

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**USO DE ADSORVENTES NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL
DE ÓLEO DE SOJA**

CANDICE SCHMITT FACCINI

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Maio de 2008.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CANDICE SCHMITT FACCINI

**USO DE ADSORVENTES NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL
DE ÓLEO DE SOJA**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
mestre em Química

Porto Alegre, Maio de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2006 e março de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Jeane Estela de Lima Dullius

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva

Profa. Dra. Maria Inês Soares Melecchi

Prof^a. Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Candice Schmitt Faccini

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Terminado mais uma etapa de minha qualificação profissional tenho que agradecer a muitas pessoas, que de uma forma ou de outra colaboraram para o sucesso desse trabalho.

Inicialmente agradeço aos meus familiares, principalmente meus pais, Diogenes e Margot Faccini por todo o amor, carinho, compreensão, e apoio prestados. A minha avó Terezinha pelo carinho, pela fé compartilhada e pelas orações e pensamentos positivos oferecidos. Ao querido Fabrício pelo carinho, cuidado, companheirismo e compreensão.

A professora Dra. Elina Bastos Caramão, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pela credibilidade em meu potencial, pelas orientações e ensinamentos e também pela forma carinhosa de como conduziu tudo isso.

Aos integrantes do “grupo biodiesel”: Michele e Silvana pela troca de informações e principalmente pela amizade; Dra. Laíza Krauze e Dra. Maria Regina pelo suporte, informações e conhecimentos.

À colega e amiga Márcia Manique pelo carinho, dedicação e oportunidade de transformar parte deste estudo em seu trabalho de conclusão de curso.

A Dra. Márcia Messias e ao Mestrando Alexandre de Jesus pela atenção e disponibilidade em realizar análises em seu laboratório.

Aos amigos Luiza Placidina Luz, Charles dal Castel e Taise Caramão pelo carinho e pelos agradáveis momentos de alegria e descontração.

A Dra. Márcia Brasil por sua competência em exercer seu trabalho dentro do laboratório e por sua amizade e preocupação.

A todos os colegas do laboratório E-202, CA-101 e CA-102 por toda e qualquer ajuda que tenham prestado, além do coleguismo e momentos de confraternizações.

Aos Doutores Lisiane Freitas e Rogério Petersen pela amizade e conhecimento que foram muito importantes para o esclarecimento de dúvidas no decorrer do trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e seus funcionários.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

	pág.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO	i
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos deste trabalho	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Definição de biodiesel	5
2.2 Histórico	5
2.3 Aspectos ambiental, econômico e social	6
2.4 O óleo de soja no cenário do biodiesel	8
2.5 Transesterificação alcalina	10
2.5.1 Possíveis contaminantes no biodiesel	13
2.6 Purificação de biodiesel	16
2.6.1 Purificação Via Úmida	16
2.6.2 Purificação Via Seca	17
2.7 Especificação do biodiesel	18
3 PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 Materiais	21
3.2 Síntese de biodiesel de óleo de soja	21
3.2.1 Purificação do biodiesel de óleo de soja	23
3.3 Caracterização do biodiesel e do óleo de soja	27
3.3.1 Determinação da composição química do óleo de soja e do biodiesel	27
3.3.2 Determinação do índice de acidez	28
3.3.3 Determinação do índice de iodo	28

3.3.4	Determinação de sabão e catalisador	29
3.3.5	Determinação do teor de potássio	30
3.3.6	Determinação de metanol	30
3.3.7	Determinação de água	31
3.3.8	Determinação quantitativa dos ésteres	31
3.3.9	Determinação de glicerina livre e ligada (mono-, di-, tri- acilgliceróis)	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Caracterização cromatográfica inicial da matéria-prima e do biodiesel produzido	35
4.2	Avaliação dos demais parâmetros de caracterização do biodiesel de soja	36
4.3	Comparação dos métodos de purificação em batelada com o leito fixo	43
4.4	Avaliação da capacidade de saturação do adsorvente Magnesol [®] para sua reutilização	47
5	CONCLUSÕES	51
6	ATIVIDADES SUGERIDAS PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO	54
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
8	ANEXOS	61

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tab. I: Fórmula química de ácidos graxos e a composição do óleo de soja	10
Tab. II: Principais impurezas do biodiesel e falhas causadas nos motores ciclo diesel	15
Tab. III: Especificações do biodiesel segundo a Resolução 042/2004 ANP.	19
Tab. IV: Avaliação preliminar para a análise das amostras de biodiesel não purificado e purificado com diferentes procedimentos	37
Tab. V: Comparação entre o biodiesel não purificado, purificado com lavagem ácida, purificado com 1% de Magnesol [®] e purificado com 2% de Sílica	40
Tab. VI: Análise da amostra de Magnesol contaminada durante a purificação do biodiesel por via seca	43
Tab VII: Comparação do método de purificação de biodiesel de soja aplicando 1% de Magnesol [®] em batelada e em leito fixo	44
Tab VIII: Resultados referentes à avaliação da capacidade de saturação do adsorvente Magnesol [®] para sua reutilização na purificação de biodiesel	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.	
Fig. 1	Estrutura de uma típica molécula de triacilglicerol	9
Fig. 2	Etapas da reação de transesterificação	11
Fig. 3	Mecanismo da reação de transesterificação de triacilgliceróis (óleos vegetais) com metanol em meio alcalino para a produção de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (Biodiesel)	12
Fig. 4	Mecanismo da reação de saponificação de triacilgliceróis	13
Fig. 5	Sistema de transesterificação usado: reator, banho termostático/ circulador de água e agitador mecânico	22
Fig. 6	Coluna de adsorção para a purificação do biodiesel usando Magnesol [®] em leito fixo	25
Fig. 7	Sistema de purificação em leito fixo utilizado	25
Fig. 8	Organograma geral do processo de obtenção e purificação do biodiesel de soja	26
Fig. 9	Cromatograma do íon total da amostra de óleo de soja derivatizado (a) e do biodiesel produzido (b)	35
Fig. 10	Índice de acidez e teor de potássio para amostras não purificada e purificada com diferentes tratamentos	41
Fig. 11	Teor de sabão para as amostras não purificada e purificada com diferentes tratamentos	41
Fig. 12	Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) em amostras não purificada e purificada com diferentes tratamentos	42
Fig. 13	Comparação gráfica do teor de metanol presente em amostra de biodiesel NP (não purificado), evaporado a 90 °C e purificado em leito fixo após evaporação	45
Fig. 14	Índice de acidez, teor de água e teor de metanol para purificação de amostras de biodiesel em batelada e em leito fixo	45
Fig. 15	Teor de sabão e potássio para amostras de biodiesel purificadas em batelada e em leito fixo	46
Fig. 16	Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) de amostras purificadas em batelada e em leito fixo	47
Fig. 17	Índice de acidez, teor de sabão e potássio obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol [®]	48
Fig. 18	Teor de metanol e teor de água, obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol [®]	49
Fig. 19	Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol [®]	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	Sociedade Americana de Oleoquímica (<i>do inglês "American Oil Chemist's Society"</i>)
ASTM	Associação de Métodos e Técnicas Padrões (<i>do inglês "Association of Standard Techniques and Methods"</i>)
B100	100% de Biodiesel
B2	2% de Biodiesel misturado ao diesel de petróleo
B5	5% de Biodiesel misturado ao diesel de petróleo
CPAs	Compostos Poli Aromáticos
DG	Diacilgliceróis
DIN	Normas da Indústria Alemã (<i>do inglês "Deustcher Industrie Normen"</i>)
EN	Norma Européia (<i>do inglês "European Norm"</i>)
FAME	Éster Metílico de Ácido Graxo (<i>do inglês "Fatty Acid Methyl Ester"</i>)
GC	Cromatografia em Fase Gasosa (<i>do inglês "Gas Chromatography"</i>)
GC/FID	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (<i>do inglês "Gas Chromatography with Flame Ionization Detector"</i>)
GC/MS	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (<i>do inglês "Gas Chromatography - Mass Spectrometry"</i>)
GL	Glicerina Livre
GT	Glicerina Total
HC	Hidrocarbonetos
LD	Limite de Detecção
m/m	Razão massa/massa
MG	Monoacilgliceróis
MP	Material Particulado
MSDS	Fichas de segurança (<i>do inglês "Mterial Safety data Sheets"</i>)
n	Número de repetições
NP	Não Purificado
nd	Não detectável
ppm	Parte por milhão
RPM	Rotação por minuto
SCAN	Varredura de espectro de massas

Split	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
TG	Triacilgliceróis

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o processo de purificação do biodiesel obtido através da transesterificação de óleo de soja com metanol na presença de KOH como catalisador. Após a etapa de decantação da glicerina o biodiesel foi aquecido a 90 °C durante 10 minutos para evaporação do metanol residual, e então passou por dois diferentes métodos de purificação: via úmida (lavagem com água) e via seca (adsorção em sólidos). A purificação por via úmida foi realizada com lavagem ácida (H₃PO₄) seguida de lavagem tripla com água destilada (5%, 10% e 10% m/m), e a purificação por via seca, foi em batelada, através do uso de adsorventes (nas concentrações de 1% e 2% m/m) no biodiesel previamente aquecido a 75 °C sob agitação e também em leito fixo (coluna de vidro). Foram utilizados Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e Sílica. As amostras de biodiesel purificado foram obtidas em triplicata e após comparação inicial, foram obtidas quintuplicata de amostra purificada nas duas condições que apresentaram melhor performance (com 1% de Magnesol[®] e 2% de Sílica). As amostras do biodiesel não purificado e purificado foram analisadas por cromatografia em fase gasosa (ésteres, metanol, mono-, di- e tri- acilgliceróis), índice de acidez, teor de potássio, sabões e água. Como resultados, foi possível observar que a purificação por via seca, em batelada, com aplicação de 1% de Magnesol[®] e 2% de Sílica, foi eficiente para eliminação de impurezas, gerando um biodiesel especificado segundo as normas brasileiras. Da mesma forma, a utilização de 1% de Magnesol[®] em leito fixo também se mostrou eficiente. Além disso, a análise realizada com o Magnesol[®] utilizado após a purificação do biodiesel indicou que seu uso como corretivo de solo agriculturável é uma alternativa potencial para agregar valor ao biodiesel produzido.

ABSTRACT

In this work it was studied the biodiesel purification process starting from a biodiesel produced from soybean oil by alkali transesterification with methanol. After the separation of the glycerin, biodiesel was heated to 90 °C for 10 minutes to residual methanol evaporation, and then was submitted to two different purification processes: water washing and dry washing. The water washing was done by acid washing (with H₃PO₄) followed by a triple washing with distilled water (5%, 10% e 10% in weight) and the dry washing was made by adsorption on solid adsorbents (1% e 2% in weight) in biodiesel previously heated to 75 °C stirring and also in fixed bed (column of glass). The solids were added to the biodiesel in bath and after this step, the better adsorber was also applied in a fixed bed. Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] and Silica were used. The samples of purified biodiesel were obtained in triplicate and, after the initial comparison, the two better conditions (1% of Magnesol[®] and 2% of Silica) were repeated in a quintuplicate experiment. The purified and unpurified biodiesel were analyzed by gas chromatography (ester, methanol, mono-, di- and tri-acyl glycerol), acid index, potassium and soaps. The results showed that the dry washing by applying 1% of Magnesol[®] and 2% of Silica allowed an efficient reduction in the impurities, providing a biodiesel in the specification conditions according the Brazilian rules. In the same way, the utilization of 1% of Magnesol[®] in a fixed bed also provides a specified biodiesel. Beside this, the analysis of the residual Magnesol[®] after its use in the purification of biodiesel, showed that it can be used as soil corrective, aggregating value to this material.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da indústria de produção de biodiesel no país vem favorecendo o crescimento das pesquisas para a obtenção de biodiesel de qualidade aceitável pela legislação, visando uma maior economia e um menor impacto ambiental. Dentre os parâmetros mais significativos na qualidade do biodiesel, destacam-se o teor de glicerina livre, catalisador residual, metanol residual, ácidos graxos livres, mono, di e triacilgliceróis e água, que podem estar presentes no biodiesel devido a processo de separação ineficiente ou reação incompleta. O limite máximo de concentração permitido desses componentes é especificado nos padrões nacionais pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e a não concordância com esses limites pode resultar em uma série de problemas operacionais como depósitos no motor, entupimento de filtro, deterioração do tanque combustível e aumento de emissões perigosas.

Biodiesel é um combustível composto de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais. Pode ser obtido através da reação de transesterificação ácida ou alcalina, onde é designado B100 (biodiesel puro). Dentre os óleos vegetais, um dos líderes mundiais no mercado brasileiro é o óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento de farelo. Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é possível reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel.

