos resultantes desta reação se distribuem em duas fases, uma não polar, composta principalmente pelos ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e certa quantidade de gliceróis e glicerídeos e outra fase, mais densa, constituída principalmente pela glicerina e resíduos dos triglicerídeos transesterificados (NAKAYAMA e TSUTO, 2004).

A presença de glicerídeos pode causar sérios problemas de combustão (ÖZGÜL-YÜCEL e TÜRKAY, 2003). Além disso, de acordo com a temperatura e com o tempo de estocagem, os glicerídeos presentes no biodiesel tendem a precipitar (YORI *et al.*, 2007).

Outro contaminante presente no biodiesel, que gera uma série de problemas, é a glicerina. A queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente. A glicerina também é associada com depósitos no fundo dos tanques de

combustível atraindo outros contaminantes como água, aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996).

A remoção de gliceróis e glicerídeos do biodiesel torna-se uma etapa importante do processo devido aos aspectos relacionados à qualidade do combustível. Usualmente esta remoção é realizada pela sua lavagem com água quente onde faz-se uso de um grande volume de água (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996).

Nos últimos anos a minimização do volume de efluentes industriais tem sido um ponto crítico. O estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais tem despontado, pois o custo da água utilizada tem aumentado consideravelmente (PERATHONER e CENTI, 2005). Para as indústrias de forma geral, a possibilidade de reciclar a água trará benefícios econômicos, ambientais e políticos (CENTI *et al.*, 2000).

Logo, a redução do efluente gerado nas indústrias de biodiesel torna-se importante em termos ambientais e econômicos.

Em substituição à etapa de lavagem, a adsorção desponta como uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes no biodiesel, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, e também devido à seletividade de alguns adsorventes.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo da adsorção de contaminantes presentes após o processo de produção do biodiesel, tais como o glicerol, mono- e diglicerídeos em substituição ao método úmido que utiliza elevados volumes de água para a remoção destes contaminantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se atingir o objetivo deste trabalho foram definidas algumas metas a serem desenvolvidas:

- Definição e caracterização do material adsorvente;
- Obtenção dos dados experimentais da cinética de adsorção;
- Obtenção dos dados experimentais das isothermas de adsorção;
- Modelagem dos dados experimentais das cinéticas e isothermas de adsorção;
- Estudo termodinâmico da adsorção dos contaminantes do biodiesel.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIODIESEL

A grande parte da energia consumida mundialmente provém do petróleo, carvão e gás natural. Contudo, estas fontes não são renováveis e a previsão é de que se esgotem em um futuro próximo (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Uma opção para substituir o óleo diesel em motores de ignição são os óleos vegetais (ENCINAR, 1999).

Porém, foi constatado que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade cinemática, causando depósitos em várias partes do motor. Algumas características específicas destes óleos, como baixa volatilidade e caráter poliinsaturado, implicam em alguns problemas operacionais nos motores, bem como em uma combustão incompleta (ENCINAR, 1999).

Desse modo, algumas alternativas têm sido consideradas visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, tais como: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com metanol ou etanol (NASCIMENTO, 2001).

Entre estas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, 2001), visto que é um processo relativamente simples (SCHUCHARDT *et al.*, 1998) e promove a obtenção de um combustível cujas propriedades são similares às do óleo diesel (DORADO *et al.*, 2002).

Segundo Knothe *et al.*, 2006, além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta uma série de vantagens adicionais em comparação com o combustível fóssil:

- É derivado de matérias-primas renováveis;
- É biodegradável;
- Reduz a emissão dos principais gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO₂);
- Possui alto ponto de fulgor, o que lhe garante manuseio e armazenamento mais seguros;
- Apresenta excelente lubrificidade.

A Lei Federal Brasileira nº. 11.097, de 13 de janeiro e 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, define que biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção. Esta propriedade fez com que vários países passassem a utilizar uma mistura biodiesel/diesel, ao invés do biodiesel puro. Contudo, estas misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel. Muitas destas misturas são designadas por acrônimos como B20, ou seja, uma mistura contendo 20% de biodiesel no diesel de petróleo. Da mesma forma, óleos vegetais e gorduras animais não transesterificados também não podem ser denominados biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

A Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2), a partir de janeiro de 2008 e torna obrigatórias as misturas B5 a partir de 2010, de modo a reduzir o uso do combustível fóssil na matriz energética nacional. Estas misturas binárias têm sua especificação instituída pela Resolução ANP 15/2006 (BRASIL, 2005).

3.1.1 Processo de produção do biodiesel

A matéria prima visa criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Na reação de transesterificação são produzidos os ésteres de ácidos graxos, resultando em ésteres metílicos, quando o agente transesterificante é o metanol e ésteres etílicos quando é usado etanol. Após a transesterificação ocorre a separação de fases por decantação e/ou centrifugação. A purificação dos ésteres é feita por meio de lavagem, visando que suas características se enquadrem nas especificações das normas técnicas, e a purificação da glicerina, contendo água e álcool, é realizada por meio de um processo de evaporação para eliminar esses constituintes voláteis (PARENTE, 2003).

Desse modo, o processo de produção do biodiesel, partindo da matéria prima graxa (óleo ou gordura) envolve uma série de etapas operacionais, como ilustra a Figura 1.

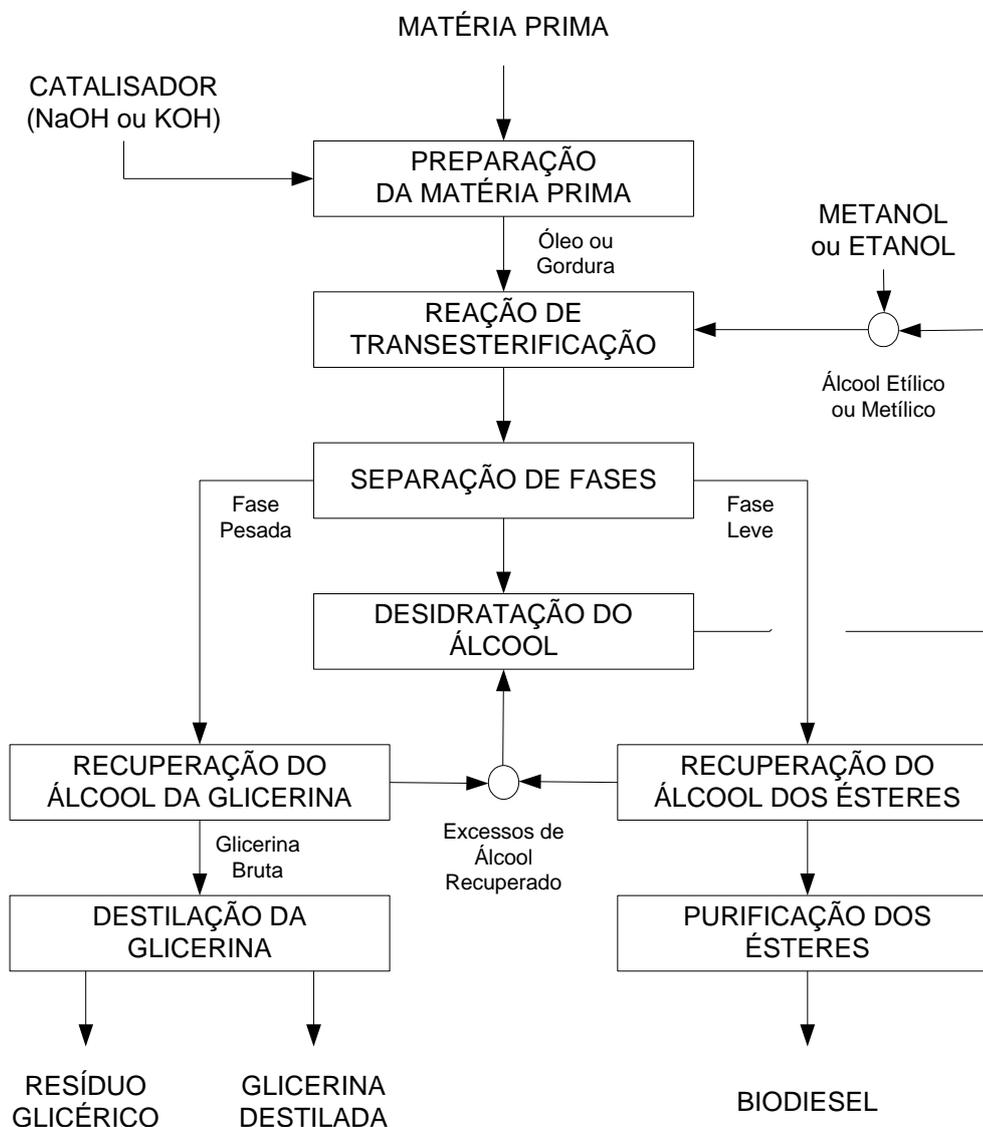


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.
 FONTE: PARENTE, 2003.

3.1.2 Matérias-primas para a produção do biodiesel

Fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais são matérias-primas para a obtenção do biodiesel (MONYEM e VAN GERPEN, 2001). Dentre

elas, as mais utilizadas são os óleos de soja e de canola e alguns tipos de óleos de fritura derivados do processamento industrial (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Quanto aos álcoois, os mais frequentemente empregados para a síntese do biodiesel são os de cadeia curta, tais como metanol e etanol. No Brasil, o uso do etanol anidro é mais vantajoso, pois este é produzido em larga escala (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Além disso, a rota etílica torna o processo totalmente renovável. Entretanto, o metanol é amplamente mais utilizado em escala comercial, por ser mais reativo tem a vantagem de produzir o biodiesel em menor temperatura e tempo de reação (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Em relação aos catalisadores, a obtenção do biodiesel pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (FREDDMAN *et al.*, 1986). Porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino, observando-se maior rendimento e seletividade (ENCIMAR *et al.*, 2002). Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) (BOOCOCK *et al.*, 1988).

3.1.3 Reação de Transesterificação

A transesterificação (também chamada alcoólise) é a reação de um óleo ou uma gordura com um álcool para formar ésteres e glicerol (MA e HANNA, 1999).

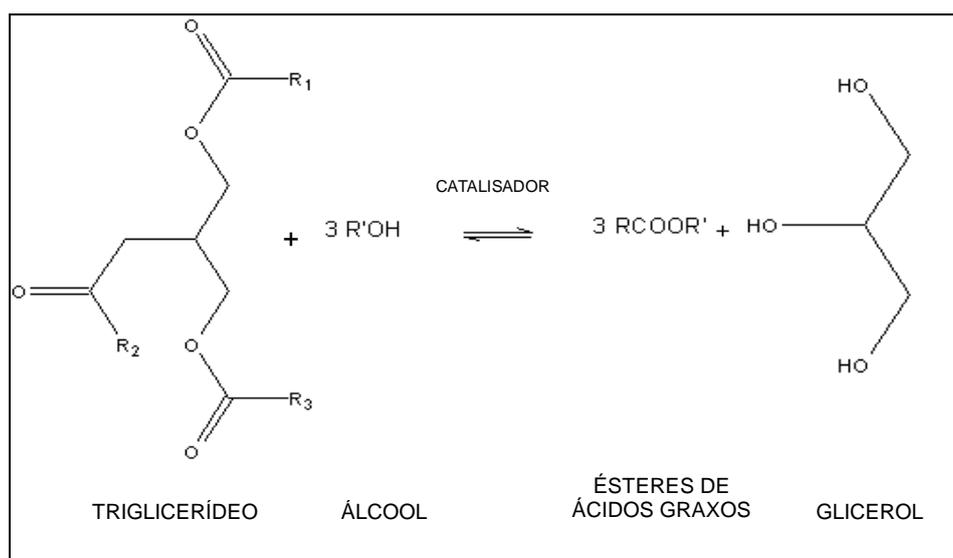


FIGURA 2 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL.

Nesta reação (Figura 2) os radicais R_1 , R_2 e R_3 representam ácidos graxos de cadeia longa. Os diferentes ácidos graxos contidos no triglicerídeo determinam as suas propriedades químicas (KNOTHE *et al.*, 2006). O biodiesel constitui o conjunto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos formados na reação de transesterificação (MONYEM e VAN GERPEN, 2001).

Devido ao caráter reversível da reação e para aumentar o rendimento de ésteres de ácidos graxos, um excesso de agente transesterificante (álcool primário) é usado para deslocar o equilíbrio da reação em direção aos produtos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; MA e HANNA, 1999; FERRARI *et al.*, 2005).

Foi verificado experimentalmente que a relação entre o etanol e o triglicerídeo, que em proporções estequiométricas seria 3:1, deve ser de 9:1, pois neste caso a conversão não é afetada, e também se evita a formação de subprodutos indesejados, como mono- e diglicerídeos (MA e HANNA, 1999).

3.1.4 Purificação do biodiesel

A pureza do biodiesel tem um efeito significativo sobre suas propriedades. Assim contaminantes como os glicerídeos devem se enquadrar nos limites máximos permitidos para que o produto final seja comercializado (ÖZGÜL-YÜCEL e TÜRKAY, 2003). Além disso, o biodiesel não deve conter água, álcool, glicerina e catalisador (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996).

A remoção de gliceróis e glicerídeos do biodiesel é uma etapa importante do processo devido aos aspectos relacionados com a qualidade do combustível.

Com o aumento da temperatura, o glicerol tende a polimerizar pela condensação com outras moléculas de glicerol ou glicerídeos. Além disso, o glicerol tem a capacidade de atrair compostos como a água, ocasionando a corrosão do motor a diesel e, conseqüentemente, diminuir sua vida útil (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996).

Além do entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos, altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, o glicerol pode ser encontrado disperso na forma de gotículas (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). A remoção dos contaminantes presentes no biodiesel usualmente é realizada pela sua lavagem com água quente, devido à alta solubilidade destes contaminantes em água. Essa etapa de lavagem tem como objetivo a remoção de substâncias alcalinas, glicerol e dos glicerídeos presentes no biodiesel. A fim de prevenir a formação de emulsões durante a etapa de lavagem, faz-se uso de um grande volume de água (KARAOSSMANOGLU *et al.*, 1996), fato que gera um grande volume de efluentes. Além disso, existe uma perda significativa do produto durante esta etapa (HAYYAN *et al.*, 2010).

Segundo Karaosmanoglu *et al.*, (1996) foi necessário um mínimo de 3 a 5 gramas de água para remover as impurezas presentes em um grama de biodiesel, à temperatura de 50 °C.

Dessa forma, faz-se necessário desenvolver novas tecnologias para a purificação do biodiesel.

Hayyan *et al.* (2010) investigaram a utilização da amônia de sal quaternária como solvente para a extração da glicerina presente no biodiesel de óleo de palma. Após o processo de extração o biodiesel atendeu às especificações em termos de glicerina remanescente. Para tornar esta técnica viável é necessário o estudo da otimização deste processo, além da viabilidade de recuperação do solvente.

Um processo esquemático para a produção e purificação do biodiesel em um reator de membranas foi apresentado por Sdrula (2010). Esse processo necessita ser implementado experimentalmente e sua viabilidade necessita ser avaliada em termo de redução dos custos da produção.