O principal processo de produção de biodiesel a partir de óleo de soja inclui a transformação do óleo em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – *fatty acids methyl esters*) através da reação de transesterificação alcalina. Após a reação, forma-se glicerina, que é facilmente separada do biodiesel por decantação, uma vez que os dois produtos têm densidades diferentes, onde a fase mais densa, a glicerina, pode ser separada por gravidade da fase menos densa, os ésteres. Teoricamente, a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, devido a um processo de separação ineficiente ou reação incompleta, os produtos da reação pretendidos (ésteres) podem se encontrar contaminados com estes compostos. Além desses compostos, podem também ser encontrados os triacilgliceróis que não reagiram e os mono e diacilgliceróis,

formados nas etapas intermediárias. A presença destes resíduos faz com que seja fundamental a etapa de purificação do biodiesel.

Dentre os processos de purificação, a lavagem por via úmida é a mais utilizada pelas indústrias. Este tipo de lavagem é muito eficiente para eliminação de impurezas, mas gera um grande volume de efluentes devido à necessidade de utilizar muita água no processo. A purificação com adsorventes, um outro método de lavagem é uma alternativa promissora, pois utiliza adsorventes que eliminam a necessidade de utilizar água no processo. Além de não gerar nenhum efluente líquido, alguns estudos mostram que a utilização destes adsorventes permite a sua reutilização, dependendo de sua capacidade de adsorção. Este método de purificação pode ser realizado em batelada, ou ainda em leito fixo na forma de coluna preenchida.

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1.1 Objetivo geral

- Desenvolver um processo de purificação de biodiesel a partir da adsorção em adsorventes sólidos como alternativa à tradicional lavagem ácida.

1.1.2 Objetivos específicos

- Purificar o biodiesel de soja produzido através de adsorção com diversos adsorventes (Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e Sílica) e comparar o resultado com a lavagem tradicional (lavagem ácida seguida de lavagem com água destilada);

- Definir o melhor adsorvente entre os testados;
- Testar o melhor adsorvente em diferentes proporções aplicado em batelada e em leito fixo, comparando os resultados;
- Avaliar a capacidade de saturação do adsorvente com melhor performance, para sua reutilização na purificação de biodiesel.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE BIODIESEL

Quimicamente, biodiesel é um combustível composto de mono-álquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (com ou sem duplas ligações), derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, e também de óleos de fritura ou gordura usadas, obtidos da reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta na presença de catalisador, obtendo-se como subproduto a glicerina.¹

Tecnicamente, biodiesel é todo combustível que possa substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil em motores de ciclo diesel automotivos e estacionários.²

2.2 HISTÓRICO

O uso de óleos vegetais como uma alternativa para combustíveis começou há um século (1896) quando o inventor do motor diesel, Rudolph Diesel, testou primeiramente o óleo de amendoim como combustível automotivo.³ A primeira patente mundial do biodiesel foi desenvolvida no Brasil, em 1980, pela Universidade Federal do Ceará. Em contrapartida, os Estados Unidos e a Europa avançaram a passos muito largos no programa do biodiesel.¹

A Alemanha é considerada o país mais adiantado no mundo na produção de biodiesel, e possui uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de cargas utilizando biodiesel puro.⁴ Na França, o biodiesel, conhecido como diéster, é produzido a partir de óleo de colza, sendo vendido diretamente às indústrias petrolíferas, que misturam o produto a 5% com o diesel fóssil e vendem a mistura como combustível para caldeiras e para os transportes. A França só fica atrás da Alemanha como o país de maior produção de biodiesel no mundo.¹

Na Áustria, o biodiesel é produzido a partir de óleo de colza e de girassol. Além da utilização a 100% em transportes públicos, a partir do ano de 2000 o biodiesel passou a ser utilizado a 2% juntamente com o diesel fóssil.⁵ A Áustria foi o

país pioneiro em definir os padrões e métodos ideais para a produção de biodiesel a partir de óleo de colza.⁶

Nos Estados Unidos, a oleaginosa básica é a soja, sendo o biodiesel restrito a frotas cativas. Em alguns estados o consumo não é obrigatório, mas leis aprovadas em Minnesota determinam a adição de pelo menos 2% de biodiesel ao diesel mineral. Existem mais de 12 companhias produzindo biodiesel e têm sido adotados incentivos diretos à produção, como a “*Commodity Credit Corporation Bioenergy Program*”, que subsidia a aquisição de matérias-primas para a produção de etanol e biodiesel, e atos normativos que determinam um consumo mínimo de biocombustíveis por órgãos públicos e frotas comerciais.¹

O Brasil devido a sua imensa extensão territorial, associada a condições climáticas favoráveis, é considerado um país ideal para a exploração da biomassa para fins energéticos. O país tem na cultura de soja a mais importante espécie para produção de biodiesel em escala industrial. Outras espécies como a palma, o algodão, o girassol, o babaçu e o dendê, podem ser usadas na produção, aproveitando o potencial existente de cada região. O combustível vem sendo testado com êxito em frotas cativas, através de parcerias multi-setoriais integrando universidades, poder público e iniciativa privada. Para efeito de uso industrial, optou-se no Brasil, inicialmente por trabalhar com diluição de 2% de biodiesel no diesel fóssil (B2) até final de 2007 e numa segunda etapa chegar a 5% (B5) até o ano de 2013, sendo nestes limites de datas, obrigatória esta concentração nos postos de distribuição.²

2.3 ASPECTOS AMBIENTAL, ECONÔMICO E SOCIAL

Reduzir a poluição ambiental é hoje um objetivo mundial e o uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como o principal responsável por efeitos nocivos na atmosfera, em especial o efeito estufa.

A combustão de cada litro de biodiesel libera de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional.⁷ Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese).^{8,9}

Assim, a produção do biodiesel está inserida em um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa, pois há um certo equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15 a 20% referente à sua energia de produção, deixará de ser produzido.⁷

De acordo com as literaturas,^{7,10,11} as emissões de gases poluentes, tais como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos poliaromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e CO₂, são bem menores para o biodiesel em comparação ao petrodiesel, demonstrando que o uso deste em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente.

O Brasil consome cerca de 40 milhões de toneladas de óleo diesel por ano e com a ampliação desse mercado, a economia de petróleo importado seria expressiva, podendo inclusive minimizar o déficit de nossa balança comercial. Além disso, o processo de transesterificação resulta como subproduto a glicerina, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo de produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis.¹²

Além das vantagens econômicas e ambientais, há o aspecto social, de fundamental importância, sobretudo em se considerando a possibilidade de conciliar sinergicamente todas essas potencialidades. De fato, o cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel, ou seja, a cadeia produtiva do biodiesel, têm grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar.

No Semi-Árido brasileiro e na região Norte, a inclusão social é ainda mais premente o que pode ser alcançado com a produção de biodiesel de mamona e de palma (dendê). Para se ter uma visão geral sobre a criação de novos postos de trabalho, é suficiente registrar que a adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral poderá proporcionar o emprego de mais de 200 mil famílias. Para estimular ainda mais esse processo, o Governo está lançando também o selo Combustível Social, um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social da

agricultura nessa importante cadeia produtiva que terá início com o B2 e depois crescerá gradativamente.¹³

2.4 O ÓLEO DE SOJA NO CENÁRIO DO BIODIESEL

De acordo com a Portaria n. 795, de 15 de dezembro de 1993 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e Reforma Agrária, “óleo de soja é o produto obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, dos grãos de soja (*Glucine max. L Merrill*), isento de misturas de outros óleos, gorduras ou outras matérias estranhas ao produto”.¹⁴

Várias oleaginosas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tendo demonstrado competitividade técnica e sócio-ambiental, restando apenas a implementação de projetos e estudos agronômicos que venham a garantir a disponibilidade da matéria-prima nos momentos de maior demanda.¹⁵ Dados de 2007 revelam a preferência dos produtores de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel: 80% do biodiesel produzidos pelas usinas instaladas pelo Brasil afora, utilizaram o óleo de soja como matéria-prima, 15% correspondem à gordura animal e 5% a outras oleaginosas. Portanto, excetuando a soja, a importância da produção de óleo das demais oleaginosas (mamona, dendê, girassol, pinhão manso, crambe, macaúba, canola, linhaça, gergelim, entre outras) é muito pequena, apesar de apresentarem teores de óleo mais elevados (30 a 50%, contra 18 a 20% da soja).

Existe uma série de fatores responsáveis por essa preferência: ¹⁶

- a cadeia produtiva de soja é bem estruturada;
- tecnologias de produção são bem definidas e modernas;
- ampla rede de pesquisas que assegura pronta solução de qualquer novo problema que possa aparecer na cultura;
- é um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional;
- oferece rápido retorno do investimento (ciclo de 4 a 5 meses);
- fácil venda do produto, porque são poucos os produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai), pouquíssimos os exportadores (EUA,

Brasil, Argentina e Paraguai), mas muitos compradores (todos os países), resultando em garantia de comercialização a preços sempre compensadores;

- pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização;

- o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios;

- a soja produz o farelo protéico mais utilizado na formulação de rações para animais, respondendo por 69% e 94% do farelo consumido em nível mundial e em nível nacional, respectivamente.

Óleos e gorduras, também conhecidos como triacilgliceróis, possuem estrutura química como mostra a **Figura 1**. Eles compreendem cerca de 98% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. Triacilgliceróis são ésteres formados a partir da reação de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol e contém quantidade significativa de oxigênio em sua estrutura. Os ácidos graxos variam de acordo com a cadeia carbônica e com o número de ligações duplas.^{17,18}

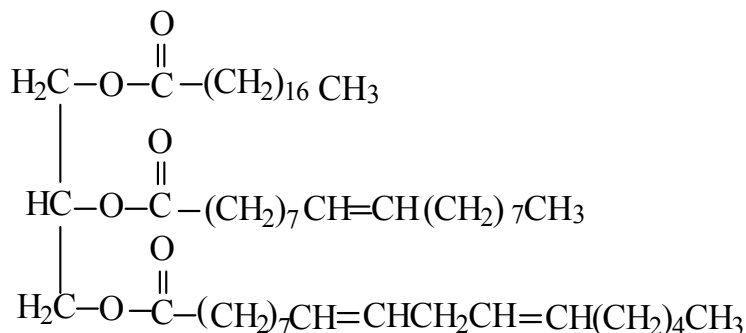


Figura 1: Estrutura de uma típica molécula de triacilglicerol

Diferentes tipos de óleos possuem diferentes tipos de ácidos graxos. A fórmula empírica e a estrutura dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais podem ser vistas na **Tabela 1**¹⁹, com a exemplificação da composição típica do óleo de soja.

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

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

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

Além dos triacilgliceróis presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitosteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos.¹⁵

O uso direto de qualquer óleo vegetal em um motor convencional a diesel, ocasiona uma série de problemas mecânicos. Isto ocorre devido a características dos óleos vegetais como a alta viscosidade (aproximadamente 11-17 vezes maior que o diesel), baixa volatilidade, o que causa a formação de depósitos no motor devido à combustão incompleta e incorreta vaporização. Estes problemas ocorrem devido ao tamanho da molécula de triacilglicerol e a sua pesada massa molecular.³

2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O processo químico empregado para a produção de biodiesel e mais usado industrialmente é o da transesterificação ou alcoólise, na qual o óleo vegetal triglicerídico reage com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres monoalquílicos e glicerina.¹⁵

A reação de transesterificação pode ser descrita como uma reação reversível em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcoóxi como mostra a **Figura 2**.

Esta transformação ocorre em três etapas seqüenciais: inicialmente, as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilglicerol, depois em monoacilglicerol e, finalmente, em glicerina, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O álcool, considerado o agente de transesterificação, deve conter uma cadeia de carbonos curta para facilitar a reação.^{19,20}

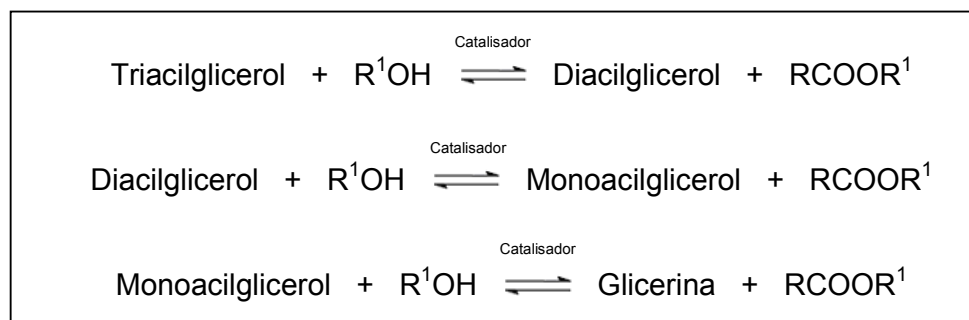


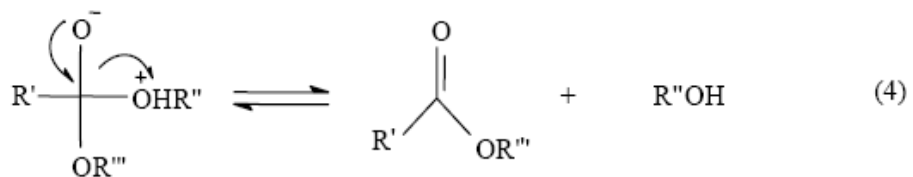
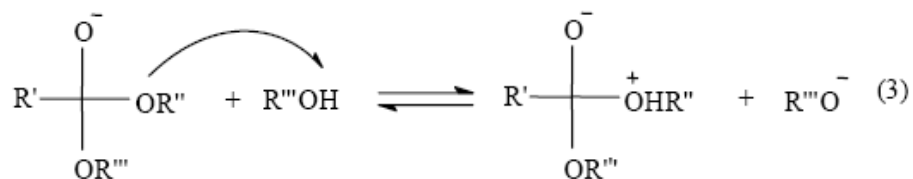
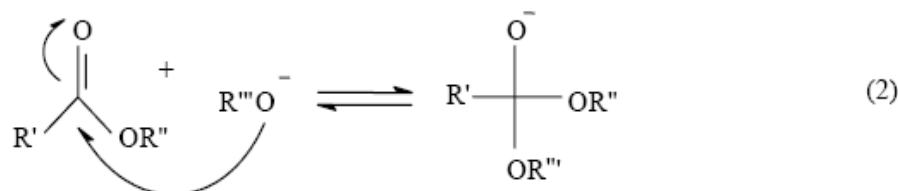
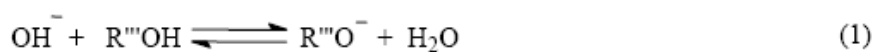
Figura 2: Etapas da reação de transesterificação

Atualmente, a catálise alcalina é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção de biodiesel. O KOH (hidróxido de potássio), apesar de ser mais caro que o NaOH (hidróxido de sódio), vem sendo usado com vantagens na transesterificação, pois facilita a separação do éster e da glicerina.²¹ Como resultado da menor massa molecular do NaOH em comparação com o KOH, o sabão formado emulsiona mais facilmente dificultando o processo de separação do biodiesel.

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, já que é uma reação reversível, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e, também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional. Para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino de 0,5-1,0% em relação à massa de óleo. No entanto, as condições utilizadas para a reação de metanólise (utilizando como agente o metanol) não podem ser transferidas para situações em

que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo. Cada matéria-prima requer um estudo de otimização específico.¹⁵ Tomasevic e colaboradores²² encontraram melhores resultados em termos de rendimento e viscosidade de ésteres com a utilização de 1% de hidróxido de potássio na metanólise de óleo de soja. Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a ocorrência de reações paralelas como a saponificação. A saponificação ocorre pela hidrólise alcalina do éster derivado de um ácido graxo, que é o caso do biodiesel. A eliminação de sabões, catalisador residual e glicerina livre somente serão possíveis através de etapas eficientes de lavagem e/ou adsorção.

A **Figura 3** apresenta o mecanismo resumido para o processo de transesterificação alcalina de um triacilglicerol e a **Figura 4** apresenta a reação colateral de formação de sabões.³



R' = cadeia carbônica do ácido graxo, R'' = Diacilglicerol e R''' = grupo alquil do álcool

Figura 3: Mecanismo da reação de transesterificação de triacilgliceróis (óleos vegetais) com metanol em meio alcalino para a produção de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (Biodiesel)

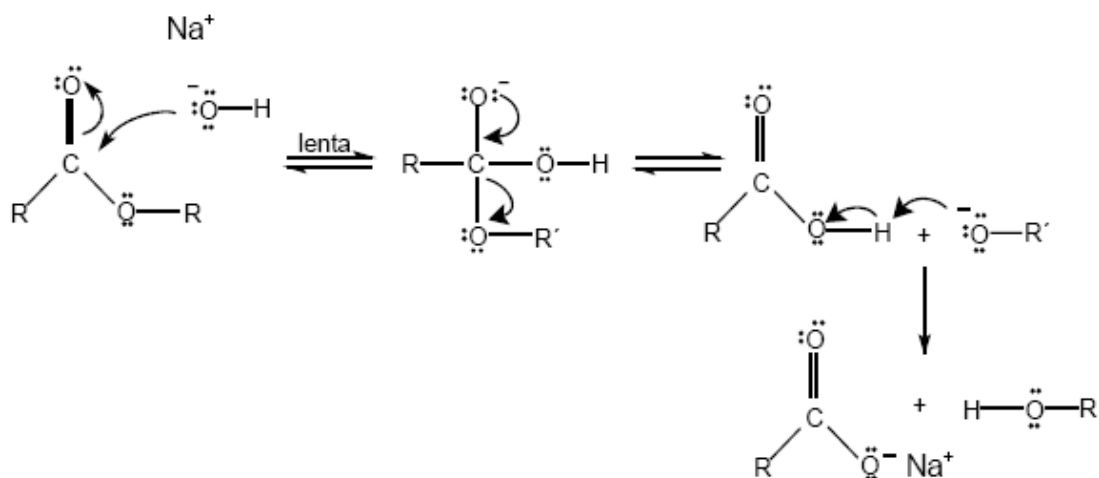


Figura 4: Mecanismo da reação de saponificação de triacilgliceróis

2.5.1 Possíveis contaminantes no biodiesel

Após a reação de transesterificação, na etapa da decantação, teoricamente a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, os produtos da reação (FAME) encontram-se contaminados com subprodutos desta reação. Esses compostos podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água.

A concentração de glicerina residual, ou glicerina livre, no biodiesel é um importante parâmetro de sua qualidade, dentre outros previstos na Resolução ANP 042/2004.²³ Embora seja pouco solúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de pequenas gotículas.²⁴ Altas concentrações de glicerina no biodiesel podem acarretar problemas de estocagem, devido a sua separação, como também provocar entupimento do bico injetor e emissões de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel.⁶

Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Desta forma, o teor de umidade e de ácido graxo livre do óleo vegetal são parâmetros indispensáveis para a viabilidade do seu uso no processo de transesterificação. Para garantir a reação de transesterificação por catálise alcalina é necessário um valor menor que 3% de

ácido graxo livre. Quanto maior a acidez do óleo, menor será a eficiência de conversão. Tanto o excesso de catalisador, quanto uma quantidade insuficiente, pode ocasionar a formação de sabão.^{3,25-27}

A contaminação com sódio e potássio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de KOH ou NaOH, porém ambos na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização. O biodiesel obtido com a utilização de um catalisador alcalino, normalmente gera uma pequena quantidade de sabões. No entanto, ocorre uma maior formação destes, quando a produção de biodiesel é efetuada a partir de óleos usados em frituras.^{28,29}

Na **Tabela II** encontram-se as principais impurezas do biodiesel e suas conseqüências no motor.

Tabela II: Principais impurezas do biodiesel e falhas causadas nos motores ciclo diesel⁵

Contaminação	Efeito	Falha
Metanol livre	Corrosão do alumínio e do zinco Diminuição do ponto de fulgor	Corrosão
Catalisador (Na ⁺ , K ⁺)	Produção de partículas sólidas	Entupimento dos injetores
Água dissolvida no biodiesel	Formação de ácidos graxos	Entupimento dos filtros
Água livre em misturas	Corrosão de todas as partes metálicas Proliferação de bactérias Aumento da condutividade elétrica	Corrosão e formação de depósitos
Glicerina livre, mono e diacilgliceróis	Corrosão de metais não ferrosos Entupimento dos filtros de celulose Sedimentação em partes móveis	Entupimento dos filtros e coqueificação nos injetores
Ácidos graxos livres	Geração de calor excessivo nas bombas Maior tensão entre componentes	Falhas nas bombas e baixa atomização do combustível
Impurezas sólidas	Problemas de lubrificidade	Reduzido tempo de serviço
Ácidos corrosivos (fórmico e acético)	Corrosão de todas as partes metálicas	Corrosão
Produtos de polimerização	Formação de depósitos	Entupimento dos filtros Formação de depósitos

2.6 Purificação de biodiesel

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e/ou ligada, sabões ou água. Portanto, é necessário o emprego de etapas eficientes de limpeza do produto final para garantir a remoção total destes contaminantes, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP) para o seu uso no setor automotivo.

2.6.1 Purificação via úmida

O processo de purificação de biodiesel teve início com a utilização de água, devido ao seu poder de solubilizar a glicerina, formada como subproduto e indesejada no biodiesel após a separação de fases, e o metanol residual que pode permanecer no biodiesel devido ao seu uso em excesso durante a reação de transesterificação. Este método mostra-se eficiente devido à alta afinidade entre glicerol e água baseado na entalpia molar de hidratação do glicerol que é de $-103.47 \text{ kJ mol}^{-1}$.³⁰ Desta forma, em um processo industrial, normalmente após a separação de fases e evaporação do metanol, a glicerina livre e o metanol residual são removidos do biodiesel através de lavagem com água, porém o teor da glicerina ligada (mono, di e tri-acilgliceróis) no biodiesel produzido pode se tornar alto.^{31,32}

Outro fator importante a ser considerado, é que quando há uma grande quantidade de sabão presente no biodiesel, a utilização da lavagem com água pode causar problemas de emulsão, onde os ácidos graxos livres bem como os ésteres metílicos de ácidos graxos formados não irão se separar da água.³³ Teoricamente, se a água é usada para remover glicerina e substâncias alcalinas dissolvidas, considerando uma ausência de glicerídeos, não deveria ser necessária uma grande quantidade de água. Porém, na presença de glicerídeos, a adição de uma pequena quantidade de água resultaria na formação de emulsão, dificultando a separação. Particularmente quando essa operação é feita à baixa temperatura, é difícil separar a parte aquosa da emulsão.³⁰

Em uma patente, Nakayama e colaboradores³⁴ descreveram uma metodologia onde foi realizado uma primeira lavagem com ácido para neutralizar o meio

impedindo a reação de hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos graxos e conseqüentemente a formação de sabão. Normalmente o consumo é de mais de 3 g de água por grama de biodiesel.³⁰ Karaosmanoglu e colaboradores³⁵ investigaram as etapas em uma usina de biodiesel, e concluíram que é necessário um mínimo de 3 a 5 g de água por grama de biodiesel a 50 °C para remover as impurezas do biodiesel eficientemente.

Em recente publicação, Kucek e colaboradores³⁶ desenvolveram um estudo em que uma das purificações realizada era por via úmida com a adição de 10% de água a 80 °C por três vezes. Wang e colaboradores³⁷ também realizaram purificação por via úmida no biodiesel de óleo de fritura produzido nas mesmas condições. Em ambos os trabalhos foi possível obter um biodiesel de boa qualidade, porém com a desvantagem de utilizar grande quantidade de água e conseqüentemente gerar grande volume de efluentes.

A facilidade de manuseio e de acesso fez da água um reagente de grande potencial, porém, por motivos ambientais, devido ao grande volume necessário, e também por exigência de tratamento e disposição adequada de efluente gerado, o que era solução passou a ser um problema para as usinas de biodiesel.

2.6.2 Purificação via seca

A purificação de biodiesel por via seca vem sendo bastante aceita pelo fato de não utilizar água no processo gerando menor quantidade de efluentes. Estudos revelam que o processo de purificação pode se tornar mais rápido e não há geração de resíduos aquosos. Vários são os adsorventes que podem ser utilizados neste processo: silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outros.³² O silicato de magnésio tem ganhado atenção nas últimas duas décadas. Florisil[®], Magnesol[®] e Mizukaife F1[®] são exemplos de alguns dos silicatos de magnésio comercialmente disponíveis. Também vem sendo testada nos últimos anos a utilização de adsorventes orgânicos, como por exemplo, a casca de arroz, por apresentar cerca de 60% de sílica e pelo fato de ser facilmente obtida como resíduo da indústria de arroz.³⁸

Apesar da pequena quantidade de artigos publicados sobre esse assunto, Bertram e colaboradores,³³ em uma de suas patentes, relataram uma série de exemplos de purificação de biodiesel empregando Magnesol[®], um adsorvente sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro. Este adsorvente é utilizado para remover contaminantes como água, sabão, glicerina livre e glicerina ligada de biodiesel. Segundo fornecedor, este produto apresenta em sua superfície sítios ativos que adsorvem os compostos baseados em suas polaridades químicas e propriedades ácidas e básicas. É recomendada a utilização em batelada de 1 a 2% do adsorvente entre 70 e 80 °C por 10 a 15 minutos. De acordo com referências na literatura,^{36,39} a utilização de Magnesol[®] na purificação de biodiesel tem sido bem sucedida na substituição da purificação por via úmida. Kucek e colaboradores³⁶ aplicaram em amostra de biodiesel 2% de Magnesol[®] em batelada a 65 °C durante 20 minutos e obtiveram melhores resultados quando comparado à purificação por via úmida.