3.1.5 Purificação do glicerol

A etapa de separação de fases do processo de produção do biodiesel fornece uma fase rica em biodiesel e outra rica em glicerol. A fase rica em glicerol representa cerca de 10% do biodiesel e contém diversos contaminantes como metanol, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, metanol, mono-, di- e triglicerídeos que não reagiram e ésteres metílicos (SDRULA, 2010).

A indústria do biodiesel gera milhões de toneladas da fase rica em glicerol a cada ano e a quantidade produzida está aumentando na mesma proporção que o aumento na produção do biodiesel. O problema é que sua utilização, devido às impurezas presentes, é praticamente inexistente.

Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de purificar o glicerol visando a possibilidade de utilizá-lo nas indústrias de embalagens, farmacêutica entre outras.

O processo convencional de purificação do glicerol consiste em duas etapas. A primeira etapa seria a separação química das gorduras, sabão e outras impurezas orgânicas, seguida da remoção por filtração e/ou centrifugação. A segunda etapa é finalizada com destilação à vácuo e uma separação por adsorção utilização carvão ou troca iônica, seguida por uma secagem flash (SDRULA, 2010). O problema deste processo é o alto custo envolvido.

Processos alternativos para a purificação da glicerina vêm sendo estudados.

Carmona *et al.* (2009) obtiveram parâmetros de equilíbrio do sistema Na^+/H^+ e K^+/H^+ utilizando a resina comercial Amberlite 252. Os dados obtidos evidenciam a possibilidade da remoção de íons de sódio e potássio presentes na solução aquosa de glicerina utilizando o processo de troca iônica (CARMONA *et al.*, 2009a; CARMONA *et al.*, 2009b).

3.1.6 Controle de qualidade e especificações do biodiesel

Segundo Louzeiro *et al.* (2006), um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, termo que se refere aos traços de glicerina dissolvida no biodiesel.

O somatório da glicerina livre e da glicerina combinada, ou seja, a glicerina que faz parte da estrutura dos glicerídeos não transesterificados, é chamada glicerina total (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), por meio da norma ASTM D6751, e o estabelecido pela União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normatização (CEN), apresentam-se como os mais conhecidos e geralmente

utilizados como referência ou base para outros padrões de qualidade (KNOTHE, 2005).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Resolução nº. 07 de 2008, que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, apresenta as especificações do biodiesel B100 (biodiesel puro), e torna mais restritivos os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro.

As normas ASTM D6751 e EN 14214 serviram de base para especificar os padrões de qualidade presentes na nova Resolução (KNOTHE, 2005). A Tabela 1 apresenta as especificações do biodiesel de acordo com esta Resolução. O Anexo I apresenta a tabela de parâmetros do biodiesel, segundo a ANP, com os respectivos métodos analíticos utilizados nas análises do biodiesel.

No Brasil, bem como na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo de glicerina livre permitida no biodiesel é de 0,02% (m/m) e sua determinação deve ser realizada segundo métodos cromatográficos, EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma européia, e ASTM D6584, estabelecido pela norma americana.

O limite estabelecido, segundo a norma européia, para monoglicerídeos e diglicerídeos é de no máximo 0,8% (m/m) e 0,2% (m/m), respectivamente (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO		
		BRASIL ANP 07/2008	UE EN14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m ³	850 - 900 a 20°C	860 - 900 a 15°C	---
Viscosidade a 40°C *	mm ² /s	3,0 - 6,0	3,5 - 5,0	1,9 - 6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,02	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C, máx.*	-	1	1	3
Número de cetano *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point - PP</i>) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point - CP</i>) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	---
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 (máx.)	---

FONTE: LÔBO *et al.*, 2009.

* Parâmetros típicos da normatização do biodiesel.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (RUTHVEN, 1984).

Quando as moléculas do adsorvato entram em contato com o adsorvente, existe uma força de atração que pode provocar a fixação do adsorvato na superfície do adsorvente.

De acordo com Haghseresht *et al.* (2002), o processo de adsorção é afetado por três principais fatores:

- Natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação);
- Natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade e peso molecular);
- Condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato).

A adsorção pode ser de natureza química ou física. Na adsorção química (quimissorção) a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Por esse motivo, a adsorção química é quase sempre irreversível (YOUSSEF *et al.*, 2004).

Já as forças envolvidas na adsorção física (fisissorção) incluem forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização e dipolo (YOUSSEF *et al.*, 2004).

A Tabela 2 apresenta as características gerais que diferenciam a adsorção física da química (RUTHVEN, 1984).

TABELA 2 – DIFERENÇAS ENTRE A ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.

	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Tipo de forças	Van der Waals	Comparáveis às ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Calor de adsorção ($-\Delta H_{ads}$)	$\cong 40$ a 10 kJ/mol	$\cong 40$ a 1000 kJ/mol
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reatividade química	Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível

FONTE: RUTHVEN, 1984.

As interações de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as interações eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem estrutura iônica. Por este motivo, a adsorção física é um fenômeno reversível, de modo a tornar possível a recuperação do adsorvente e, conseqüentemente, liberando a substância adsorvida (RUTHVEN, 1984).

A seletividade é o princípio que determina o processo de adsorção. É definida como a razão entre a capacidade de adsorção de um adsorvente a um componente e a capacidade em relação a outro componente, para uma dada concentração de fluido (RUTHVEN, 1984).

Para que a seletividade seja eficiente, o ideal é que o componente em maior quantidade em uma mistura binária não seja facilmente adsorvido (KNAEBEL, 1995).

3.3 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais podem ser citados os adsorventes microporosos tradicionais como carbono ativado, aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel e alumina ativada (RUTHVEN, 1984).

3.3.1 Carvão ativado

Para que ocorra o processo de adsorção é necessário que se use um adsorvente adequado, que tenha alta seletividade e capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado é um adsorvente proveniente da decomposição térmica de material carbonáceo, seguido por ativação com vapor ou dióxido de carbono a altas temperaturas (700 a 1100°C). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção dos produtos formados durante a pirólise, e serve para aumentar o número de poros deste material (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ruthven (1984) o carvão ativado pode ser classificado de acordo com o tamanho de seus poros, conforme mostra a Tabela 3. É fundamental

conhecer as diferenças entre esses materiais, pois são elas que determinam o processo de adsorção.

TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS POROS.

	MICROPOROS	MESOPOROS	MACROPOROS
Diâmetro (Å)	< 20	20 a 500	> 500
Volume (cm ³ /g)	0,15 – 0,50	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área de superfície (m ² /g)	100 -1000	10 – 100	0,5 - 2

FONTE: RUTHVEN, 1984.

A fim de aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado é possível realizar modificações químicas ou térmicas no mesmo. Estas modificações visam à produção de carvões para aplicações específicas. (LIU *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2004).

O tratamento químico pode ser realizado por oxidação em fase líquida, usando HNO₃ ou H₂O₂ ou em fase gasosa usando O₂ ou N₂O, com diferentes concentrações e/ou temperaturas e/ou tempos de contato.

Pradhan e Sandle (1999) estudaram o efeito de diferentes tratamentos com agentes oxidantes sobre a superfície de carvões ativados. Os agentes oxidantes testados foram HNO₃, H₂O₂ e (NH₄)₂S₂O₈. Após o tratamento oxidante, os adsorventes foram caracterizados por análises como FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e avaliados segundo isoterma de adsorção. Os resultados mostraram que o tratamento oxidante com HNO₃ se destacou mais que os outros adsorventes, por afetar mais significativamente a superfície e a porosidade das amostras analisadas.

Abdel-Nasser e El-Hendawy (2003) investigaram o efeito da modificação química utilizando HNO₃ nas propriedades do carvão ativado derivado do bagaço de milho. Foi observada uma diminuição considerável na área superficial do carvão ativado devido ao efeito erosivo do HNO₃ o qual aumentou o tamanho dos poros. Além disso, foi observado um aumento na sua capacidade de adsorção.

Liu *et al.* (2009) avaliaram o efeito do tratamento térmico (N₂ em altas temperaturas) e químico (HNO₃ 67%) do carvão ativado sobre sua capacidade de adsorver o glicerol presente na água de lavagem do biodiesel. Os resultados obtidos indicaram que a adsorção do glicerol aumentou devido à remoção de alguns grupos

funcionais presentes na superfície do carvão a altas temperaturas sob atmosfera inerte. A capacidade de adsorção do glicerol diminuiu com o tratamento oxidativo devido ao aumento de alguns grupos funcionais.

3.3.2 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos cuja estrutura é composta por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio compartilhados. O tamanho dos poros das zeólitas é uniforme, diferente dos demais tipos de adsorventes, com tamanhos que variam de 3 a 10 Å (GEANKOPLIS, 1999).

A razão Si/Al na zeólita nunca é menor que 1, porém não existe um limite máximo. O poder de adsorção das zeólitas depende da proporção Si/Al. Zeólitas ricas em alumínio apresentam alta afinidade por água e outras moléculas polares. As sílicas microporosas, como as silicalites, são essencialmente hidrofóbicas e têm mais afinidade por *n*-parafinas. A transição de propriedades hidrofílicas para hidrofóbicas normalmente ocorre a uma razão Si/Al entre 8 e 10. Zeólitas com diferentes aplicações podem ser produzidas, dependendo da razão Si/Al e da sua forma catiônica (RUTHVEN, 1984).

Existem zeólitas naturais e sintéticas. Mais de 30 tipos de cristais de zeólitas já foram encontrados em minas naturais. Muitos tipos podem ser sintetizados industrialmente (SUZUKI, 1990).

Diferente de outros materiais inorgânicos cristalinos, as zeólitas apresentam várias propriedades que as tornam importantes, como: caráter microporoso com dimensão de poro uniforme, seletividade de adsorção pelo tamanho molecular, propriedades de troca iônica, acidez, estabilidade térmica (acima de 500 °C) e facilidade de ser regenerada (BURKERT, 2003).

3.3.3 Sílica gel

A sílica-gel é um tipo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-OH) cobrindo toda sua superfície. A distribuição de densidade eletrônica desigual nesses

últimos grupos faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, que é conhecido como ácido de Bronsted.

Assim, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Estes centros ácidos são distribuídos aleatoriamente na superfície da estrutura da sílica, e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos, são denominados como vicinais, isolados ou geminais, conforme Figura 3 (AIROLDI e FARIAS, 2000).

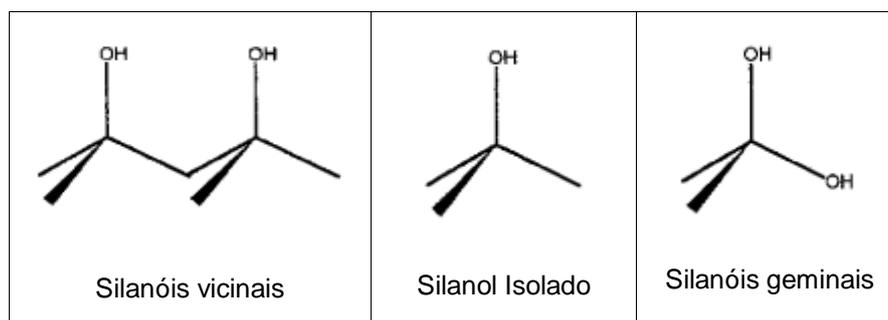


FIGURA 3 – TIPOS DE GRUPOS SILANÓIS NORMALMENTE ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL. O ÁTOMO CENTRAL É O SILÍCIO, LIGADO AOS GRUPOS SILANÓIS. FONTE: AIROLDI e FARIAS, 2000.

3.3.4 Alumina ativada

A alumina ativada é produzida a partir da desidratação térmica do hidróxido de alumínio, resultando em um material composto de óxido de alumínio (Al_2O_3) apresentando elevada área superficial com distribuição de macro e micro poros (MOHAN e PITTMAN, 2006).

A alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é o tipo mais utilizado, apresentando poros com diâmetro na faixa de 30 a 120 angstroms, dependendo da forma como foi preparada (SUZUKI, 1990).

As dimensões dos microporos são determinadas pelo empacotamento de partículas primárias. Os microporos e alguns mesoporos são resultantes das lacunas entre estas partículas primárias. Sua estrutura é formada por uma mistura de óxidos de Al^{2+} e Al^{3+} , dispostos em um arranjo cúbico empacotado, como mostra a Figura 4 (GATES, 1992).

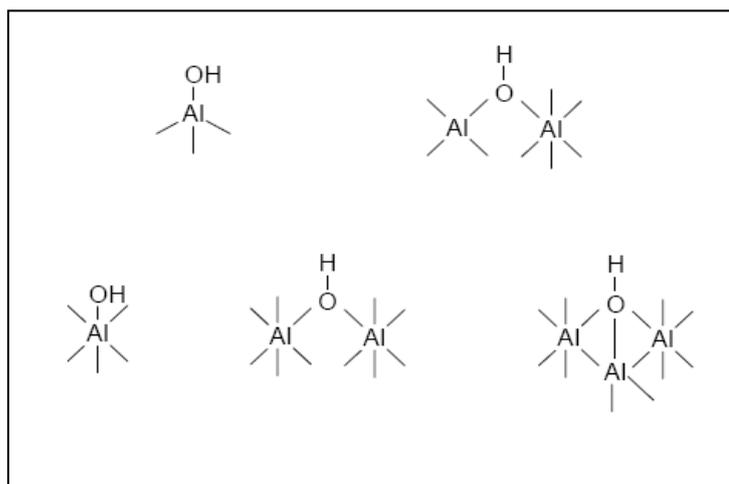


FIGURA 4 – DIFERENTES GRUPOS TERMINAIS PRESENTES NA ALUMINA.
 FONTE: GATES, 1992.

3.4 PURIFICAÇÃO DO BODIESEL POR ADSORÇÃO

A purificação por via seca apresenta como principal vantagem a menor quantidade de efluentes gerados. Nesse sentido, a adsorção aparece como uma técnica promissora para a adsorção dos contaminantes presentes no biodiesel.

Visando diminuir o volume de efluente a patente proposta por Nakayama e Tsuto (2004) mesclava o processo convencional de lavagem seguido do processo de adsorção. A pesquisa consistia de uma primeira etapa de lavagem do biodiesel com água seguida do processo de adsorção desta água de lavagem em uma resina. A resina era retirada na forma de um gel contendo o líquido de lavagem da segunda etapa. O volume de efluente gerado nesse processo diminui consideravelmente. Entretanto existe a produção do resíduo proveniente da resina. Aparentemente não há a possibilidade de reutilização desta resina.

Özgül-Yücel e Türkay (2003) compararam a eficiência de dois adsorventes, a sílica-gel e cinzas da casca de arroz, na purificação do biodiesel. Foi observado que a sílica-gel é mais eficiente na remoção de glicerídeos presentes no biodiesel que as cinzas de casca de arroz devido a sua maior área superficial.

Yori *et al.* (2007) realizaram um estudo de adsorção do glicerol presente no biodiesel utilizando um leito fixo de sílica gel. O processo estudado reduziu o teor de

glicerol presente no biodiesel até níveis inferiores ao limite especificado pela norma ASTM 6751, que permite uma quantidade máxima de 0,02% em massa de glicerol.