A remoção da glicerina do biodiesel utilizando Sílica foi estudada por Yori e colaboradores.³⁰ Eles utilizaram a Sílica em leito fixo para a adsorção de glicerina em amostras de biodiesel. A Sílica (óxido de silício) é amplamente utilizada como dessecante devido ao seu alto poder de adsorção, por isso, deve-se sempre colocá-la em estufa por no mínimo 30 minutos para retirar toda a umidade retida do ambiente e mantê-la no dessecador antes do uso.

A resina de troca catiônica Amberlite BD10 DRY[®] já vem sendo utilizada em indústrias piloto, onde o biodiesel é purificado passando por uma coluna preenchida com esta resina.⁴⁰ Outra resina de troca iônica que pode ser utilizada é a Purolite PD 206[®]. Esta é uma resina seletiva especial que foi desenvolvida para habilitar a remoção do máximo de água residual, sais, catalisadores, glicerina e sabões do processo de purificação do biodiesel.⁴¹ A resina de troca iônica Purolite PD 206[®] é muito utilizada como dessecante e para remoção de percloratos.

2.7 ESPECIFICAÇÃO DO BODIESEL

Visto que a qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor a diesel, é essencial garantir um produto de qualidade. Para ser aceito como combustível, o

biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas no Brasil, pela Resolução 042/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseada em propostas existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). As normas para a especificação devem ser independentes do processo de fabricação e/ou do tipo de matéria-prima utilizada na produção.⁵ Na **Tabela III** podem ser vistas as especificações do biodiesel segundo a Resolução 042/2004, vigente durante a realização deste trabalho, para os parâmetros que serão abordados.²³

Tabela III: Especificações do biodiesel segundo a Resolução 042/2004 da ANP.

Propriedade	Unidades	Limites
Teor de ésteres	% (m/m)	96,5
Teor de água	% (m/m)	Máximo 0,05
Índice de acidez	mg KOH/g	Máximo 0,80
Índice de iodo	% (m/m)	Anotar
Teor de metanol	% (m/m)	Máximo 0,5
Monoacilgliceróis	% (m/m)	Anotar
Diacilgliceróis	% (m/m)	Anotar
Triacilgliceróis	% (m/m)	Anotar
Glicerina livre	% (m/m)	Máximo 0,02
Glicerina total	% (m/m)	Máximo 0,38
Teor de sódio e potássio	mg/Kg	10

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados como metanol, etanol, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, indicador fenolftaleína, éter etílico, cicloexano, ácido acético glacial, cloreto de iodo, tiosulfato de sódio, ácido fosfórico, álcool isopropílico, ácido clorídrico, indicador azul bromofenol, xileno, amido, heptano, foram todos de grau analítico, das marcas Merck ou equivalente. As soluções necessárias foram preparadas segundo metodologias descritas em Baccan e em Morita & Assumpção.^{42,43} Os padrões cromatográficos de ésteres metílicos dos ácidos graxos foram adquiridos da SUPELCO. Os gases utilizados para as análises cromatográficas (H₂, N₂, He e Ar sintético com pureza superior a 99%) foram adquiridos da WHITE MARTINS. Para a purificação por via seca foram utilizados alguns adsorventes. O Magnesol[®] foi obtido junto ao *The Dallas Group of America, Inc.* (Dallas EUA), Amberlite BD10 DRY[®] e Purolite PD 206[®] foram fornecidas pela Rohm and Haas Química Ltda e a Sílica em pó da marca Merck.

O óleo de soja utilizado para este estudo é o de consumo humano para alimentos (marca Liza[®]), sendo assim, possui um alto grau de pureza. Independente disso a matéria-prima primeiramente foi submetida a algumas análises.

3.2 SÍNTESE DE BODIESEL DE ÓLEO DE SOJA

O procedimento para síntese de biodiesel baseou-se em estudo realizado por Srivastava e colaboradores utilizando uma razão molar de 6:1 metanol / óleo vegetal a 60°C por 30 minutos.¹⁷ Visando à obtenção de um biodiesel com alto teor de sabão e potássio, a quantidade de catalisador sugerida (0,5 – 1%) foi extrapolada para 1,5%.

O processo iniciou-se transferindo o óleo de soja (aproximadamente um total de 6,0 Kg dividido em parcelas de 400 g em cada síntese) para um reator encamisado de 1000 mL, fabricado pela FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratório Ltda acoplado a um agitador mecânico Fisatom modelo 710. A

temperatura foi mantida constante através de um circulador de água termostaticado (Mecânica Castelo). Uma foto do sistema pode ser visualizada na **Figura 5**.

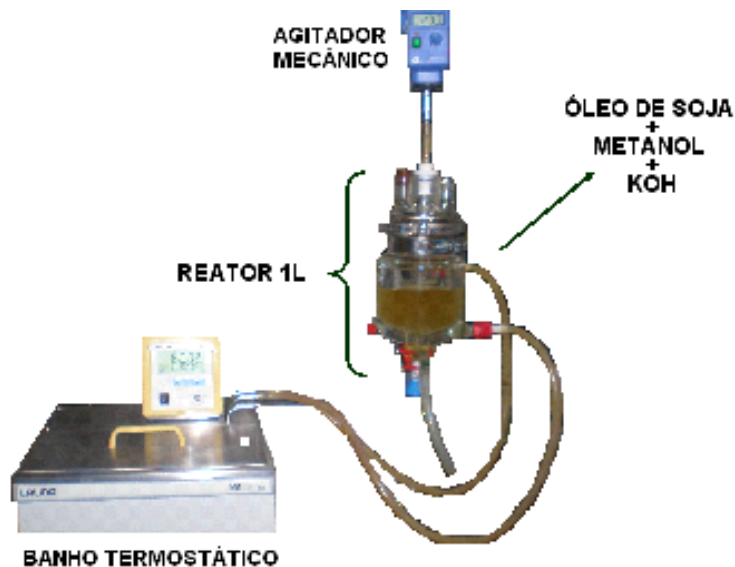


Figura 5: Sistema de transesterificação usado: reator, banho termostático/ circulador de água e agitador mecânico

A reação de transesterificação começou no momento em que foram adicionados o metanol (100 mL) com 6,0 g de catalisador (KOH) previamente dissolvidos. A reação ocorreu durante 30 minutos com uma agitação de 300 rpm a uma temperatura de 60 °C, para garantir uma boa conversão. É importante mencionar que o ataque às espécies é do íon metóxido não do metanol e também que os glicerídeos que vão se formando em cada etapa são inicialmente formados como seus ânions, os quais rapidamente são convertidos as suas formas neutras pela abstração de prótons do metanol, assim regenerando íon metóxido. Em ambos os casos, o íon metóxido é produzido pelo equilíbrio dos íons hidróxido com metanol.³²

No final da reação de transesterificação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi realizada a separação de fases. Ao final de cerca de 60 minutos foi possível ver duas fases bem distintas: uma fase menos densa e mais clara, rica em ésteres metílicos e uma fase mais densa, viscosa e mais escura, rica em glicerina.

No final da decantação, a glicerina foi retirada do funil de decantação e armazenada em um frasco de vidro para análises posteriores e o biodiesel ainda não

purificado foi transferido para outro frasco e então foi calculado o rendimento em massa da reação.

3.2.1 Purificação do biodiesel de óleo de soja

Antes de realizar cada purificação, o biodiesel era aquecido em uma capela a uma temperatura de 90 °C por 10 minutos para que houvesse a evaporação do metanol residual. Neste trabalho, foi realizada a purificação por via úmida (lavagem ácida), por via seca em batelada através do uso de adsorventes (Sílica, Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e Magnesol[®]) em diferentes proporções e em leito fixo (coluna de vidro) utilizando Magnesol[®].

- Purificação Via Úmida

Do biodiesel não purificado foi tomada uma quantidade suficiente para a realização das análises. Aqueceu-se cerca de 10% em volume de água destilada a 50 °C e adicionou-se 2% em volume de ácido fosfórico (H₃PO₄) para evitar reação de hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos graxos formados. As relações percentuais referem-se à massa de óleo de soja pesada no início da síntese. Esta solução ácida foi misturada à amostra de biodiesel em um becker com agitação por 5 minutos à temperatura de 55 °C. Imediatamente a mistura foi levada a um funil de decantação para a lavagem tripla com água destilada (5%, 10% e 10% m/m) e deixada em repouso por 6 horas.

Após esta etapa, formaram-se três fases distintas: o biodiesel na fase superior, a segunda fase composta por uma emulsão e a fase inferior formada por água de lavagem contendo glicerina, catalisador e metanol. O ácido fosfórico reagiu com os vestígios do catalisador (KOH) formando sal (K₃PO₄) e água, facilmente removidos da fase do biodiesel. Assim, foi desprezada a parte mais densa, composta por sal e água basicamente, entre outras impurezas, e a parte superior (biodiesel purificado) foi armazenada em frasco de vidro para a realização das análises.

- Purificação Via Seca

Para todas as purificações por adsorção em batelada, foi colocada quantidade suficiente de amostra do biodiesel de soja não-purificado para realização das análises, em um erlenmeyer de 125 mL e medido o seu peso. Colocou-se a amostra para aquecimento e agitação lenta até alcançar a temperatura de 75 °C, quando foi adicionado diretamente 1% ou 2% do adsorvente com relação à massa da amostra pesada, onde permaneceu por 15 minutos. O biodiesel foi então filtrado em funil simples com papel filtro para a retirada do adsorvente e então armazenado em um frasco para a realização das análises.

Em uma primeira etapa, todas as amostras foram preparadas em triplicata. Na segunda etapa, após análises preliminares e identificação dos melhores métodos de purificação, realizou-se novamente todo o procedimento de purificação via seca em quintuplicata. Os adsorventes testados foram Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e Sílica.

As amostras de biodiesel purificado e não purificado foram analisadas quanto ao índice de acidez, índice de iodo, teor de potássio, sabão, teor de água, teor de metanol e teor de ésteres. A análise para determinação de glicerina livre e ligada somente foi realizada para o biodiesel não purificado, para o purificado com lavagem ácida, purificado com 1% de Magnesol[®] e purificado com 2% de Sílica.

A purificação em leito fixo somente foi testada com o Magnesol[®] por ter apresentado melhores resultados quando comparado com os outros adsorventes aplicados em batelada. Neste processo 1% do adsorvente foi colocado em uma coluna de vidro encamisada de 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro fabricado pela Emvidro. Considerando-se que o biodiesel se encontra na temperatura de 60 °C ao final de sua obtenção, a temperatura da coluna foi também mantida a 60 °C através de um circulador de água termostaticado (Mecânica Castelo) e o biodiesel aquecido e sob vácuo, foi forçado a passar na mesma para reduzir suas impurezas. A **Figura 6** apresenta o esquema geral da coluna e a **Figura 7** uma foto do experimento.

Este método de purificação foi realizado num primeiro momento visando comparar com o método de batelada. Paralelamente, através desse método, o Magnesol[®] pôde ser avaliado quanto ao seu poder de saturação. Para isso uma mesma amostra de Magnesol[®] foi reutilizada em leito fixo por três vezes

consecutivas nas mesmas condições e sem nenhum processo de lavagem e/ou evaporação. A quantidade de Magnesol[®] empregada foi de 1% com relação à massa de biodiesel a ser purificado. As amostras foram obtidas em duplicata e as análises realizadas em triplicata.

O biodiesel de soja utilizado para realização do método de purificação em leito fixo foi do mesmo lote de produção, porém devido a estas análises terem sido realizadas três meses depois das primeiras o biodiesel não purificado foi analisado novamente. As amostras de biodiesel obtidas através da purificação em leito fixo foram analisadas quanto ao índice de acidez, teor de potássio, sabão, teor de água, teor de metanol, teor de ésteres, glicerina livre e ligada.

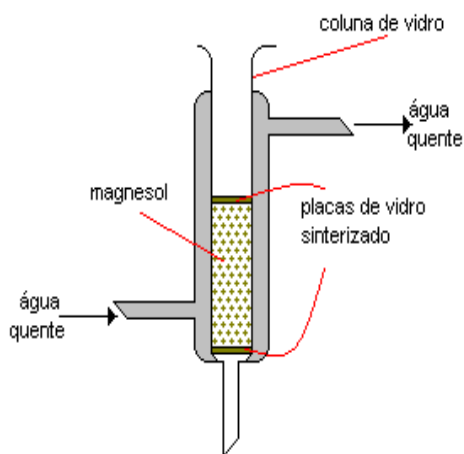


Figura 6: Coluna de adsorção para a purificação do biodiesel usando Magnesol[®] em leito fixo



Figura 7: Sistema de purificação em leito fixo utilizado

A **Figura 8** representa um fluxograma de todo o processo realizado, desde a síntese do biodiesel de óleo de soja, até as diferentes purificações.

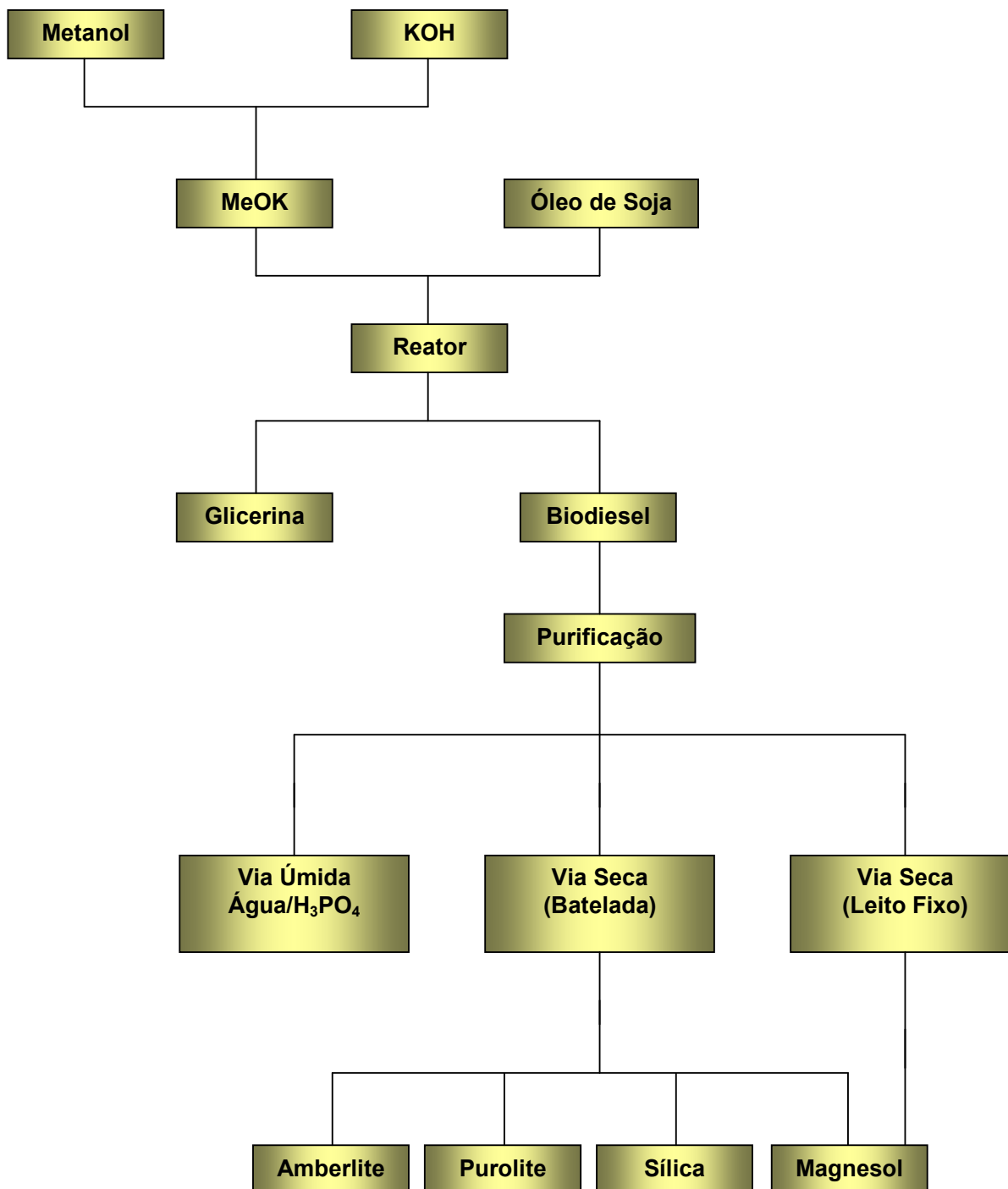


Figura 8: Organograma geral do processo de obtenção e purificação do biodiesel de soja

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL E DO ÓLEO DE SOJA

3.3.1 Determinação da composição química do óleo e do biodiesel

O óleo de soja foi analisado por cromatografia gasosa para determinação de sua composição em ácidos graxos. Porém devido a seu alto peso molecular e ponto de ebulição elevado, houve a necessidade de derivatizá-lo à sua forma de éster metílico, utilizando o derivatizante BF_3 metanólico.

Na derivatização da matéria-prima pesou-se 10 mg da amostra em erlenmeyer de 25 mL. Adicionou-se 5 mL de solução metanólica de NaOH (2 g de NaOH em 100 mL de metanol) acoplado em seguida em condensador com agitação e aquecimento em refluxo por 5 minutos. Após adicionou-se 2 mL de BF_3 metanólico, através do condensador, continuando a ebulição por 2 minutos. Em seguida adicionou-se 5 mL de hexano, seguindo a ebulição por mais 1 minuto. Depois de resfriada à temperatura ambiente, adiciona-se solução saturada de NaCl, até turvar a mistura, promovendo a separação das fases.

A fase superior contendo o hexano com os ácidos derivatizados, foi retirada e percolada em uma pequena coluna contendo Na_2SO_4 anidro (Merck, p.a.), para eliminar qualquer traço de água. O filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 10 mL, recebendo a adição de 50 μL de behenato de metila (padrão interno) elevando o volume até a marca do balão com hexano. Procedeu-se, então, à análise cromatográfica destas amostras para determinar a composição (análise qualitativa) dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME), presentes na amostra.

Foi utilizado o cromatógrafo gasoso da Shimadzu, modelo GC-17A acoplado ao detector de espectrometria de massa da Shimadzu, modelo 5050A com a biblioteca Wiley 229. O processo de ionização nesse equipamento é de impacto eletrônico com 70 eV. A coluna capilar selecionada foi uma OV-05 (metil silicone com 5 % de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. Usou-se Hélio como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min^{-1} . A injeção foi no modo split (1:100). O Injetor e detector foram mantidos a 280 °C a e interface a 300 °C. O aquecimento do forno obedeceu a seguinte seqüência: temperatura inicial de 160 °C, mantida por 2 min. aumentando 5 °C/min até 280 °C mantidos por 10 min. O sistema operou no modo SCAN, ou

seja, produzindo uma varredura do espectro de cada pico cromatográfico, permitindo a comparação com espectros da biblioteca do equipamento, além do uso de padrões cromatográficos injetados nas mesmas condições que a amostra.

Para a análise qualitativa dos ésteres obtidos no processo da transesterificação do óleo de soja, foi utilizado o mesmo procedimento exceto a derivatização, uma vez que o biodiesel já é composto de ésteres metílicos. Para o preparo da amostra, foi pesado 10 mg em balão de 10 mL completando-se com hexano até a marca.

3.3.2 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez baseado na norma EN 14104 é dado pela massa de NaOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos em um grama de amostra.⁴⁴ A acidez corresponde à porcentagem de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo. O processo resume-se na neutralização, por intermédio de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH, dos ácidos graxos livres existentes em uma amostra de 2,5 g de óleo de soja ou do biodiesel dissolvida num solvente neutralizado constituído de uma solução de 50 mL 2:1 de éter/etanol. A titulação é efetuada até o ponto de viragem da solução de fenolftaleína (3 gotas), ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente da amostra. O resultado é expresso mg de KOH por grama de amostra.

3.3.3 Determinação do índice de iodo

A análise do índice de iodo foi realizada segundo a norma europeia EN 14111 que é a norma oficialmente usada para biodiesel, de acordo com a Resolução 42 da ANP.^{45,46} O índice de iodo está relacionado à viscosidade e ao número de cetano, e indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel. É definido como a massa de halogênios, expressa em iodo, necessária para reagir com as ligações duplas existentes na amostra. É expresso em gramas de iodo para cada 100 g de ésteres metílicos de ácidos graxos. Para a realização desta análise pesou-se aproximadamente 0,13 g a 0,15 g de amostra com precisão de 0,001 g.

Colocou-se esta porção de amostra em um frasco de 500 mL e dissolveu-se utilizando 20 mL de solvente (preparado com volumes iguais de cicloexano e ácido acético glacial). Após, adicionou-se exatamente 25 mL de reagente de Wijs (cloreto de iodo em ácido acético). Colocou-se o frasco no escuro por 1 hora, com uma tampa, após o que se adicionou exatamente 20 mL de solução de iodeto de potássio (100 g L^{-1}) e 150 mL de água. Titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionaram-se poucas gotas de solução de amido (5 g L^{-1}) e continuou-se a titulação até desaparecimento total da cor azul depois de uma forte agitação. Realizou-se, simultaneamente, um teste em branco onde foi usada a solução sem amostra. O índice de iodo é dado em g de iodo/100 g de ésteres metílicos de ácidos graxos.

3.3.4 Determinação de sabão e catalisador

A produção de biodiesel usando um catalisador alcalino normalmente produz uma pequena quantidade de sabões. Forma-se mais sabão em óleo reciclado de restaurante e em gordura animal do que em óleo vegetal refinado.

Depois que a reação de transesterificação se completa, o excesso de catalisador e os sabões tendem a se concentrar na fase de glicerina. Entretanto, algum sabão e uma pequena quantidade de catalisador podem permanecer na fase de biodiesel. Durante o decorrer do processo, pode ser útil conhecer a quantidade de sabão formado, onde está o catalisador e quão efetivo foi o processo de lavagem e remoção destes dois componentes.

O procedimento utilizado foi baseado no método Cc 17-19 da AOCS com algumas modificações citadas a seguir.⁴⁷ Foi pesado 10 g de amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL, dissolveu-se a amostra em 49 mL de acetona e 1 mL de água destilada e adicionou-se 2 mL do indicador fenolftaleína 1% (em isopropanol). Esta solução foi titulada até mudança de coloração (de rosa para incolor). Esta primeira etapa resultaria na determinação do catalisador, porém, não foi necessário realizar a titulação, pois não havia quantidade suficiente de catalisador, sensível ao método, em nenhuma das amostras. Sendo assim, o procedimento foi seguido para a determinação de sabão, adicionando-se à mesma solução já preparada, 1 mL de azul de bromofenol (0,4% em água). Esta solução foi

titulada com HCl 0,01 mol L⁻¹ até que a mudança de coloração do azul para o amarelo. O resultado foi obtido em ppm.

3.3.5 Determinação do teor de potássio

Os padrões e amostras foram preparados segundo a Norma EN 14109.⁴⁸ Primeiramente as amostras foram pesadas (0,5 g) em balão de 5 mL. As amostras e os brancos (óleo mineral Specsol) foram diluídos em xileno (Synth) e posteriormente realizou-se a leitura direta das amostras. Para as curvas de calibração foi utilizado padrão de 1000 mg/Kg de potássio em óleo mineral (Specsol) e a partir dele foram realizadas diluições para a obtenção dos padrões, com os quais realizou-se a curva de calibração. Foram realizadas duplicatas das amostras.

Para a determinação de potássio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAS Vario 6 (Analytik Jena). Para a medida dos sinais de absorbância, foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de potássio. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: comprimento de onda (766,5 nm), corrente da lâmpada (6,0 mA), fenda (0,8 nm) e composição de chama 0,06 C₂H₂/Ar.