Faccini (2008) avaliou diferentes adsorventes (Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e Sílica em pó) para o processo de purificação do biodiesel. As amostras submetidas a 1% (m/m) de Magnesol[®] e 2% (m/m) de Sílica apresentaram os melhores resultados, gerando um biodiesel com qualidade aceita pela especificação brasileira.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção determina a influência do tempo de contado entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e o processo elementar de adsorção-dessorção (DABROWSKI, 2001).

Segundo Ho e Mckay (1998), os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898) e a equação de Elovich, proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934.

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Eq. 1) é muito utilizado para a cinética de adsorção de soluções aquosas.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que q_e e q_t são as quantidades de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k (min^{-1}) representa a constante cinética de primeira ordem.

Integrando a Equação (1) e considerando as condições de contorno $t = 0$, $t = t$ e $q_t = q_t$, obtém-se a Equação (2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad (2)$$

Dividindo a Eq. (2) por $\ln 10$, obtém-se a Eq. de pseudo-primeira ordem (3).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} t \quad (3)$$

A Equação (4) apresenta o modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

em que q_e e q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são a capacidade adsortiva no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da adsorção de segunda ordem.

A Equação (5) representa a equação de Elovich, que é uma equação largamente utilizada para descrever a cinética de quimiossorção de gases em sólidos. No entanto, tem sido utilizada para descrever a adsorção de poluentes em meio aquoso (RANJANA, TALAT, HASANA, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (5)$$

em que,

q_t : capacidade adsortiva no tempo t , em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

α : taxa adsortiva inicial ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

β : constante de dessorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$ na Equação (5) obtém-se a Equação de Elovich (6).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

Segundo Doğan *et al.* (2004), o mecanismo da remoção do soluto presente em solução aquosa por adsorção (Figura 5) pode ser proposto das seguintes etapas:

- 1) Transporte do soluto do “seio” da solução para a superfície do adsorvente.
- 2) Difusão do soluto através da película de fluido que envolve a superfície do adsorvente.
- 3) Adsorção do soluto em um sítio ativo sobre a superfície do adsorvente.
- 4) Difusão intra-partícula do soluto no interior dos poros do adsorvente.

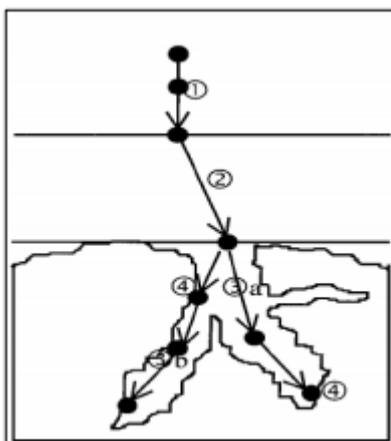


FIGURA 5 – ETAPAS DO MECANISMO DE ADSORÇÃO.

A resistência provocada pela película de fluido que envolve a superfície do adsorvente é reduzida com o aumento do tempo de contato, logo, ocorrerá um aumento na mobilidade do soluto durante a adsorção (DOĞAN *et al.*, 2004).

A adsorção do soluto pelos sítios ativos do adsorvente pode ser governado ou pela taxa de transferência de massa na fase líquida, ou pela taxa de transferência de massa intra-partícula.

A Equação 7 apresenta o modelo da difusão intra-partícula (KHALED *et al.*, 2009).

$$q_t = K_{dif} \sqrt{t} + C \quad (7)$$

em que K_{dif} é a taxa da difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$), C é a constante da equação (mg g^{-1}). O valor de C fornece uma idéia sobre a espessura da película de fluido que envolve a superfície do sólido.

Caso a difusão intra-partícula esteja envolvida no processo de adsorção, a relação entre q_t versus $t^{0,5}$ resultará em uma relação linear. A difusão intra-partícula

será a etapa controladora do processo caso o coeficiente linear da reta seja nulo (KHALED *et al.*, 2009).

A dessorção ocorre no sentido inverso das quatro etapas do mecanismo de adsorção.

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo Castilla (2004) isotermas de adsorção geralmente são desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente por uma determinada molécula. Elas são imprescindíveis para discriminar, entre diferentes adsorventes, qual é o mais adequado para uma aplicação em particular.

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em parte por milhão (ppm). A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993).

Alguns tipos de isotermas de adsorção são apresentados na Figura 6, em que w refere-se à massa adsorvida por unidade de massa do sólido, no equilíbrio, e c refere-se à concentração da solução, no equilíbrio. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois uma quantidade relativamente grande de adsorvato pode ser adsorvida a baixas concentrações no fluido. Isotermas côncavas são consideradas não favoráveis, uma vez que quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas. Estas isotermas são raras, mas auxiliam no entendimento do processo de dessorção (MCCABE, SMITH, HARRIOT, 1993).

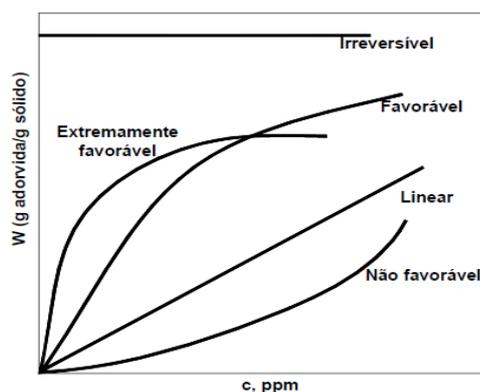


FIGURA 6 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais encontrados na literatura, destacam-se os modelos de Freundlich e de Langmuir. Além destes, a isoterma de Redlich-Peterson incorpora algumas características dos modelos de Freundlich e Langmuir.

3.6.1 Isoterma de Langmuir

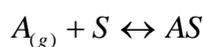
A isoterma de Langmuir tem uma fundamentação teórica, pois considera que no processo de adsorção ocorre uma reação química entre o adsorvato (gás ou líquido) e os sítios ativos do adsorvente.

Segundo Ruthven (1984), as principais considerações nas quais o modelo se baseia são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos (a superfície é completamente uniforme);
- Cada sítio pode reter uma única molécula de adsorvato;
- Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- A probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados.

Dessa forma, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa.

Supondo o processo de adsorção de um gás A sobre uma superfície adsorvente, em que os sítios do adsorvente são chamados de S , tem-se a reação:



em que:

A : adsorvato gasoso

S : sítio ativo do adsorvente

AS : molécula adsorvida

Considerando a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L), obtém-se a Equação (8).

$$K_L = \frac{x_{AS}}{x_s \cdot P} \quad (8)$$

sendo que:

x_{AS} : fração molar das posições ocupadas pela molécula na superfície do adsorvente ($x_{AS} = \theta$)

x_s : fração molar das posições livres ($x_s = 1 - \theta$)

P : pressão do gás

Substituindo $x_{AS} = \theta$ e $x_s = 1 - \theta$ em K_L , obtém-se a Eq. (9).

$$K_L = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot P} \quad (9)$$

Para a adsorção de uma substância em solução, substitui-se P (pressão do gás) por C_e (concentração do soluto em equilíbrio na solução), obtendo-se a Eq. (10).

$$K_L = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot C_e} \quad (10)$$

Isolando θ , tem-se a Eq. (11).

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Considerando que $\theta = q_e/q_m$, em que q_m é a quantidade máxima de adsorvato (soluto) na monocamada do adsorvente, e igualando esta relação com a Eq. 11, obtém-se a equação de Langmuir (Eq. 12).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (12)$$

Sendo C_e (mg L^{-1}) a concentração do soluto presente na solução em equilíbrio e q_{eq} (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio, por unidade de massa de adsorvente. A constante de Langmuir K_L (L mg^{-1}) está relacionada com as forças de interação entre adsorvato e adsorvente, e o parâmetro q_m (mg g^{-1}) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção. Valores elevados de K_L indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do adsorvente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do fator de separação R_L , que é uma constante adimensional definida conforme Equação 13 (MALIK, 2004).

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (13)$$

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

3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 14) é um modelo empírico. Da mesma forma que o modelo de Langmuir, também é adequado para uma adsorção em monocamada. Porém, é falho quando a concentração (ou pressão) do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 1986).

$$q_e = K_F \cdot C_E^{1/n} \quad (14)$$

em que K_F (L g^{-1}) e n são as constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O parâmetro adimensional n indica que a adsorção é favorável quando $1 < n < 10$ (CIOLA, 1981).

A desvantagem do modelo de Freundlich reside no fato dele não prever o estado de saturação do processo de adsorção, ou seja, a fase sólida pode adsorver infinitamente. Por este motivo é indicado quando se deseja modelar segmentos limitados de dados experimentais (REED e MATSUMOTO, 1993).

3.6.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson contém três parâmetros (Eq. 15) e incorpora características das isotermas de Freundlich e Langmuir.

$$q_e = \frac{A.C_e}{1 + B.C_e^g} \quad (15)$$

em que A , B e g são constantes da equação. A constante g pode caracterizar a isoterma: se $g = 1$, a isoterma de Langmuir será a predominante, se $g = 0$ a isoterma de Freundlich será a predominante.

3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

No estudo do processo de adsorção a avaliação de fatores como energia e entropia devem ser avaliados visando determinar se o processo ocorrerá de forma espontânea (HO *et al.*, 2003).

A constante de equilíbrio termodinâmica de adsorção, K_a , é utilizada nos cálculos da termodinâmica de adsorção (Eq.16).

$$K_a = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

sendo que q_e é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

A constante de equilíbrio é obtida por meio de um gráfico de q_e/C_e , ou $\ln(q_e/C_e)$ em função de q_e . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_e para zero, o que resultará no valor de K_a .

A variação da energia livre de Gibbs, ΔG° , é o critério fundamental da espontaneidade. As reações ocorrem espontaneamente a uma dada temperatura se ΔG° é uma quantidade negativa.

Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção haverá uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para ΔG° (Eq. 17).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_a \quad (17)$$

em que R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T é a temperatura em Kelvin.

A equação fundamental da termodinâmica (Eq. 18) fornece a relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (18)$$

A Equação de Van't Hoff (Eq. 19) utilizada para o cálculo de ΔH° e ΔS° é obtida por meio da combinação das equações (17) e (18).

$$\ln(K_a) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (19)$$

Os valores de ΔH° e ΔS° são obtidos por meio do coeficiente angular e coeficiente linear da relação entre $\ln K_a$ versus $1/T$.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a produção do biodiesel foram óleo de soja comercial (*in natura*), metanol 99,8% (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), ácido clorídrico fumante 37% (Merck), cloreto de sódio (Biotec), sulfato de sódio anidro (Biotec) e água destilada.

Como materiais adsorventes, foram avaliados: zeólita (Watercel AZ 0410[®]), alumina ativada (Fisher Scientific Company), carvão ativado de coco de babaçu (Tobasa) e carvão ativado orgânico* (Calgon).

Nas análises cromatográficas utilizou-se:

- 1,2,4-butanotriol (Sync), CAS: 3068-00-6;
- 1,2,3-tricaprin (Sigma-Aldrich), CAS: 621-71-6;
- N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) $\geq 97\%$ (Sigma-Aldrich), CAS: 24589-78-4;
- 1-Monooleoilglicerol ou monoleína (Sigma-Aldrich), CAS: 111-03-5;
- 1,3-Dioleoilglicerol ou dioleína, (Sigma-Aldrich), CAS: 219-569-3;
- Trioleína (Sigma-Aldrich), CAS: 122-32-7;
- n-heptano ASTM (Vetec), CAS: 142-82-5.

4.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel foi preparado no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUT), segundo a metodologia proposta por Geris *et al.* (2007), como mostra a Figura 7.

A metodologia encontra-se no Anexo II.

* O carvão ativado da Calgon foi denominado orgânico por ser proveniente de organismos fossilizados.

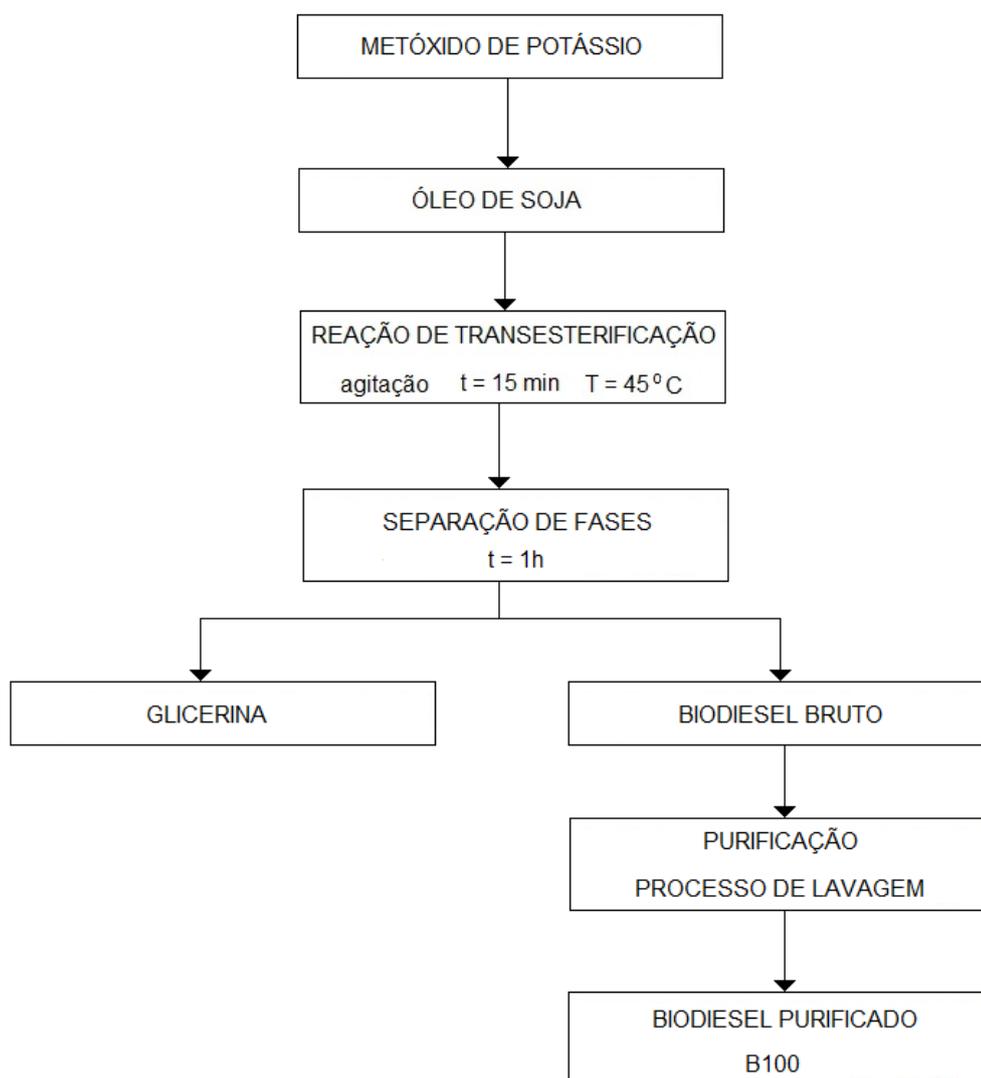


FIGURA 7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PRODUÇÃO DO BODIESEL.

O biodiesel purificado apresenta um aspecto líquido límpido de coloração amarelada que representa o B 100.