3.3.6 Determinação de metanol

Para determinar a quantidade de metanol residual no biodiesel, utilizou-se a norma europeia EN 14110.⁴⁹ Primeiramente preparou-se uma solução padrão (ou de referência) de FAME a partir de uma amostra de biodiesel padrão lavada a exaustão para não ter nenhum teor de metanol. A preparação da amostra de FAME consiste em lavá-la com água deionizada 5 vezes em um funil de separação, secá-la por aquecimento a 90 °C sob agitação e pressão reduzida (rotavapor). O teste em branco foi obtido com a pesagem de 5 g deste FAME em um frasco de *headspace*. Para o preparo do padrão, colocou-se uma pequena quantidade de FAME em um balão de 25 mL, adicionou-se 142 µL de metanol e completou-se novamente com o FAME. Deste balão, foram preparados três frascos de *headspace* de 20 mL com 5 g cada, sendo eles denominados de padrão 1, padrão 2 e padrão 3. A partir deste padrão foi obtido o fator de calibração. Para o preparo das amostras, também foram

realizadas em triplicata com a pesagem de 5 g em frasco *headspace*. Foi então adicionado aos padrões e amostras 10 µL de isopropanol grau cromatográfico como padrão interno. Para permitir a dessorção do metanol para a fase gasosa os frascos foram aquecidos a 80 °C, por 45 minutos, usando um banho termostático, construído na oficina mecânica do Instituto de Química da UFRGS. Após este tempo de equilíbrio, um volume de 500 µL foi retirado do *headspace*, usando uma seringa especial para análise de gases, e injetou-se no cromatógrafo.

Todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições experimentais. A determinação foi efetuada num Cromatógrafo GC – 17A SHIMADZU® com detector de ionização na chama (FID), utilizando a coluna capilar OV – 05 (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm) de metil-silicone com 5% grupos fenil. Usou-se Hélio como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min⁻¹. A injeção foi no modo split (1:100). O Injetor e detector foram mantidos a 150 °C, e o aquecimento do forno iniciou com uma temperatura de 50 °C, aumentando 2 °C/min até 100 °C obtendo um total de tempo de corrida de 25 min.

O conteúdo de metanol da amostra foi expresso em % m/m após avaliação dos cromatogramas.

3.3.7 Determinação de água

A determinação de água foi realizada baseada na norma europeia EN ISO 12937 pelo método Coulométrico Karl Fischer.⁵⁰ A análise foi efetuada em laboratório terceirizado, e o equipamento utilizado foi um 756KF Coulometer.

3.3.8 Determinação quantitativa dos ésteres

A determinação de ésteres foi realizada para a amostra de biodiesel não purificada assim como para todas as amostras de biodiesel de diferentes purificações. Esta análise foi realizada baseada na norma EN 14103 em que utiliza a cromatografia gasosa para confirmar a identificação de cada componente da mistura de ésteres, através da comparação com padrões cromatográficos.⁵¹ Os ésteres

metílicos presentes no Biodiesel foram identificados por comparação com os padrões cromatográficos através do tempo de retenção.

Utilizando esta norma, as amostras de biodiesel foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC/FID), sendo usado um equipamento Shimadzu, modelo 17A, com uma coluna cromatográfica Supelcowax-10 (polietileno glicol), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:100) e He como gás de arraste (fluxo de 1,5 mL/min). Detector e injetor foram mantidos a 230 °C. A coluna iniciou com temperatura de 160 °C, permanecendo por 1 min, aumentando 20 °C/min até 200 °C, seguindo um aumento de 5° C/min até 230 °C onde permaneceu por 6 min.

Preparou-se uma solução 10 mg/mL de heptadecanoato de metila em heptano, pesando exatamente 500 mg de heptadecanoato de metila em um frasco volumétrico de 50 mL e levando a marca com heptano. Preparou-se as amostras para a análise pesando-se 100 mg de cada uma em um balão volumétrico de 10 mL, e adicionou-se heptano até a completar o volume. Transferiu-se 100 µL desta solução para um balão volumétrico de 1 mL. Adicionou-se 25 µL da solução de heptadecanoato de metila e completou-se com heptano. O volume injetado foi de 1 µL. A integração foi realizada desde o ácido mirístico (C14:0) até o nervônico (C24:1), considerando todos os picos, incluindo aqueles menores. O conteúdo em ésteres foi expresso em percentagem em massa (m/m).

3.3.9 Determinação de glicerina livre e ligada (mono-, di-, tri- acilgliceróis)

A reação tipicamente usada para a manufatura de combustível biodiesel é a do éster metílico de ácido graxo (FAME), que tem como subprodutos a água e a glicerina. A concentração de glicerina pode indicar a qualidade do biodiesel. A glicerina pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina ligada na forma de glicerídeos. A glicerina total é a soma da glicerina livre e glicerina ligada.⁵²

O monitoramento do nível de glicerina livre e mono, di e triacilgliceróis indica a eficiência do progresso da reação química durante o processo de fabricação do biodiesel. Os glicerídeos podem aparecer em amostras tomadas durante o processo de transesterificação, mas idealmente não devem permanecer no produto final. Os

glicerídeos e a glicerina livre podem fazer o produto comportar-se mais como um sabão do que um combustível. O comprimento da cadeia de carbono no éster metílico de ácido graxo não tem importância primária. A maioria dos combustíveis biodiesel contém cadeias que vão de C12 a C24, com um comprimento médio de cadeia de C18 na forma do éster metílico de ácido graxo (FAME).⁵²

Para a determinação de glicerol e glicerídeos foi utilizada a Norma ASTM D-6584 por Cromatografia em Fase Gasosa (CG) pelo Laboratório ALAC, e pelo fato desta ser uma análise de valor expressivo, em nível de comparação, somente foi realizado para amostra do biodiesel produzido não purificado, purificado com lavagem ácida, purificado com 1% de Magnesol[®] e com 2% de Sílica, os quais obtiveram melhores resultados.⁵³ Num segundo momento esta análise também foi realizada para amostras obtidas da purificação em leito fixo com 1% da Magnesol[®]. Esta análise foi realizada em laboratório terceirizado pela inexistência no Instituto de Química do equipamento necessário para a análise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA INICIAL DA MATÉRIA-PRIMA E DO BIODIESEL PRODUZIDO

Os cromatogramas referentes à determinação da composição qualitativa dos ácidos graxos na matéria-prima (óleo de soja derivatizado) e no biodiesel produzido podem ser vistos na **Figura 9**. É possível observar que os cromatogramas da caracterização do óleo de soja e do biodiesel de óleo de soja são muito semelhantes.

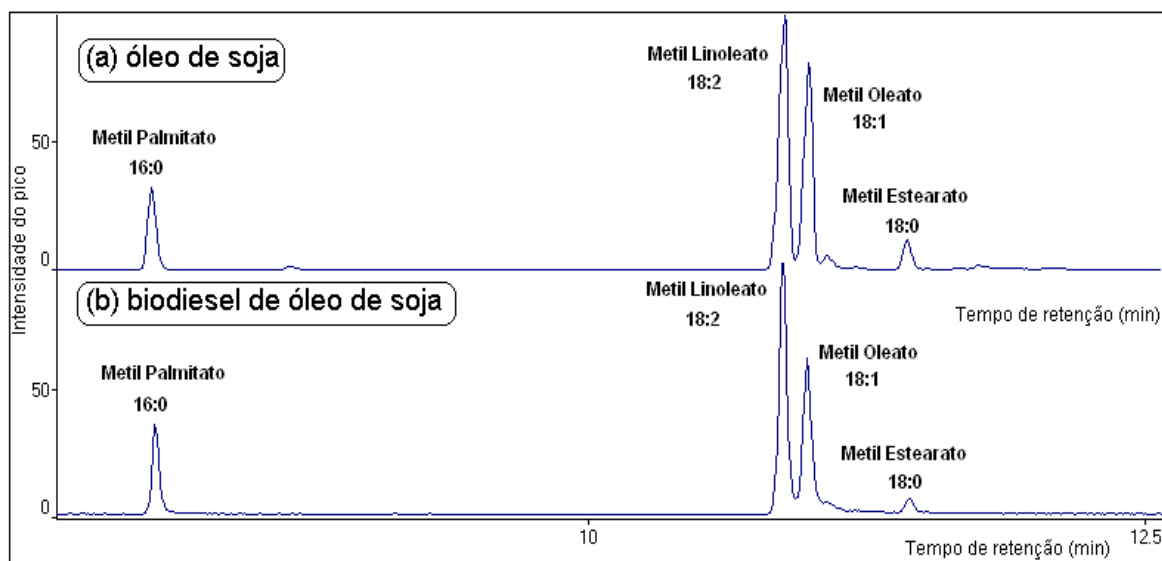


Figura 9: Cromatograma do íon total da amostra de óleo de soja derivatizado (a) e do biodiesel produzido (b). *Condições cromatográficas descritas no texto (item 3.3.1)*

O óleo de soja utilizado como matéria-prima na síntese do biodiesel foi o de uso comercial, sendo assim, apresenta um alto grau de pureza. O índice de acidez determinado foi de 0,0046 mg KOH/g e o índice de iodo encontrado foi 131,84 g de iodo/100 g.

Tanto o Índice de acidez quanto o índice de iodo apresentaram valores correspondentes a amostras de óleo de soja citadas na literatura.^{52,53} O resultado

encontrado para o Índice de iodo diz respeito a maior quantidade de ácidos graxos insaturados, como os ácidos linoleico e oléico, C18:2 e C18:1, respectivamente.

4.2 AVALIAÇÃO DOS DEMAIS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

O valor do rendimento em massa do processo de produção é de grande importância, uma vez que é a razão entre a massa do produto biodiesel obtido antes da purificação e a massa do óleo de soja utilizado como matéria-prima. Neste trabalho o rendimento em massa foi de 98 %, com um desvio padrão percentual de 2%, sendo assim, a produção pode ser considerada como ótima, tanto pelos fatores da reação (temperatura, agitação), como pela proporção de álcool metílico e de hidróxido de potássio utilizados na reação. No **Anexo 1** podem ser vistos os padrões para especificação do biodiesel (B100) segundo a Resolução ANP 42.

A avaliação preliminar do biodiesel após purificação pelos diferentes processos propostos está apresentada na **Tabela IV**.

Tabela IV: Avaliação preliminar para a análise das amostras de biodiesel não purificado e purificado com diferentes procedimentos

Amostra de Biodiesel	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de iodo (%)	Sabão (ppm)	Potássio (ppm)	Teor de água* (%)	Teor de metanol (%)	Teor de ésteres (%)
Não Purificado	0,13 ± 0,01	141,0	1670 ± 7,3	23,2 ± 0,2	0,13	2,13 ± 0,1	101,4 ± 5,0
Purificado com Lavagem Ácida	0,22 ± 0,01	141,0	158,12 ± 3,0	19,9 ± 1,6	0,14	0,01 ± 0,0	111,2 ± 5,0
Purificado com 1% Magnésol	0,17 ± 0,01	141,0	60,84 ± 2,1	1,10 ± 0,1	0,05	0,23 ± 0,1	101,3 ± 5,0
Purificado com 2% Magnésol	0,16 ± 0,01	141,0	60,85 ± 2,1	1,20 ± 0,0	0,08	0,33 ± 0,1	98,80 ± 5,0
Purificado com 1% Sílica	0,15 ± 0,01	141,0	60,81 ± 2,3	< LD	0,07	0,50 ± 0,0	111,2 ± 5,0
Purificado com 2% Sílica	0,14 ± 0,01	141,0	60,80 ± 2,5	< LD	0,05	0,32 ± 0,1	106,3 ± 5,0
Purificado com 1% Amberlite	0,16 ± 0,01	141,0	152,0 ± 4,3	16,7 ± 1,2	0,1	0,30 ± 0,1	103,9 ± 5,0
Purificado com 2% Amberlite	0,14 ± 0,01	141,0	182,6 ± 5,0	2,60 ± 0,3	0,09	0,39 ± 0,0	98,77 ± 5,0
Purificado com 1% Purolite	0,15 ± 0,02	141,0	212,9 ± 5,3	10,5 ± 1,5	0,12	0,44 ± 0,1	108,3 ± 5,0
Purificado com 2% Purolite	0,21 ± 0,01	141,0	243,3 ± 2,7	< LD	0,11	0,59 ± 0,0	95,79 ± 5,0

n = 3

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

LD = 0,15 mg kg⁻¹

Nota-se que com relação ao biodiesel não-purificado, o Índice de acidez aumentou levemente depois da purificação. Tal fato pode ser explicado, pois tanto a lavagem ácida como os adsorventes possuem um pH mais baixo, conferindo uma pequena adição de acidez ao biodiesel. Todas as amostras ficaram abaixo do máximo permitido pela Resolução 42 da ANP (0,80 mg KOH/g).

O Índice de iodo e o teor de ésteres não foram fatores agravantes na escolha dos melhores purificantes para dar continuidade nas análises, uma vez que até mesmo sem ser purificado, o biodiesel atenderia estes resultados de acordo com os limites estabelecidos pelas normas já mencionadas. A explicação para esse fato, é que a purificação não tem interferência na estrutura de origem, ou seja, nos ácidos graxos insaturados da matéria-prima utilizada. E o teor de ésteres, da mesma forma também não interferiria, pois é o produto da reação de transesterificação, e este já está formado, podendo apenas ser modificado com o tempo, pelas reações de oxidação e polimerização.

A legislação não define os limites máximos no teor de sabão no biodiesel para comercialização, mesmo sendo estes contaminantes inevitáveis e geradores de graves conseqüências no motor. Durante a reação de transesterificação, enquanto a reação dos íons metóxido com glicerídeos reversivelmente forma ésteres metílicos, a reação dos íons hidróxido com todos os ésteres irreversivelmente formam sabão. Este sabão, se acidificado formará ácido graxo, acarretando no aumento do número de acidez do éster metílico.³² Observando os resultados, este parâmetro foi um dos que mais apresentou diferença quando comparado o biodiesel não purificado com qualquer uma das amostras de biodiesel purificadas. Entre as amostras purificadas, foi possível perceber a redução, em ppm, de sabão com os purificantes Magnesol® e Sílica, em 1% e 2% (m/m).

A partir dos resultados encontrados para o teor de água, ficou bastante clara a necessidade de purificar o biodiesel após sua obtenção, pois o mesmo não purificado apresentou valor acima do limite especificado pelas normas. A origem dessa umidade é dos reagentes utilizados antes da reação, principalmente o catalisador e o metanol que são bastante higroscópicos e também devido ao excesso de metanol utilizado que permanece no produto ao final da reação. Além disso, a glicerina livre também presente no produto, faz com que o biodiesel se torne

ainda mais higroscópico. Desta forma se faz necessário purificar o biodiesel assim que ele é produzido.

De acordo com os resultados, nem todos os métodos de purificação foram eficientes. O método que apresentou melhores resultados foi o da purificação por via seca com a utilização de 1% de Magnesol[®] e 2% de Sílica. Como pode ser observado na **Tabela IV**, o método de purificação por via úmida com lavagem ácida apresentou resultado ainda maior do que a amostra de biodiesel não purificado provavelmente pelo fato de ter sido utilizado um excesso de água de lavagem para a solubilização do glicerol e do metanol residual. Esse excesso de água se faz necessário devido à presença de mono e diacilgliceróis, onde, se fosse utilizada pouca água, acarretaria na formação de emulsão, dificultando posteriormente a separação dos ácidos graxos livres bem como dos ésteres formados.

O metanol existente no biodiesel deve ser inferior a 0,5% (m/m) e, segundo os dados obtidos, as amostras purificadas com 2% de Purolite PD 206[®] e 1% de Sílica apresentaram valores um pouco acima deste limite. Apesar de o metanol residual poder ser retirado através da purificação, o resultado também dependerá do tempo e temperatura de evaporação do biodiesel antes da purificação. Como para a realização desta primeira etapa de purificações o biodiesel foi evaporado em diferentes momentos, o teor de metanol não foi um bom parâmetro para a escolha do melhor método, apenas foi levado em consideração à importância da evaporação quando se compara o biodiesel não purificado com o purificado.

A partir destes resultados preliminares, as amostras de biodiesel purificado com 1% de Magnesol[®] e purificado com 2% de Sílica (linhas 3 e 6 da **Tabela IV**) foram selecionadas por apresentarem melhores resultados. Aplicando os métodos de purificação selecionados, foram obtidas novas amostras em quintuplicata, e as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados podem ser vistos na **Tabela V**. Estas amostras além do biodiesel não purificado e o purificado com lavagem ácida, foram também analisadas quanto ao teor de glicerina livre e combinada, e os resultados também podem ser vistos na **Tabela V**. As duas primeiras colunas são compostas pelos resultados obtidos anteriormente da **Tabela IV** para facilitar a comparação com os procedimentos de purificação utilizados.

Tabela V: Comparação entre o biodiesel não purificado, purificado com lavagem ácida, purificado com 1% de Magnesol® e purificado com 2% de Sílica

	Biodiesel não Purificado	Biodiesel purificado		
		Lavagem Ácida	1% Magnesol®	2% Sílica
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,13 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,19 ± 0,02
Sabão (ppm)	1670 ± 7,3	158,1 ± 3,0	84,48 ± 4,2	73,51 ± 2,6
Potássio (ppm)	23,2 ± 0,2	19,9 ± 1,6	0,480 ± 0,06	10,4 ± 0,9
Teor de metanol (%)	2,1 ± 0,1	0,01 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Teor de água* (%)	0,13	0,14	0,05	0,05
Glicerina total* (%)	0,54	0,36	0,34	0,39
Glicerina livre* (%)	0,26	0,01	0,02	0,03
Monoacilgliceróis* (%)	0,14	0,15	0,15	0,16
Diacilgliceróis* (%)	0,05	0,07	0,06	0,07
Triacilgliceróis* (%)	0,09	0,13	0,11	0,13

n = 3

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

O índice de acidez apresentou mínima variação mínima, como já era esperado, e se manteve dentro das especificações para todas as amostras. Já o teor de potássio apresentou diferença significativa, onde apenas as amostras purificadas com Magnesol® obtiveram resultados aceitáveis. Os resultados de índice de acidez e de teor de potássio podem ser melhor observados no gráfico da **Figura 10**, na qual são considerados os desvios-padrão obtidos para as análises realizadas em triplicata.

Os valores encontrados em ppm para sabão mais uma vez se mantiveram próximos e mais baixos para os métodos de purificação por via seca utilizando 1% de Magnesol® e 2% de sílica. O resultado encontrado para amostra de biodiesel purificado com lavagem ácida poderia ser menor caso houvesse maior número de lavagens em seqüência, porém haveria maior consumo de água e, conseqüentemente, geração de maior volume de efluente. O gráfico representado na **Figura 11** apresenta uma melhor visualização deste resultado.

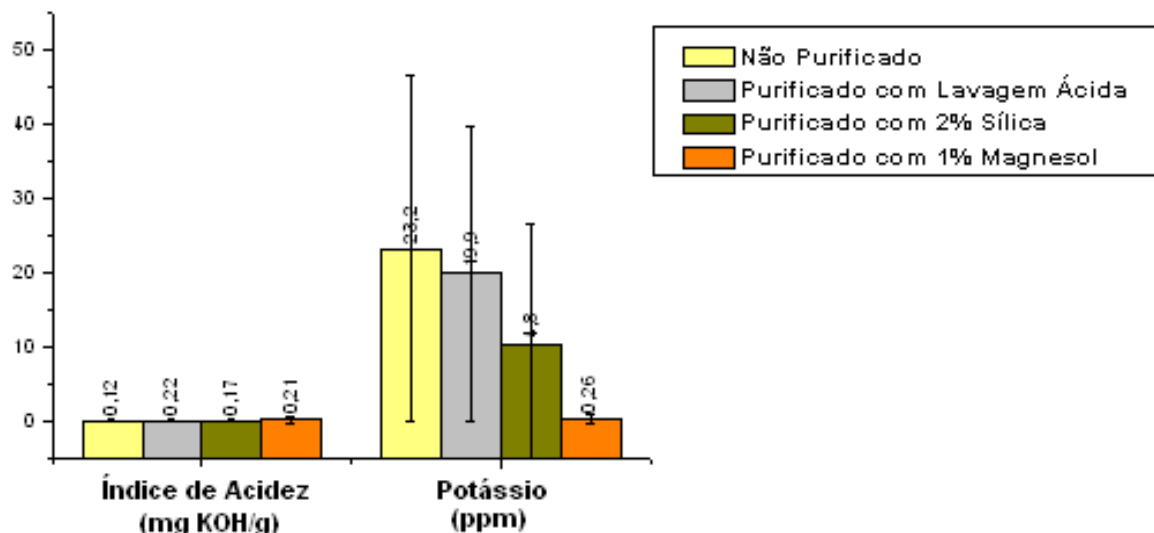


Figura 10: Índice de acidez e teor de potássio para amostras não purificada e purificada com diferentes tratamentos

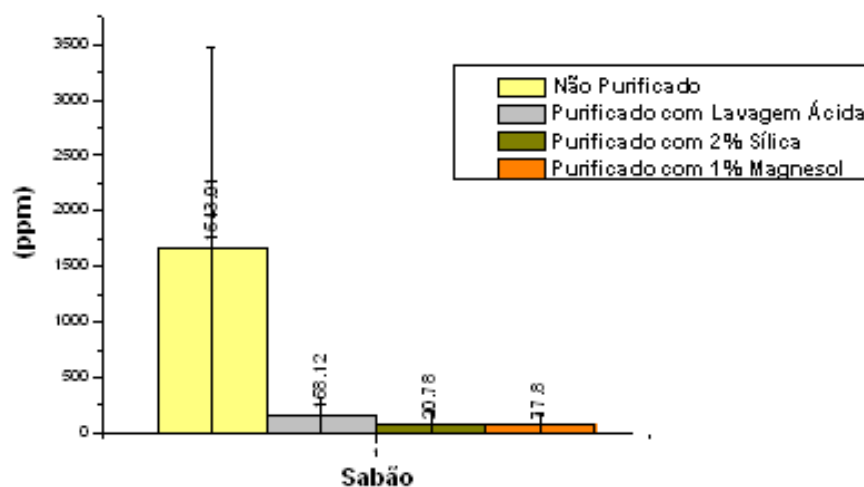


Figura 11: Teor de sabão para as amostras não purificada e purificada com diferentes tratamentos

Além de monitorar a eficiência da reação, a análise de glicerina livre e ligada demonstrou ser de grande importância no que diz respeito à pureza da amostra de biodiesel. Considerando que as amostras de biodiesel não apresentaram como variável o processo de produção nem mesmo o lote, foi possível estabelecer diferenças nos resultados obtidos para glicerina livre quando comparado às amostras purificadas com a não purificada. Sendo assim, a amostra de biodiesel

sem qualquer purificação não atenderia as especificações do biodiesel segundo a ANP. A **Figura 12** possibilita uma melhor visualização dos resultados relativos à análise de glicerina total, livre e ligada.

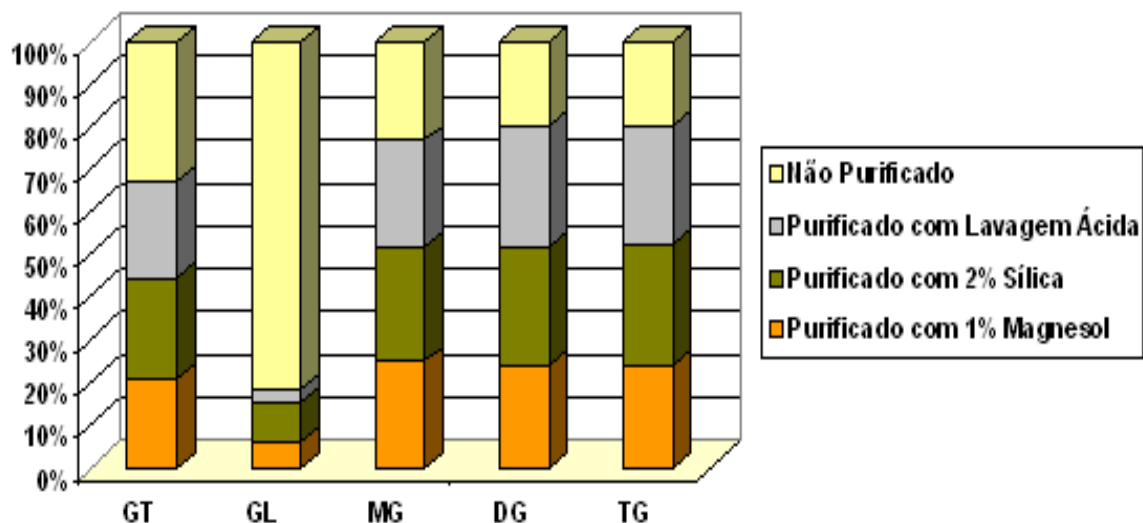


Figura 12: Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) em amostras não purificadas e purificadas com diferentes tratamentos

Comparando-se todos os resultados apresentados na **Tabela V** pode-se perceber a melhor performance dos dois processos de purificação por adsorção em fase sólida. A maior vantagem nestes dois processos (sílica ou magnesol) se dá no tempo de análise e na redução de resíduos aquosos.

O Magnesol[®] também representa uma economia considerável porque com a utilização de apenas 1 % deste material em relação à massa de biodiesel, obtém-se um produto com aceitação e especificado de acordo com as normas brasileiras.

A partir desses resultados, enviou-se uma amostra do magnesol contaminado com biodiesel para a análise no laboratório da Faculdade de Agronomia para a determinação dos principais contaminantes e verificar a possibilidade de utilização do mesmo como corretivo de solo (adubo). Os resultados desta análise estão apresentados na **Tabela VI**.