Foram preparados vários lotes de biodiesel, estes foram colocados em um único recipiente e homogeneizados. Em seguida foram acondicionados em frascos âmbar e conservados sob refrigeração. Este lote homogeneizado foi utilizado para a realização de todos os experimentos do presente trabalho.

4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE

Foi realizada uma modificação química na superfície dos carvões ativados, utilizando o agente oxidante HNO_3 . Nesta modificação, 5 g de carvão ativado foram colocados em um béquer com 50 ml de ácido nítrico 65 %. A mistura foi agitada por um período de 1 hora a 60 °C. Em seguida, o ácido nítrico foi removido e a amostra de carvão modificado foi lavada com água destilada e colocada em um secador a 110 °C (ABDEL-NASSER e EL-HENDAWY, 2003).

4.4 OBTENÇÃO DO PH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

A medida do pH do adsorvente seguiu a Norma ASTM D3838 (1999). Neste procedimento 5 g do adsorvente foi aquecido com 50 mL de água destilada. Após o ponto de fervura deixou-se a amostra na chapa aquecedora por 2 minutos e posteriormente filtrou-se em filtro qualitativo.

A leitura do pH da solução filtrada foi feita em um pHmetro da marca Micronal com eletrodo de platina.

4.5 ESCOLHA DO ADSORVENTE

Para avaliar a eficiência dos adsorventes na adsorção do glicerol remanescente no biodiesel, colocou-se aproximadamente 20 mL de biodiesel bruto em erlenmeyers contendo cerca de 0,300 g de adsorvente. As amostras foram levadas em uma incubadora (*shaker*) da marca Tecnal, modelo TE-421, com agitação de 150 rpm e temperatura controlada de 50 °C, onde permaneceram por 24 h.

Passado este tempo uma alíquota da solução foi retirada, pesada em balança analítica e o teor de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos remanescentes no biodiesel foi determinada segundo a Norma Européia EN 14105 (2003) em um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC-2010. O cromatógrafo possui coluna capilar com fase estacionária 95 % dimetil- 5 % difenil polisiloxano, comprimento 25 m, diâmetro interno 0,32 mm e 0,10 μm de espessura de filme.

O procedimento analítico encontra-se no Anexo III.

A porcentagem de glicerol adsorvido pelos adsorventes foi obtida por um balanço de massa.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a caracterização do adsorvente escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS).

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia de Energia Dispersiva do adsorvente foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, utilizando um microscópio eletrônico da marca Jeol (modelo JSM - 636 OLV).

O procedimento para a análise consistiu em colocar a amostra em uma fita dupla face de cobre sobre um suporte de alumínio (STUB), visando fixar o adsorvente. Em seguida as amostras foram colocadas em um metalizador da marca Balzers Union FL 9496 (SCD 030) à pressão de 0,1 mbar, a fim de cobrir as amostras com pó de ouro, tornando-as condutoras do feixe de elétrons do microscópio eletrônico.

A análise química dos carvões por Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS) foi determinada utilizando o software *Noran System Six*, possibilitando detectar os átomos presentes nas amostras analisadas, de acordo com a porcentagem atômica de cada um deles.

Neste método os raios-X são distribuídos no espectro pela ordem de sua energia. A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter dados qualitativos e quantitativos acerca da composição da amostra em escala microscópica.

4.6.2 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) foram realizadas pelo Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), também conhecida como elétron espectroscopia para análise química (ESCA), é uma técnica que permite identificar estados químicos diferentes, de acordo com a energia de ligação do elétron excitado de cada átomo. As posições (ou picos) emitidas pelos fotoelétrons são captadas e plotadas em um espectro.

O equipamento utilizado nesta análise é um ESCA 3000, no qual um canhão de raios-X é usado para irradiar as amostras que ficam acomodadas sob ultra vácuo, com aproximadamente 4×10^{-9} mbar.

4.6.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi feita no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUT), por meio da técnica de pastilha de KBr, utilizando o ar como referência.

As amostras foram preparadas misturando-se 2 mg de carvão, previamente pulverizado e secado à vácuo, com cerca de 300 mg de KBr anidro. A mistura passou por uma prensa hidráulica com 8 ton para a preparação dos *pellets*. Em seguida procedeu-se a obtenção dos espectros das amostras utilizando um Interferômetro Excalibur Bio Rad, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma varredura de 32 scans.

4.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

A cinética e as isotermas de adsorção foram feitas seguindo o mesmo procedimento para a escolha do adsorvente (Item 4.5).

Para o estudo da cinética utilizou-se o biodiesel bruto e variou-se o tempo de contato de 1 h até 48 h, nas condições de 30 °C e 150 rpm. A massa de soluto

adsorvido por massa de carvão em cada tempo (q_t) foi determinada por balanço de massa.

Para as isotermas de adsorção foram utilizadas soluções com concentrações na faixa de 0,3 % (m/m) a 0,02 % (m/m). Essas concentrações foram obtidas por meio da diluição do biodiesel bruto utilizando o B100. Foram realizados ensaios utilizando as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C com uma velocidade de 150 rpm. A massa de soluto adsorvido por massa de carvão, no equilíbrio, (q_e) foi determinada por balanço de massa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Por meio da Figura 8 é possível observar que o biodiesel purificado apresenta um aspecto mais límpido enquanto o biodiesel bruto apresenta um aspecto turvo, indicando a presença dos contaminantes.

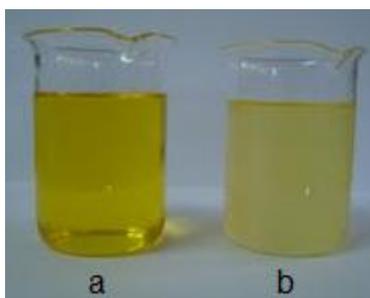


FIGURA 8 – BIODIESEL. (A) BIODIESEL PURIFICADO, (B) BIODIESEL BRUTO.

A caracterização do biodiesel bruto produzido e utilizado no presente trabalho encontra-se na Tabela 4.

TABELA 4 – CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO.

CARACTERÍSTICA	VALOR OBTIDO EXPERIMENTALMENTE	VALOR ESTABELECIDO PELA NORMA EUROPÉIA
Glicerol	0,4354 % (m/m)	0,02 % (m/m)
Monoglicerídeos	0,3860 % (m/m)	0,8 % (m/m)
Diglicerídeos	0,0320 % (m/m)	0,2 % (m/m)
Triglicerídeos	não detectado	0,2 % (m/m)
pH	2,26	---
Densidade	0,855 ± 0,0009 g/mL	0,850 a 0,900 g/mL

O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação dos triglicerídeos e os monoglicerídeos e os diglicerídeos são subprodutos intermediários desta mesma reação.

De acordo com a norma europeia a concentração do glicerol remanescente no biodiesel bruto não atende aos parâmetros especificados. Sendo assim, o biodiesel bruto deve ser purificado a fim de alcançar o limite máximo estabelecido e poder ser comercializado.

Apesar de somente a quantidade de glicerol estar acima da exigida pela legislação, foram realizados estudos cinéticos e termodinâmicos dos monoglicerídeos e diglicerídeos com o intuito de avaliar seu comportamento no processo de purificação por adsorção com carvão ativado modificado (CAM).

5.2 OBTENÇÃO DO pH DOS ADSORVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

A Tabela 5 apresenta os valores de pH que foram obtidos experimentalmente para os adsorventes que foram testados na adsorção do glicerol presente no biodiesel.

TABELA 5 – pH DOS ADSORVENTES AVALIADOS PARA A ADSORÇÃO DO GLICEROL REMANESCENTE NO BODIESEL.

ADSORVENTE	pH
Carvão de coco	9,36
Carvão orgânico	7,98
Zeólita	7,21
Alumina	3,73
Carvão de coco modificado com HNO ₃	3,35
Carvão orgânico modificado com HNO ₃	2,26

Observa-se que os carvões ativados sem tratamento apresentam pH alcalino. Após o tratamento com HNO₃ ocorre uma modificação química superficial dos carvões ativados, tornando-os ácidos. Essa modificação química é um fator que influencia significativamente no processo de adsorção.

5.3 ESCOLHA DO ADSORVENTE

A Figura 9 apresenta os resultados dos testes preliminares para a escolha do adsorvente. O parâmetro avaliado foi a capacidade de adsorção do glicerol pelos

adsorventes. O glicerol foi o contaminante avaliado, pois de acordo com a caracterização do biodiesel foi o único que apresentou teor acima do limite preconizado pela legislação.

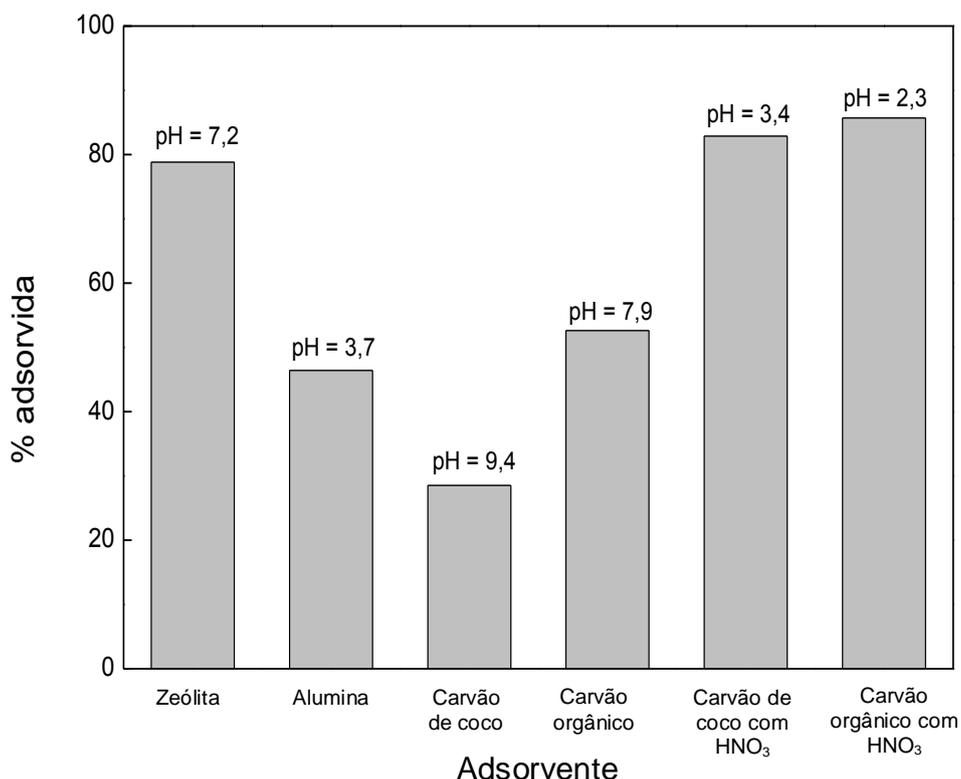


FIGURA 9 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO GLICEROL REMANESCENTE NO BODIESEL UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES. T = 50 °C; t = 24 h.

Os resultados obtidos mostraram que a alumina e os carvões ativados comerciais, Tobasa e Calgon, apresentaram uma baixa capacidade de adsorção, em torno de 46 %, 29 % e 53 %, respectivamente. Entretanto, após a modificação química superficial dos carvões comerciais Tobasa (carvão de coco) e Calgon (carvão orgânico), a quantidade adsorvida aumentou consideravelmente para 83 % e 86 %, respectivamente. Esse aumento na capacidade de adsorção é um forte indicativo que este processo é altamente dependente do pH do adsorvente utilizado.

O carvão ativado comercial orgânico com modificação química superficial foi escolhido para dar continuidade aos demais experimentos cinéticos e termodinâmicos da adsorção dos contaminantes do biodiesel.

A Tabela 6 apresenta as especificações do carvão ativado orgânico (Calgon) escolhido para a realização da modificação química e posteriormente para os experimentos adsorptivos.

TABELA 6 – ESPECIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL DA MARCA CALGON.

PARÂMETROS	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO
Diâmetro médio das partículas	mm	0,9 – 1,1
Índice de iodo	mg/g	1000
Teor de cinzas	% peso	10
Granulometria > 12 mesh	% peso	5
Granulometria < 40 mesh	% peso	4

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A caracterização e comparação, quanto à morfologia e composição química do carvão ativado orgânico sem tratamento (CA) e modificado quimicamente (CAM), foi realizada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

As Figuras 10 e 11 apresentam a microscopia eletrônica de varredura do CA e CAM.

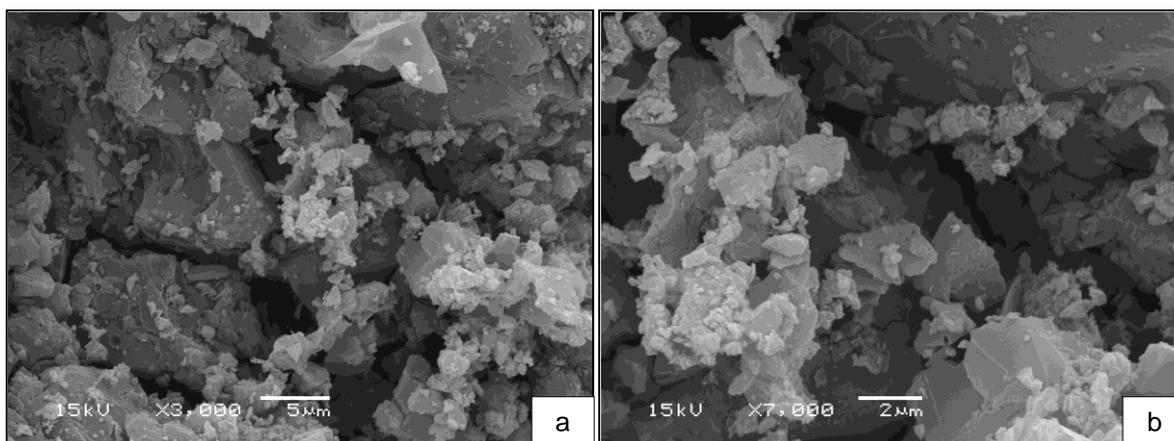


FIGURA 10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CA. (a) AUMENTO DE 3000X, (b) AUMENTO DE 7000X.

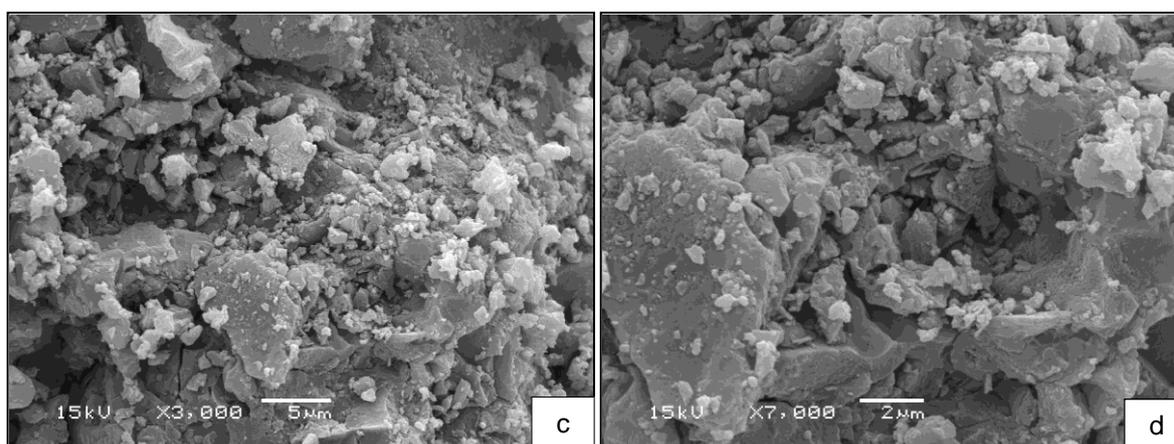


FIGURA 11 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAM. (c) AUMENTO DE 3000X, (d) AUMENTO DE 7000X.

Ao avaliar as micrografias é possível observar que houve uma desintegração das partículas maiores em partículas menores. Segundo El-Hendawy (2003) a erosão das partículas provocada pela oxidação com HNO_3 poderia aumentar o tamanho dos macroporos, devido à distorção e/ou remoção dos microporos adjacentes.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos na análise química do CA e CAM. É possível observar que houve um aumento considerável do oxigênio presente no CAM em relação ao CA, demonstrando a presença de uma alta densidade de grupos ácidos oxigênio, sobre a superfície do carbono oxidado em consequência do tratamento de oxidação El-Hendawy (2003).

TABELA 7 – ANÁLISE QUÍMICA DO CA E CAM.

ELEMENTO	CA		CAM	
	% ATÔMICA	ERRO	% ATÔMICA	ERRO
O	---	---	91,38	+/- 15,91
P	25,71	+/- 20,30	1,63	+/- 2,20
K	12,26	+/- 20,71	6,99	+/- 2,35
Ca	62,03	+/- 24,26	---	---

A detecção de átomos de nitrogênio por EDS não foi possível, pois estes átomos não estavam dentro do limite de detecção do aparelho.

Os espectros de raios-X do CA e CAM, que fornecem os dados obtidos na análise de EDS, estão apresentados no Apêndice I (Figuras 27 e 28).

5.4.2 Espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS)

As Figuras 12 e 13 apresentam os espectros individuais do CA e CAM.

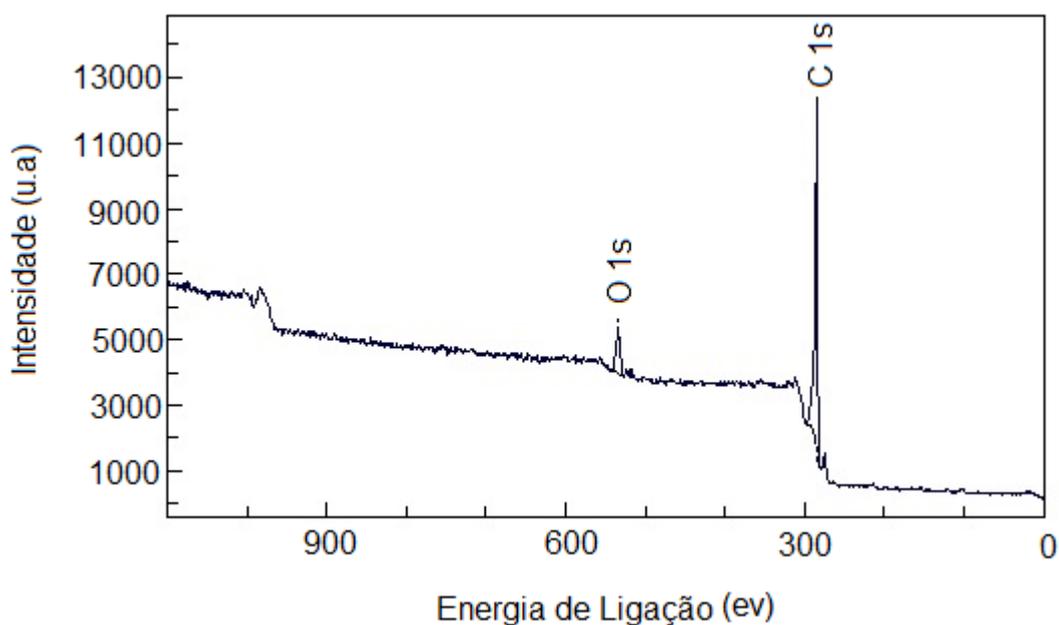


FIGURA 12 – ESPECTRO DE XPS PARA O CARVÃO ORGÂNICO ORIGINAL.

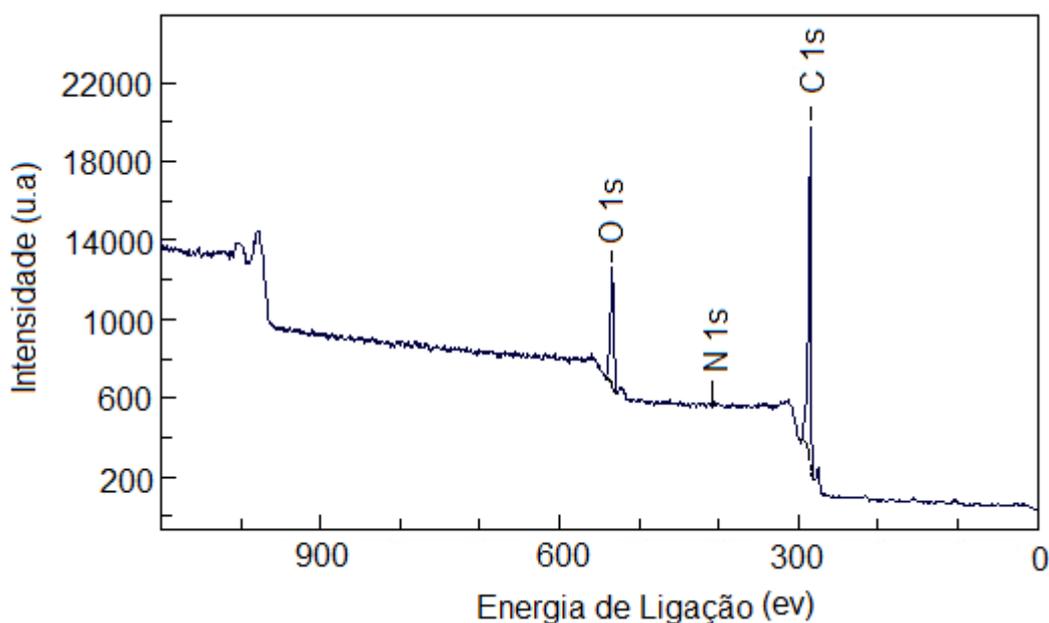


FIGURA 13 – ESPECTRO DE XPS PARA O CARVÃO ORGÂNICO MODIFICADO COM HNO_3 .

Ao se comparar espectro do CA e CAM observa-se um aumento considerável na intensidade do átomo de oxigênio, indicando a fixação de uma maior quantidade deste elemento na superfície do carvão, corroborando a análise de EDS. Além disso, é possível observar a incorporação do nitrogênio representado pelo pico presente na energia de ligação de aproximadamente 400 eV (JANSEN, 1994).

5.4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A análise FTIR é uma ferramenta muito utilizada para analisar os grupamentos funcionais de uma molécula (SKOOG, 2001; TENG, 2009). O espectro do CA e CAM é apresentado na Figura 14.

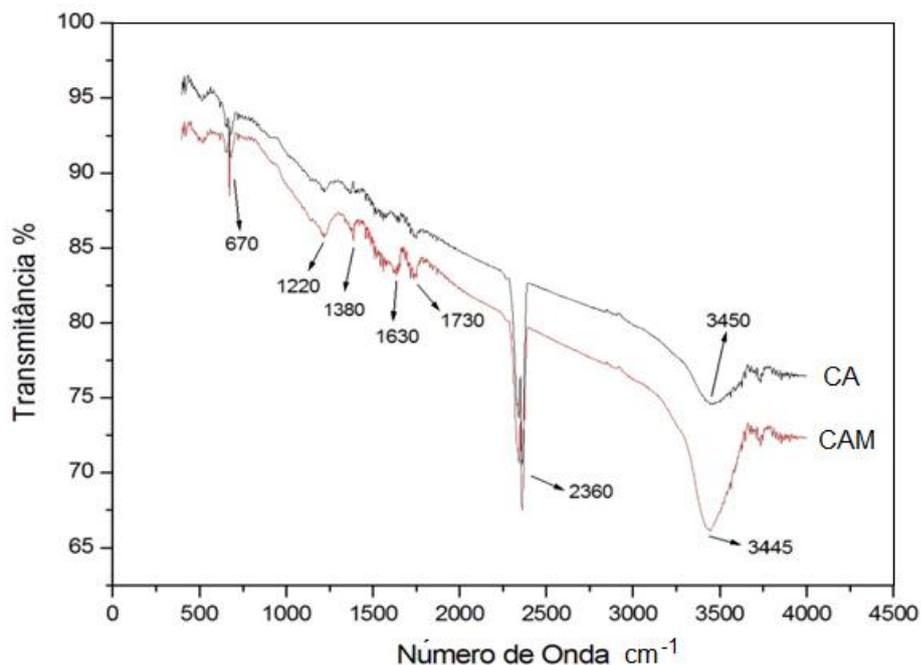


FIGURA 14 – ESPECTRO FTIR DO CA E CAM.

É possível observar a presença de picos na região 2340-2360 cm^{-1} e na região de 670 cm^{-1} , que corresponde ao dióxido de carbono presente durante a análise (TERZYK, 2001; PAKULA, 2007). Além disso, observa-se a presença de material carbonáceo em todas as amostras, representado pela região entre 1530 e 1600 cm^{-1} (TERZYK, 2001).

A presença de grupamentos hidroxílicos em 3445 e 3450 cm^{-1} é decorrente da adsorção de moléculas de água. O pico de número de onda 1380 cm^{-1} aparece apenas no espectro após o tratamento químico, sugerindo a presença de ânions provenientes do ácido nítrico. Observa-se também a presença de picos em 1730 e 1630 cm^{-1} , característicos de ligações entre carbono em estruturas carboxílicas. O aumento de intensidade nos picos observado no CAM é decorrente do tratamento químico realizado, que também pode ser observado no pico de 1220 cm^{-1} .

5.5 CINÉTICA DA ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES PRESENTES NO BODIESEL BRUTO

A adsorção do glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos sobre o CAM foi analisado em função do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato à temperatura de 30 °C.

Os resultados experimentais estão apresentados nas Figuras 15, 16 e 17. O estudo visou à obtenção do tempo de equilíbrio para a obtenção da capacidade máxima de adsorção do CAM e a determinação da cinética do processo de adsorção.

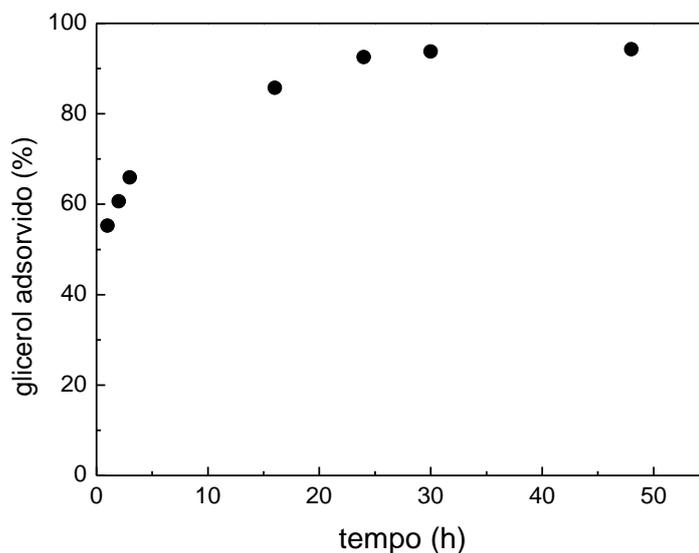


FIGURA 15 – TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO GLICEROL PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. $C_0 = 0,4354 \text{ \% (m/m)}$; $V = 150 \text{ rpm}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

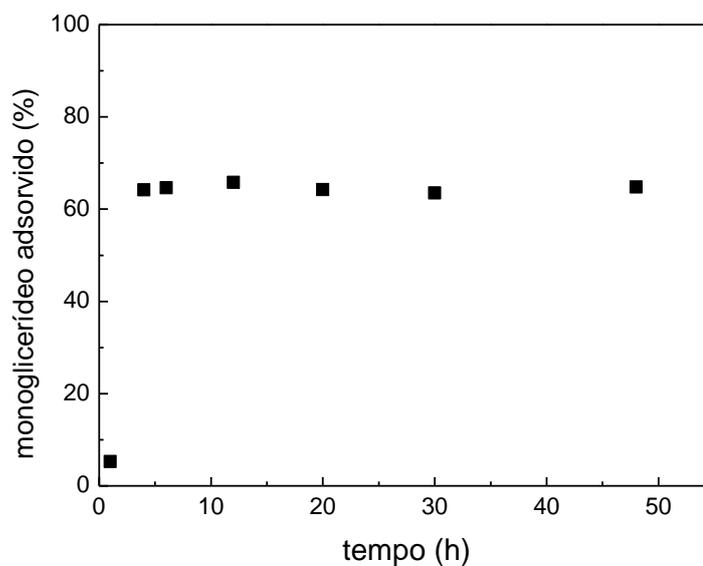


FIGURA 16 – TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO MONOGLICERÍDEO PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. $C_0 = 0,3860 \text{ \% (M/M)}$; $V = 150 \text{ rpm}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

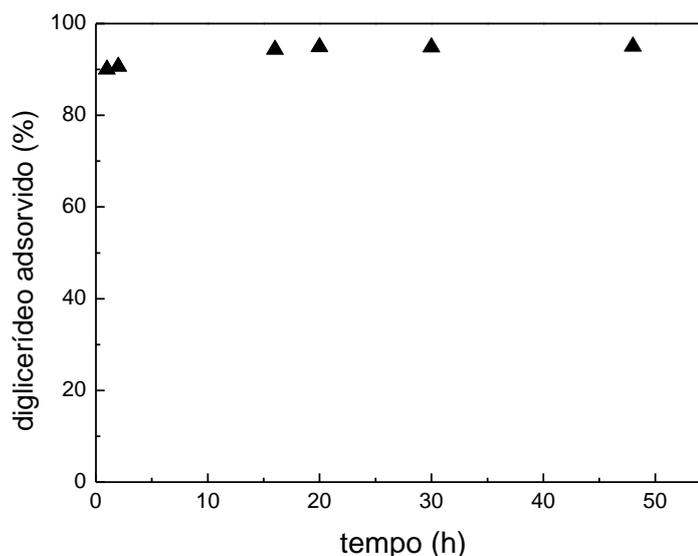


FIGURA 17– TEMPO DE EQUILÍBRIO DA DSORÇÃO DO DIGLICERÍDEO PRESENTE NO BIODIESEL BRUTO UTILIZANDO CAM. $C_0 = 0,0320 \text{ \% (M/M)}$; $V = 150 \text{ rpm}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo de equilíbrio dos glicerídeos é rápido no estágio inicial sendo que cerca de 50 % é adsorvido no período de 1 h. O equilíbrio foi atingido em cerca de 30 horas para o glicerol, 10 horas para o monoglicerídeo e 15 horas para o diglicerídeo. Esse período representa o tempo no qual a capacidade máxima de adsorção pelo CAM foi alcançada. O tempo de equilíbrio selecionado para os demais experimentos foi de 48 horas, a fim de garantir o equilíbrio termodinâmico.

O processo de remoção do glicerol presente no biodiesel bruto utilizando o CAM foi eficiente, sendo que em 30 horas a quantidade de glicerol remanescente no biodiesel, aproximadamente 0,02 % (m/m), atendia as especificações exigidas pelas normas.

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os dados experimentais da cinética de adsorção do glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos, respectivamente, modelados utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 3) e pseudo-segunda ordem (Eq. 4) de Lagergren e modelo de Elovich (Eq. 6).

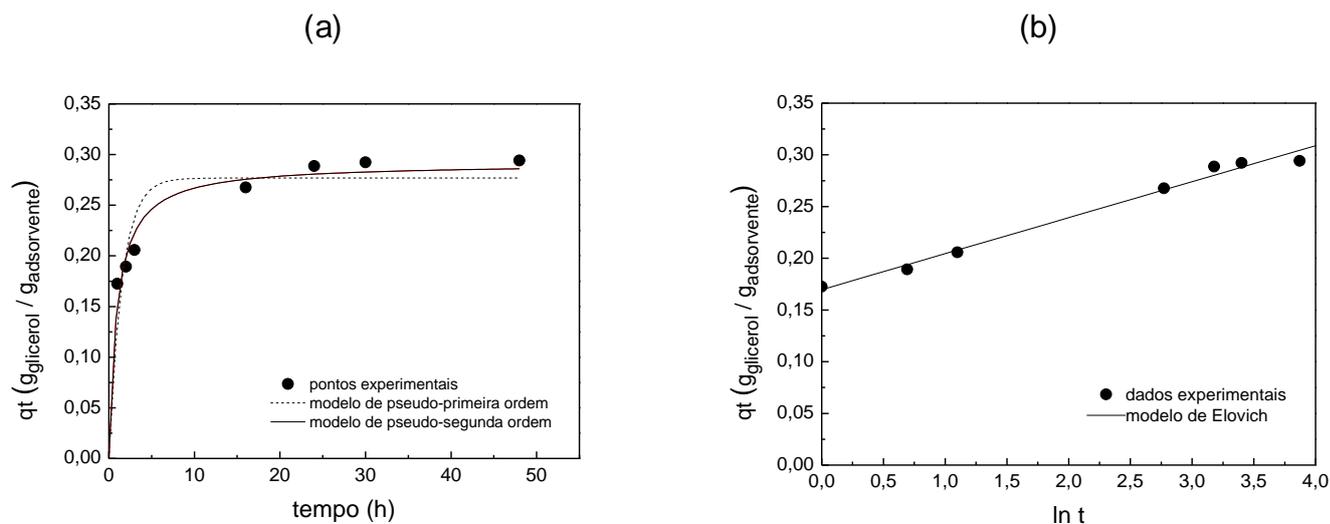


FIGURA 18 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. (b) MODELO DE ELOVICH.

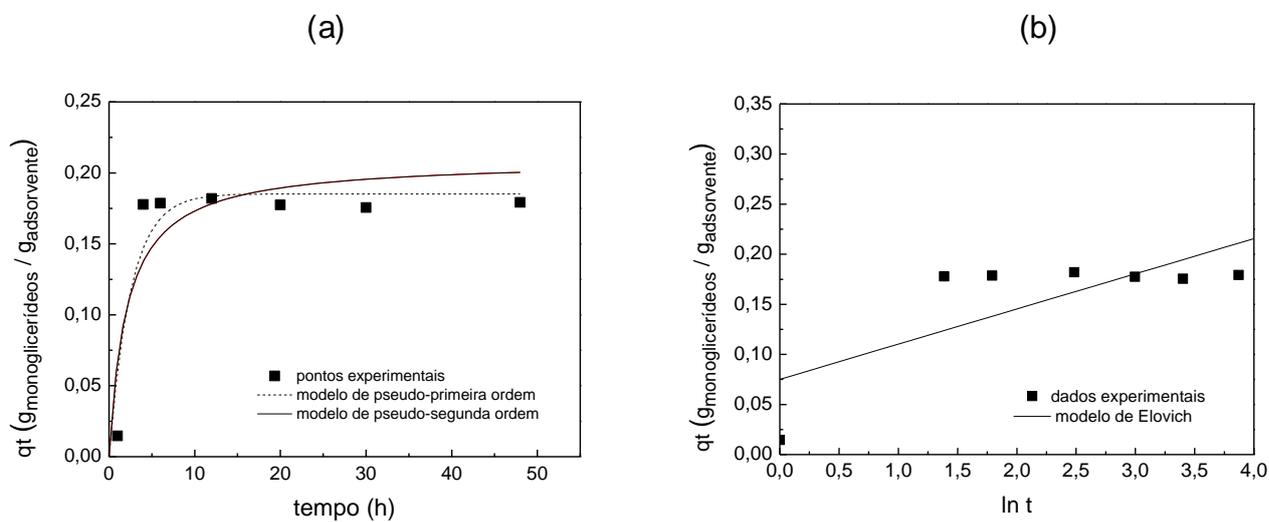


FIGURA 19 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO MONOGLICERÍDEO UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. (b) MODELO DE ELOVICH.

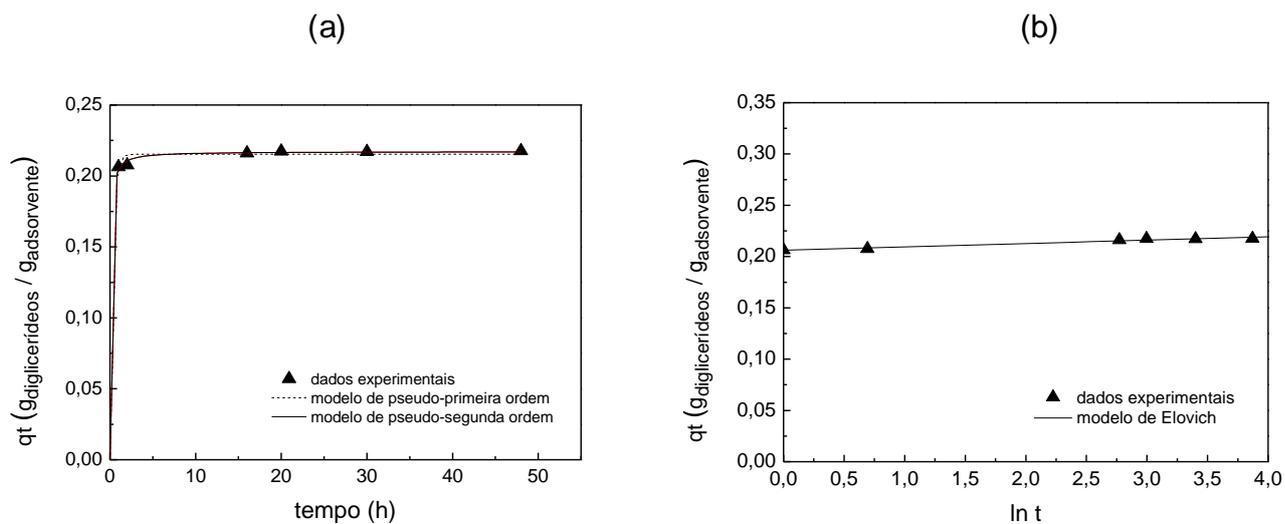


FIGURA 20 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS DIGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E (b) MODELO DE ELOVICH.

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros do modelo de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich, assim como os valores da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio calculado, q_e (calc), e experimental, q_e (exp).

TABELA 8 – PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

CONDIÇÃO	q_e (exp) ($g_{\text{solute}} g_{\text{CAM}}^{-1}$)	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM			MODELO DE ELOVICH		
		k_1 (h^{-1})	q_e (calc) ($g_{\text{solute}} g_{\text{CAM}}^{-1}$)	R^2	k_2 ($g_{\text{CAM}} g_{\text{solute}}^{-1} h^{-1}$)	q_e (calc) ($g_{\text{solute}} g_{\text{CAM}}^{-1}$)	R^2	β ($g_{\text{solute}} g_{\text{CAM}}^{-1}$)	α ($g_{\text{solute}} g_{\text{CAM}}^{-1} h^{-1}$)	R^2
Glicerol 0,4354% (m/m) 30 °C	0,2941	0,6294	0,2813	0,8927	3,5846	0,2940	0,9670	28,7356	4,5645	0,9864
Monoglicerídeo 0,3869 % (m/m) 30 °C	0,1792	0,4012	0,1838	0,9245	2.6160	0.2019	0,8630	28,5000	0,2981	0,5661
Diglicerídeo 0,0320 % (m/m) 30 °C	0,2176	3,0989	0,2153	0,7190	75.3356	0,2172	0,9485	303,0300	4,3870	0,9652

Os valores teóricos obtidos tanto pelo modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, q_e (calc), apresentaram uma boa concordância com os valores de q_e experimental. Apesar disso, em termos do coeficiente de correlação, o modelo de pseudo-primeira-ordem apresentou uma melhor concordância aos dados experimentais do monoglicerol ($R^2 = 0,9245$), enquanto que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste com os dados experimentais cinéticos do glicerol ($R^2 = 0,9670$) e diglicerídeos ($R^2 = 0,9485$).

O modelo proposto por Elovich considera um aumento exponencial da taxa de adsorção com o tempo. Apesar de ser usualmente utilizado para determinar a cinética de quimiossorção de gases em sólidos heterogêneos, este modelo ajustou-se adequadamente aos dados experimentais cinéticos de adsorção do glicerol e diglicerídeo, apresentando coeficiente de correlação de 0,9864 e 0,9652, respectivamente.

A Figura 21 apresenta o ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais da cinética de adsorção do glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos enquanto os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 9.

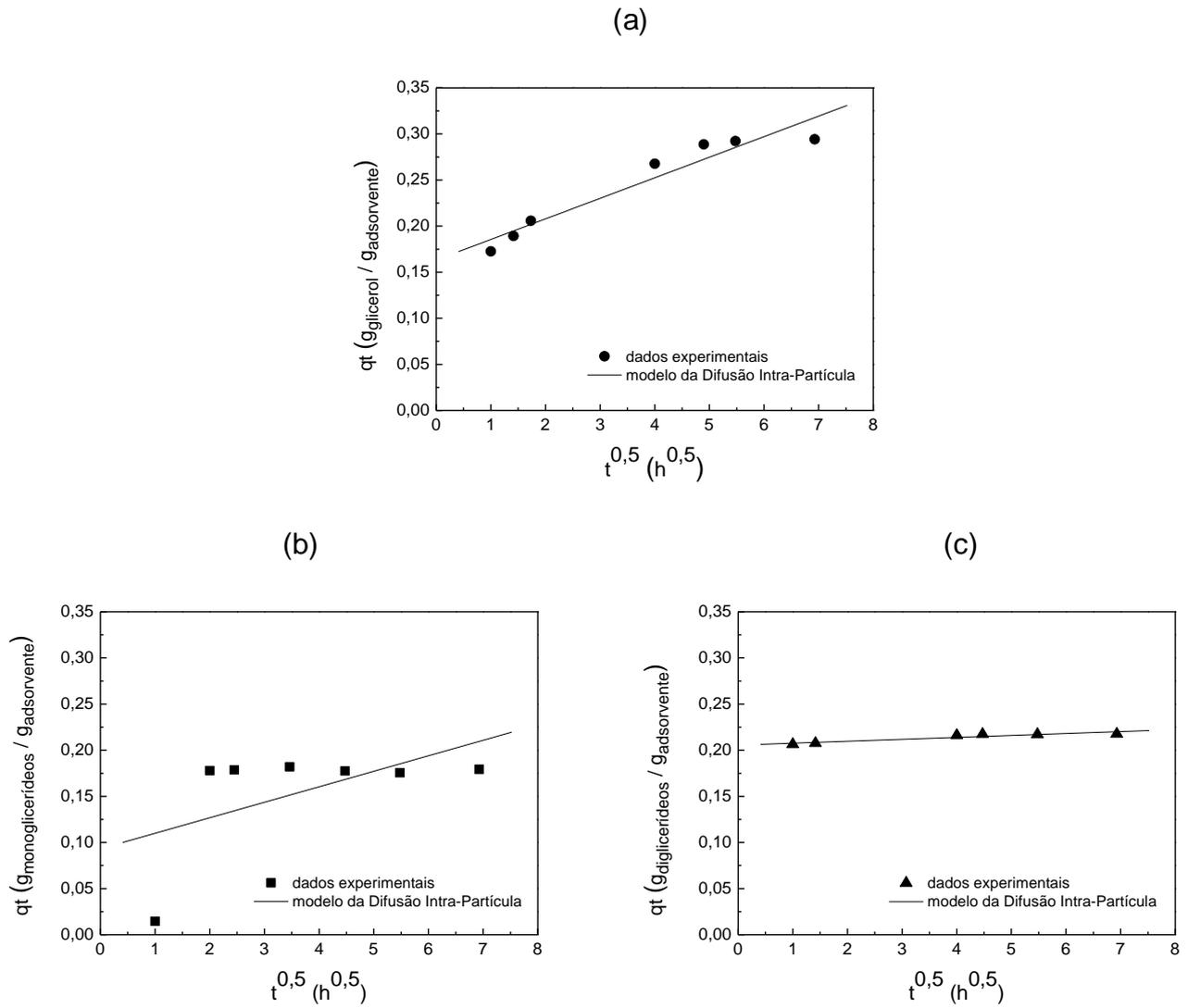


FIGURA 21 – MODELAGEM DA DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA. (a) GLICEROL, (b) MONOGLICERÍDEOS E (c) DIGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM.

TABELA 9 – PARÂMETROS DO MODELO DA DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA.

CONDIÇÃO	MODELO DA DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA		
	K_{dif} ($g_{soluto} g_{CAM}^{-1} h^{0,5}$)	C ($g_{soluto} g_{CAM}^{-1}$)	R^2
Glicerol 0,4354 % (m/m) 30 °C	0,0223	0,1632	0,9605
Monoglicerídeo 0,3869 % (m/m) 30 °C	0,0168	0,0931	0,5643
Diglicerídeo 0,0320 % (m/m) 30 °C	0,0021	0,2055	0,9280

A Figura 21 e Tabela 9 demonstram a aplicabilidade do modelo da Difusão Intra-Partícula para os dados cinéticos do glicerol ($R^2 = 0,9605$) e diglicerídeos ($R^2 = 0,9280$), indicando que a etapa de difusão intra-partícula está envolvida no processo de adsorção. Não é possível afirmar que esta seria a única etapa controladora do processo de adsorção, de acordo com Khaled *et al.* (2009).

Em relação aos monoglicerídeos, o baixo valor do coeficiente de correlação obtido para a equação proposta ($R^2 = 0,5643$) não permite afirmar que a etapa de difusão intra-partícula está envolvida no processo de adsorção.

A taxa de difusão intra-partícula calculada pela Figura 20 foi de 0,0223 ($g_{soluto} g_{CAM}^{-1} h^{0,5}$) para o glicerol, e de 0,0021 ($g_{soluto} g_{CAM}^{-1} h^{0,5}$) para o diglicerídeo.

5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.6.1 Isotermas de adsorção do glicerol

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam a relação entre a quantidade adsorvida de glicerol por unidade de massa do CAM (q_e) e a quantidade de glicerol em equilíbrio presente na solução (C_e) nas temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, respectivamente.

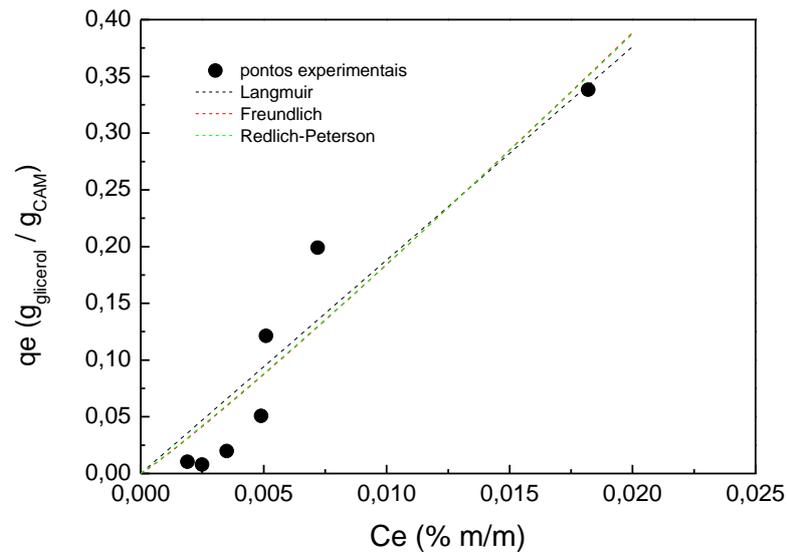


FIGURA 22 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 20 °C.

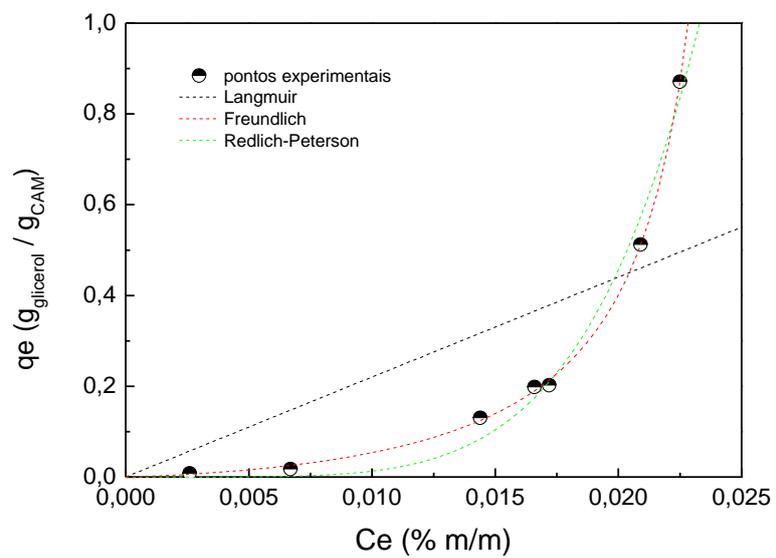


FIGURA 23 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 30 °C.

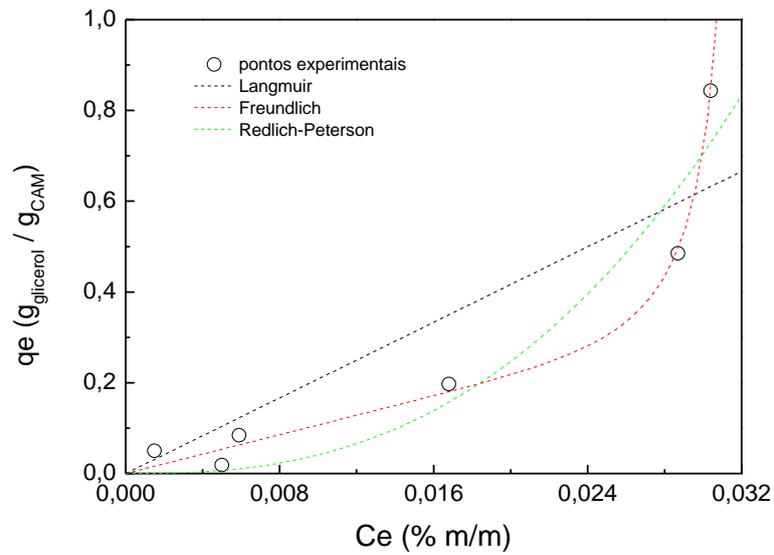


FIGURA 24 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO GLICEROL A 40 °C.

O formato obtido das isotermas indica uma adsorção desfavorável, ou seja, a baixas concentrações a quantidade de glicerol adsorvido é muito pequena.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidos por uma regressão não linear utilizando o software Statística® 7.0, como mostra a Tabela 10.

TABELA 10 – CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA O GLICEROL.

T (°C)	ISOTERMA DE LANGMUIR				ISOTERMA DE FREUNDLICH			ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON			
	K_L ($\frac{g_{solução}}{g_{adsorvente}}^{-1}$)	q_{max} ($\frac{g_{glicerol}}{g_{adsorvente}}^{-1}$)	R_L	R^2	K_F ($\frac{g_{solução}}{g_{glicerol}}^{-1}$)	n	R^2	A	B	g	R^2
20	0,00375	503,08	0,9989	0,9406	8900,82	0,9288	0,9521	0,0492	-0,9982	0,000183	0,9519
30	0,0053	4170,04	0,9995	0,7468	8091,52	0,1943	0,9932	0,4687	-1,1428	0,0971	0,9997
40	0,0032	6480,2	0,9997	0,9107	7019,13	0,3864	0,9581	0,6469	-1,7010	0,8022	0,9169

Comparando o coeficiente de correlação das isotermas de Freundlich e Langmuir, observa-se que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio do glicerol ($R^2 > 0,95$), na faixa de concentração avaliada neste trabalho. O modelo de Freundlich assume uma superfície heterogênea do adsorvente, o que era esperado para o carvão ativado uma vez que este é de origem vegetal, o que torna sua estrutura não uniforme. O parâmetro n , da isoterma de Freundlich, para todas as temperaturas foi menor do que 1, indicando uma adsorção desfavorável, confirmando o formato obtido pelas isotermas.

A isoterma de Redlich-Peterson apresentou um bom ajuste aos dados de equilíbrio do glicerol, em especial nas temperaturas de 20 °C e 30 °C ($R^2 > 0,95$). O valor de g obtido é de 0,000183 e 0,0971 nas temperaturas de 20 °C e 30 °C. Os valores obtidos tendem a zero indicando a predominância da isoterma de Freundlich neste modelo. No caso da temperatura de 40 °C, o valor obtido para g foi de 0,8, indicando a predominância da isoterma de Langmuir no modelo, uma vez que n tende a 1.

5.6.2 Isotermas de adsorção dos monoglicerídeos

As Figuras 25 e 26 apresentam a relação entre a quantidade adsorvida dos monoglicerídeos por unidade de massa do CAM (q_e) e a quantidade de monoglicerídeo em equilíbrio presente na solução (C_e) nas temperaturas de 20 °C e 40 °C, respectivamente.

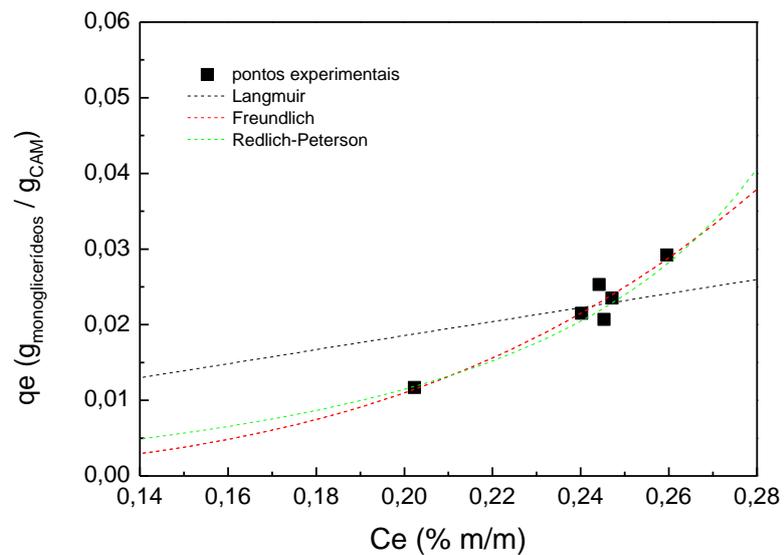


FIGURA 25 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS A 20 °C.

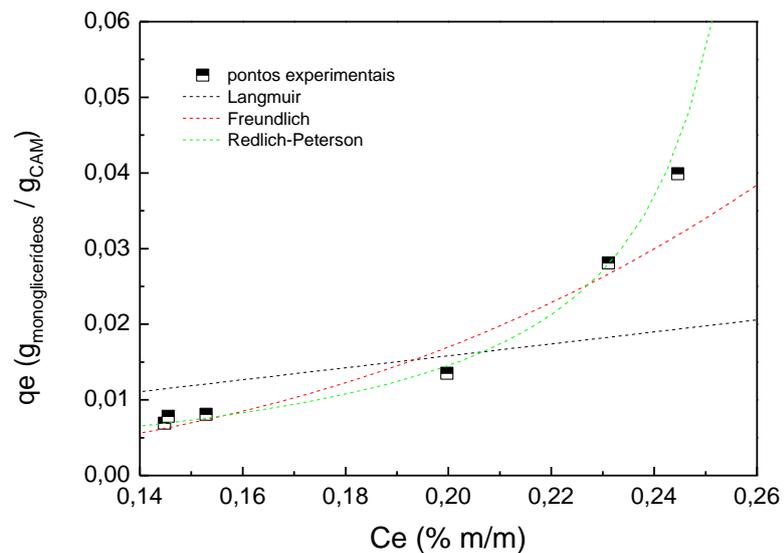


FIGURA 26 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS A 40 °C.

Como verificado para o glicerol, o formato das isotermas dos monoglicéridos também indicou uma adsorção desfavorável.

Aparentemente a não houve influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção do glicerol pelo CAM, para a faixa de concentração avaliada. Para uma mesma concentração inicial de monoglicerídeos o valor de q_e foi de aproximadamente 0,01 g de monoglicerídeos adsorvido por grama de CAM.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidos por uma regressão não linear utilizando o software Statística[®] 7.0, conforme apresenta a Tabela 11.

TABELA 11 – CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON PARA OS MONOGLICERÍDEOS.

T (°C)	ISOTERMA DE LANGMUIR				ISOTERMA DE FREUNDLICH			ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON			
	K_L ($\frac{g_{solução}}{g_{adsorvente}}$) ⁻¹	q_{max} ($\frac{g_{glicerol}}{g_{adsorvente}}$) ⁻¹	R_L	R^2	K_F ($\frac{g_{solução}}{g_{glicerol}}$) ⁻¹	n	R^2	A	B	g	R^2
20	0,000669	138,659	0,9999	0,6997	4,1039	0,2717	0,9619	0,0390	-10,013	0,0012	0,9621
40	0,000420	242,915	0,9999	0,7097	7,7106	0,2642	0,9790	0,0358	-13,946	0,0044	0,9984

As isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson foram as que melhor se ajustaram aos dados experimentais de equilíbrio dos monoglicérides, apresentando $R^2 > 0,96$. O parâmetro n , da isoterma de Freundlich, foi menor do que 1 indicando uma adsorção desfavorável, confirmando o formato obtido pelas isotermas. O valor de g , da isoterma de Redlich-Peterson, tendeu a zero indicando a predominância da isoterma de Freundlich neste modelo.

5.7 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

5.7.1 Termodinâmica de adsorção do glicerol

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do glicerol utilizando CAM estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO CAM.

PARÂMETRO TERMODINÂMICO	TEMPERATURA (K)		
	293,15	303,15	313,15
K_a	5,61	11,35	17,13
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	-4203,27	-6122,12	-7396,01
ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)		42,70	
ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		160,34	

A variação da energia livre de Gibbs para todas as temperaturas foi negativa e variou com o aumento na temperatura. Os valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável.

Menores valores de ΔG^0 implicam em uma maior força motriz para o processo de adsorção. Com o aumento da temperatura, o valor de ΔG^0 diminui, conseqüentemente ocorre um aumento na força motriz que resulta em uma maior capacidade de adsorção a temperaturas maiores, como foi observado por Agrawal (2006).

O efeito do aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura foi mais pronunciado em concentrações maiores de glicerol inicial. Esse comportamento é observado devido a natureza desfavorável da isoterma. O valor de ΔH° ($42,70 \text{ KJ mol}^{-1}$) foi positivo, indicando que o processo de adsorção é endotérmico. Em um processo endotérmico a adsorção do componente em estudo aumenta com a temperatura de acordo com Rajorya *et al.* (2007).

O valor positivo de ΔS° ($160,34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indica a afinidade do adsorvente pelo glicerol.

5.7.2 Termodinâmica de adsorção dos monoglicerídeos

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção dos monoglicerídeos utilizando CAM estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DOS MONOGLICERÍDEOS UTILIZANDO CAM

PARÂMETRO TERMODINÂMICO	TEMPERATURA (K)	
	293,15	313,15
K_a	0,0374	0,0395
ΔG° (kJ mol^{-1})	-8,0107	-8,4133

Também para este caso, valores negativos de ΔG° para as temperaturas de 20°C e 40°C indicam que o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável.

A variação da energia livre de Gibbs para todas as temperaturas foi negativa e não variou com o aumento na temperatura, comprovando que a temperatura não influenciou o processo de adsorção dos monoglicerídeos utilizando CAM. Logo, não foi possível avaliar os parâmetros ΔH° e ΔS° .

6 CONCLUSÃO

Os dados experimentais obtidos indicaram que o processo de adsorção é fortemente dependente do pH do adsorvente em solução aquosa, uma vez que a capacidade de adsorção do glicerol aumentou consideravelmente ao utilizar um carvão ativado com características ácidas em meio aquoso.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais do monoglicerol, enquanto que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais cinéticos do glicerol e diglicerídeos. O modelo cinético proposto por Elovich ajustou-se adequadamente aos dados experimentais cinéticos de adsorção do glicerol e diglicerídeo. Para a cinética do glicerol e monoglicerídeos é possível afirmar que a etapa de difusão intra-partícula está envolvida no processo de adsorção, apesar de não ser possível afirmar que esta seria a única etapa controladora do processo de adsorção.

Os dados experimentais de equilíbrio da adsorção do glicerol e monoglicerídeos indicaram uma isoterma desfavorável. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que ele é adequado para trabalhar em faixas de concentração.

O estudo termodinâmico do glicerol indicou que o processo é favorecido pelo aumento da temperatura e é endotérmico.

Os dados de equilíbrio dos monoglicerídeos indicaram que o processo não sofreu influência significativa da temperatura.

Não foi possível avaliar os dados de equilíbrio dos diglicerídeos, uma vez que não foi possível realizar a quantificação do mesmo, pois a concentração remanescente deste contaminante no biodiesel, após o processo de adsorção, encontrava-se abaixo do limite de detecção.

O emprego da adsorção na purificação do biodiesel apresentou-se como uma operação promissora, alcançando os limites de glicerina exigidos pela legislação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os futuros trabalhos, a serem desenvolvidos na área de processos de adsorção, recomenda-se:

- Avaliar o efeito do pH do biodiesel sobre o processo de adsorção;
- Utilizar adsorventes provenientes de rejeitos agroindustriais;
- Realizar estudo em coluna do processo de adsorção do glicerol utilizando o carvão ativado modificado quimicamente;
- Utilizar outros métodos de modificação, física ou química com outro agente, para o carvão ativado.

REFERÊNCIAS

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

AIROLDI C., FARIAS R. F. **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais: Revisão.** Química Nova, v. 23, n. 4, 2000.

AGRAWAL A., SAHU K. K. **Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue.** Journal of Hazardous Material, v. B137, p. 915 - 924, 2006.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp. Acesso em 21/11/2009.

ASTM D 3838. **Standart Test Method for pH of Activated Carbon.** Disponível em <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>. Acesso em 24/03/2009.

BOOCOCK D. G. B., KONAR S. K., MAO V, LEE C., BULIGAN S. **Fast formation of high purity methyl esters from vegetable oils.** Journal of the American Oil Chemist' s Society , v.75, p. 1167 - 1172, 1988.

BRASIL, Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** Brasília: Diário Oficial da União.

BRASIL, Resolução ANP nº. 07, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados e todo território nacional. Revoga a Resolução ANP nº. 42, de 24/11/2004. Brasília: Diário Oficial da União.

BURKERT C. A. V. **SEPARAÇÃO DE GLUCOSE, FRUCTOSE, OLIGOSSACARÍDEOS E DEXTRANAS UTILIZANDO ZEÓLITAS.** Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CARMONA M., VALVERDE J. L., PÉREZ A., WARCHOL J., RODRIGUEZ J. F. R. **Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion Exchange: sodium removal Part I.** Journal of Chemical Technology Biotechnology, v. 84, p. 738 - 744, 2009a.

CARMONA M., LECH A., LUCAS A., PÉREZ A., RODRIGUEZ J. F. R. **Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion Exchange: sodium and chloride removal Part II.** Journal of Chemical Technology Biotechnology, v. 84, p. 738 - 744, 2009b.

CASTILLA C. M. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.** Science Direct, v. 42, p. 83 - 94, 2004.

CENTI G., GOTTI M., PERATHONER S., PINNA F. **Rinse water purification using solid regenerable catalytic adsorbents.** Catalysis Today, v. 55, p. 51 - 60, 2000.

CIOLA R. **Fundamentos da Catálise**, Ed. 1, Editora Moderna, São Paulo, 1981.

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

CRINI G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1061 - 1085, 2006.

DABROWSKI A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 - 224, 2001.

DOĞAN M., ALKAN M., TÜRKYILMAZ A., ÖZDEMİR Y. **Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption onto perlite.** Journal of Hazardous Materials, v. B109, p. 141 - 148, 2004.

DORADO M. P., ARNAL J. M., GOMEZ J., GIL, A., LOPEZ F. J. **The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance.** American Society of Agricultural Engineers, v.45, n. 3, p.519 - 523, 2002.

ENCIMAR J. M., GONZALEZ J. F., SABIO E., RAMIRO M. J. **Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus L. oil.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.38, p.2927 - 2931, 1999.

ENCIMAR J. M., GONZÁLES J. F., RODRIGUEZ J. J., TEJEDOR A. **Biodiesel fuels from vegetables oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. oils with etanol.** Energy Fuels, v.19, p. 443 - 450, 2002.

FACCINI C. S. **USO DE ADSORVENTES NA PURIFICAÇÃO DE BODIESEL DE ÓLEO DE SOJA.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

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

FREDDMAN B., BUTTERFIELDS R. O., PRYDE E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** Journal of the American Oil Chemist' s Society, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

GATES B. C. **Catalytic Chemistry.** Jonh Wiley & Sons. Nova York: 1992.

GEANKOPLIS C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitárias.** Compañia editorial continental, S.A. de C.V.Tercera edición. México, p. 773, 1999.

GERIS R., SANTOS, N. A. C., AMARAL B. A., MAIA I. S., CASTRO V. D., CARVALHO J. R. M. **Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369 - 1373, 2007.

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

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

HO Y. S. e MCKAY G. **Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat.** Chemical Engineering Journal, v. 70, p.115 - 124, 1998.

HO Y. S., MACKAY G., YEUNG L. L. **Selective adsorbentes from ordered mesoporous sílica.** Langmuir, v. 19, p. 3019 - 3024, 2003

JANSEN R., BEKKUM H. **Amination and ammoxidation of activated carbons.** Carbon, v. 32, 1994.

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

Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. **Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies.** Journal of Hazardous Material, v. 165 p. 100 - 110, 2009.

KNAEBEL K. S. **For your next separation.** Chemical Engineering Progress, p. 92-102, 1995.

KNOTHE G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059 - 1070, 2005.

KNOTHE G. *et al.* **The Biodiesel Handbook.** Tradução: Luiz Pereira Ramos. 1 ed. São Paulo/SP: Editora Edgard Blücher Ltda., 2006.

LIU G., MA J., LI X., QIN Q. **Adsorption of bisphenol a from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments.** Journal of Hazardous Materials, v. 164, p. 1275 - 1280, 2009.

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

LOUZEIRO H. C., SILVA F. C., MOUZINHO A. M. C., NASCIMENTO A. A., SOUZA A. G., CONCEIÇÃO M. M. **Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília - DF. Artigos Técnicos-científicos, v. 1. p. 286 - 290, 2006

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

MACCABE W. L., SMITH J. C., HARRIOTT P. **Unit operations of chemical engineering.** 5ª ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MALIK P. K. **Dye Removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics.** Journal of Hazardous Materials. v. 113, p. 81 - 88, 2004.

MOHAN D., PITTMAN C. U., STEELE, P. H. **Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin – a biosorbent.** Journal of Colloid and Interface Science, p. 297 - 489, 2006.

MONYEM A., VAN GERPEN J. H. **The Effect of biodiesel oxidation on engine performance and emission.** Biomass and Bioenergy, v. 20, p. 317 - 325, 2001.

NAKAYAMA M., TSUTO K. **Method of producing fatty acid alkyl ester for diesel fuel oil.** European Patent EP 1477549, 2004.

NASCIMENTO M. G., COSTA NETO P. R., MAZZUCO L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lípases para obtenção de biocombustível.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. 19, p. 28 – 31, 2001.

ÖZGÜL-YÜCEL S., TÜRKAY S. **Purification of FAME by Rice hull ash adsorption.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.80, n.4, p. 373 - 376, 2003.

PAKULA M., WALCZYK M., BINIAK S., S'WIATKOWSKI A. **Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons.** Chemosphere, v. 69, p. 209 - 219, 2007.

PARENTE E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** p. 66, 2003.

PERATHONER S., CENTI G. **Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams.** Topics in Catalysis, v. 33, n. 1-4, p. 207 - 224, 2005.

PEREIRA M. F. R., ORFAO J. J. M., FIGUEIREDO J. L. **Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales.** Capítulo 5, Editora Ciência y Tecnología para el Desarrollo. p. 79, 2004.

PRADHAN B. K., SANDLE N. K. **Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons.** Carbon, v. 37, p. 1323-1332, 1999.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219 - 226, 2007.

RANJANA D., TALAT M., HASANA S. H. **Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'.** Journal of Hazardous Materials, v. 166, p. 1050 - 1059, 2009.

REED B. E., MATSUMOTO M. R. **Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions.** Separation Science and Technology, v. 28, n. 13 e 14, p. 2179 - 2195, 1993.

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

SDRULA N. **A study using classical or membrane separation in the biodiesel process.** Desalination, v. 250, p. 1070 - 1072, 2010.

SCHUCHARDT U. F., SERCHELI R., VARGAS M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 9, n. 1, p. 199 - 210, 1998.

SHAY E. G. **Diesel fuel from vegetable-oils – status and opportunities.** Biomass Bioenergy, v. 4, p. 227 - 242, 1993.

SKOOG D. A., HOLLER F.J., NIEMAN, T. A. **Principios de análise instrumental.** 5ª Ed. Madrid: McGraw-Hill, 2001.

SUZUKI M. **Adsorption Engineering.** Kodansha Ltda.: Japan, 1990.

TENG S., WANG S., LIU X., GONG W., SUN X., CUI J., GAO B. **Interaction between congo red and copper in a binary adsorption system: Spectroscopic and kinetic studies.** Colloids and Surfaces A, v. 340, p. 86 - 92. 2009.

TERZYK A. P. **The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, part II.** Colloids and Surfaces A, v. 177, p. 23 - 45, 2001..

YORI J. C., D'IPPOLITO S. A., BENITEZ V. M., PIECK C. L., VERA, C. R. **Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds.** Energy Fuels, v.21, n.1, p. 347 - 353, 2007.

YOUSSEF A. M., EI-NABARAWT T., SAMRA S. E. **Sorption properties of chemically – activated carbons. Sorption of cadmium (II) ions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 235, p. 153 - 163, 2004

APÊNDICE

Espectro de Raios-X do CA e CAM

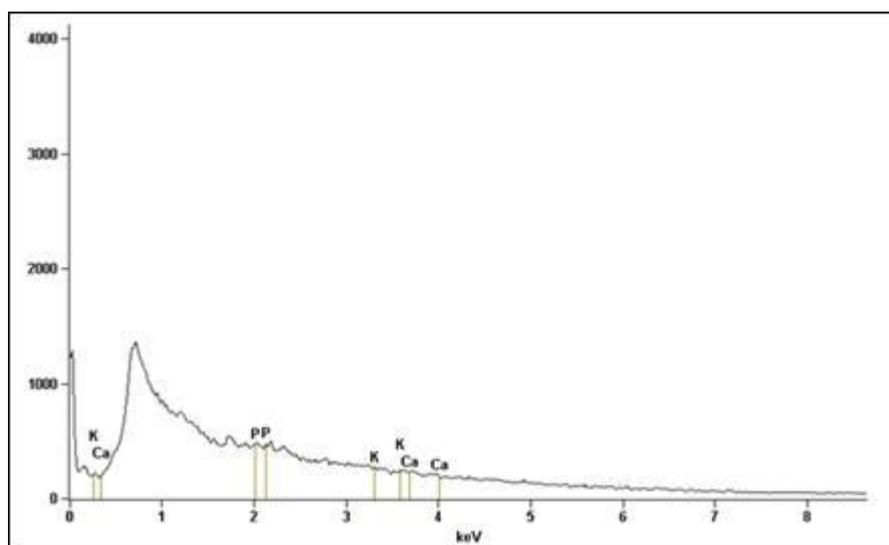


FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPECTRO DE RAIOS-X DO CA.

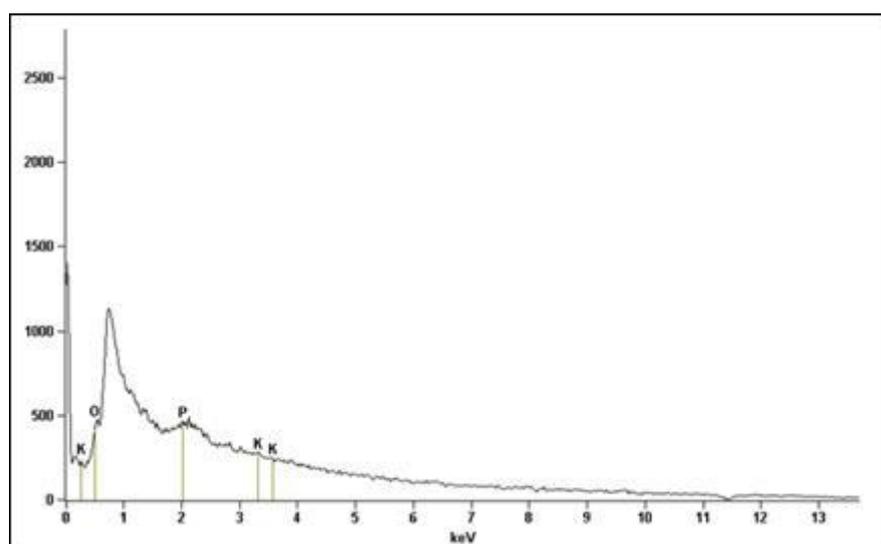


FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ESPECTRO DE RAIOS-X DO CAM.

ANEXOS

ANEXO I – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100 (Brasil, 2008).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160

Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO II – PRODUÇÃO DO BIODIESEL (GERIS *et al.*, 2007)

Preparo da solução de metóxido de potássio

Agitar 7,5 g de hidróxido de potássio (KOH) com 175 mL de metanol à 45°C até dissolução completa do KOH.

Obtenção do biodiesel

Adicionar 500 mL de óleo de soja em um balão de vidro acoplado em um evaporador rotativo. Manter o óleo a temperatura de 45 °C. Adicionar a solução de metóxido de potássio preparada previamente. Manter sob agitação por 15 minutos. Em seguida, transferir a mistura reacional para um funil de separação. Após a completa separação entre as fases (1 hora) retirar o biodiesel e proceder à purificação. Realizar a primeira lavagem com 250 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 0,5% (v/v); após 1 hora realizar a segunda lavagem com 250 mL de solução saturada de hidróxido de sódio (NaCl) e, após mais 1 hora realizar a terceira lavagem com 250 mL de água destilada. Para a remoção de traços de umidade filtrar o biodiesel filtrar com sulfato de sódio anidro, em uma bomba a vácuo.

ANEXO III – METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DO GLICEROL, MONOGLICERÍDEOS E DIGLICERÍDEOS (EN 14105, 2003).

Análise das amostras de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos

Pesar $100 \pm 0,1$ mg da amostra a ser analisada. Adicionar 80 μ L da solução do padrão interno 1,2,4-butanotriol (1 mg/mL), 100 μ L da solução estoque do padrão interno 1,2,3-tricaprin (8 mg/mL) e 100 μ L da solução estoque de padrão interno MSTFA. Agitar suavemente a solução e deixar em repouso por 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida adicionar 8 mL de n-heptano e agitar vigorosamente. As amostras são injetadas no cromatógrafo em duplicata.

Condições operacionais do cromatógrafo

- Injetor com temperatura de 70°C por 1 min., com rampa de temperatura de 20°C/min. até atingir 380°C, permanecendo com esta temperatura por 27,31 min.;
- Volume injetado de 1 μ L;
- Temperatura da coluna inicial de 50°C, permanecendo por 1 min, com rampa de aquecimento de 15°C/min. até atingir 180°C, seguindo para outra rampa de aquecimento de 7°C/min. até alcançar 230°C e finalmente caminhando para a última rampa de aquecimento de 10°C/min até atingir 370°C, onde permanece por 13 minutos;
- Velocidade linear de 50 cm/s;
- Pressão na coluna de 83,5 kPa;
- Tempo total de análise: aproximadamente 44 min.