Tabela VI: Análise da amostra de magnesol contaminada durante a purificação do biodiesel por via seca

Parâmetro	Teor
Silicato de magnésio	80 %
Glicerina	10 %
Potássio + sabões	5 %
Biodiesel	5 %
Metanol	<2 %
ph	9 a 10
Avaliação agrônômica	<i>“Todos os componentes são ou biodegradáveis ou úteis no enriquecimento do solo se usados como corretivo”</i>

Os resultados da **Tabela VI** reforçam a utilização deste adsorvente na purificação do biodiesel obtido a partir o óleo de soja, indicando mais um ponto favorável à sua utilização na purificação do biodiesel. A fórmula molecular do magnesol é $MgO:2.6SiO_2 \cdot H_2O$ e a ficha MSDS deste composto está apresentada no **Anexo 2**. Segundo estes dados, não há qualquer indício de toxicidade que impeça a disposição dos resíduos sólidos em terreno apropriado à agricultura.

4.3 COMPARAÇÃO DO MÉTODO DE PURIFICAÇÃO EM BATELADA COM O LEITO FIXO

Considerando-se a boa eficiência em purificar biodiesel de óleo de soja e a possibilidade de utilizá-lo como corretivo de solo, o adsorvente Magnesol[®] foi selecionado para realização de análises em leito fixo (coluna de vidro). Os resultados foram satisfatórios, a não ser para o teor de água que ficou acima do limite permitido pela legislação.

A **Tabela VII** faz uma comparação dos resultados obtidos através da utilização em batelada com 1% de Magnesol[®], anteriormente realizada, com a aplicação deste na mesma proporção em leito fixo.

Tabela VII: Comparação do método de purificação de biodiesel de soja aplicando 1% de Magnesol[®] em batelada e em leito fixo.

	Amostra de Biodiesel	
	Batelada	Leito Fixo
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28 ± 0,02	0,28 ± 0,02
Sabão (ppm)	84,48 ± 4,20	nd
Potássio (ppm)	0,48 ± 0,06	nd
Teor de metanol (%)	0,6 ± 0,1	0,38 ± 0,12
Teor de água* (%)	0,05	0,16
Glicerina total* (%)	0,34	0,15
Glicerina livre* (%)	0,02	0,002
Monoacilgliceróis* (%)	0,15	0,017
Diacilgliceróis* (%)	0,06	0,13
Triacilgliceróis* (%)	0,11	nd

nd = não detectado

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

Como pode ser observado na **Tabela VII** o índice de acidez, foi igual para ambas amostras. O teor de metanol foi menor para amostras purificadas em leito fixo, mas esse parâmetro, como já mencionado, vai depender muito da evaporação realizada antes da purificação. Para melhor entender esse fato, foi realizado uma comparação entre amostra de biodiesel não purificada com amostra apenas evaporada a 90 °C durante 10 minutos, e também, com amostra evaporada a 90 °C e seguida de purificação com 1% de Magnesol[®] em leito fixo. O gráfico que apresenta esse resultado está representado pela **Figura 13**.

Como pode ser observado na **Figura 13**, existe uma redução considerável quando se submete o biodiesel à evaporação do metanol residual, de 2,13% para 1,63%. Mas esta evaporação não foi o suficiente para que a amostra estivesse dentro do limite estabelecido pela ANP (0,5%). Como pode ser visto, da evaporação da amostra a 90 °C até a purificação em leito fixo com 1% de Magnesol[®] obteve queda de mais de 70% do teor de metanol, ficando a amostra dentro do limite especificado para este parâmetro.

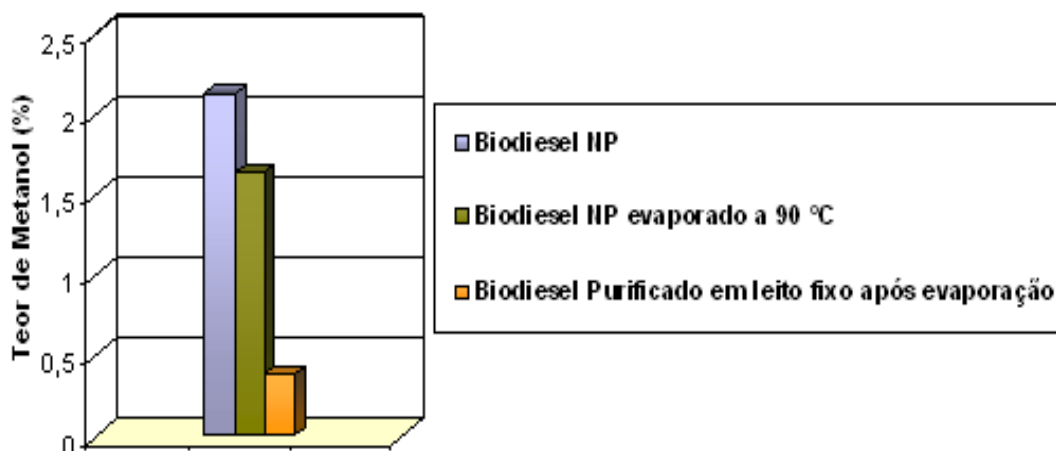


Figura 13: Comparação gráfica do teor de metanol presente em amostra de biodiesel NP (não purificado), evaporado a 90 °C e purificado em leito fixo após evaporação

O teor de água ficou acima do limite especificado pelas normas brasileiras para as amostras purificadas em leito fixo com 1% de Magnesol[®]. Isto pode ter ocorrido devido à característica expansiva do adsorvente, que aumenta sua capacidade de adsorção na medida em que expande sua superfície. Este fato ocorre pelo contato do adsorvente com as moléculas de água que é maior durante a utilização em batelada onde o tempo de agitação e interação com a amostra é maior. A **Figura 14** possibilita uma melhor visualização dos resultados relativos ao índice de acidez, teor de água e teor de metanol.

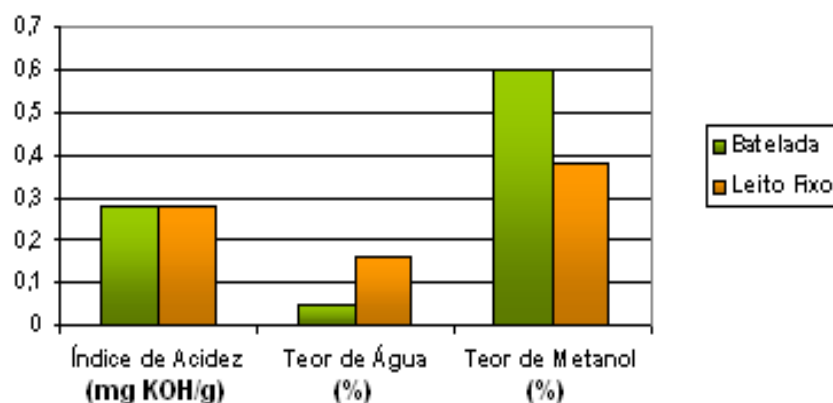


Figura 14: Índice de acidez, teor de água e teor de metanol para purificação de amostras de biodiesel em batelada e em leito fixo

O sabão e o potássio foram totalmente removidos da amostra quando esta foi purificada em leito fixo demonstrando total eficiência do adsorvente quando utilizado através deste método de purificação. A utilização do adsorvente em batelada também foi eficiente resultando valores dentro do limite especificado. O gráfico destes resultados pode ser observado na **Figura 15**.

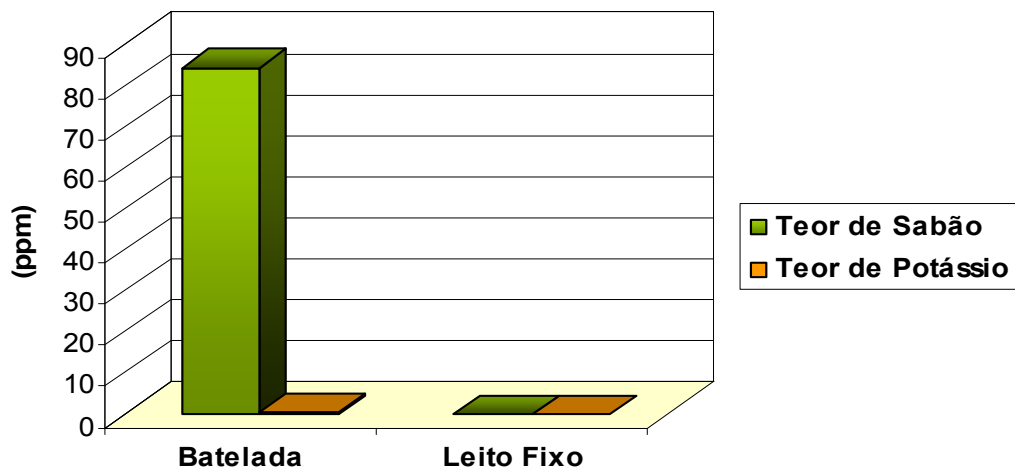


Figura 15: Teor de sabão e potássio para amostras de biodiesel purificadas em batelada e em leito fixo

O gráfico representado na **Figura 16** faz um paralelo entre a purificação por batelada e a purificação em leito fixo para os parâmetros de glicerina total, livre e combinada. Como pode ser observado, o leito fixo se mostrou mais eficiente, apenas apresentando maior resultado para diacilgliceróis. Independente disso, os dois métodos resultaram em amostras adequadas à legislação brasileira para esses parâmetros.

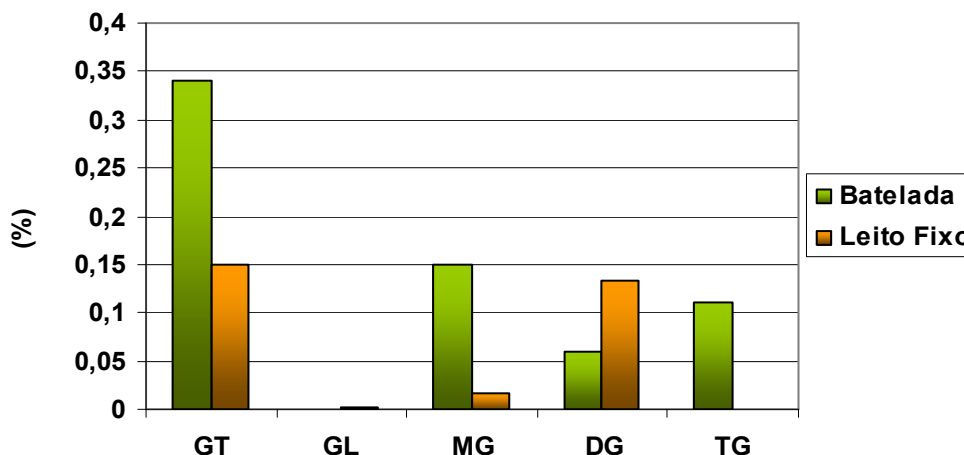


Figura 16: Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) de amostras purificadas em batelada e em leito fixo

4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO DO ADSORVENTE MAGNESOL[®] PARA SUA REUTILIZAÇÃO.

O adsorvente Magnesol[®] foi testado quanto à sua capacidade de saturação visando um melhor aproveitamento do produto através da sua reutilização para obter maior economia no processo de purificação bem como redução de resíduo sólido. O método de purificação empregado foi o de leito fixo com a utilização de 1% de Magnesol[®].

A **Tabela VIII** apresenta os resultados encontrados a partir deste estudo.

Como podem ser observados na **Tabela VIII**, o índice de acidez e o potássio tiveram um aumento dos resultados com a reutilização do adsorvente, o que já era esperado, mas mesmo depois de três vezes utilizado, a amostra purificada estava de acordo com as normas exigidas pela legislação. O sabão, parâmetro não especificado pelas normas, não foi encontrado nas amostras purificadas em leito fixo. O gráfico representado na **Figura 17** ilustra melhor esses resultados.

Tabela VIII: Resultados referentes à avaliação da capacidade de saturação do adsorvente Magnesol[®] para sua reutilização na purificação de biodiesel.

	1° Utilização	2° Utilização	3° Utilização
Índice de acidez (%)	0,28 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,46 ± 0,01
Sabão (ppm)	nd	nd	nd
Potássio (ppm)	nd	0,8 ± 0,0	1,2 ± 0,0
Teor de metanol (%)	0,3 ± 0,03	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,01
Teor de água* (%)	0,16	0,08	0,05
Glicerina total* (%)	0,153	0,075	0,052
Glicerina livre* (%)	0,002	0,002	0,002
Monoacilgliceróis* (%)	0,017	0,057	0,043
Diacilgliceróis* (%)	0,134	0,016	0,007
Triacilgliceróis* (%)	nd	nd	nd

nd = não detectado

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

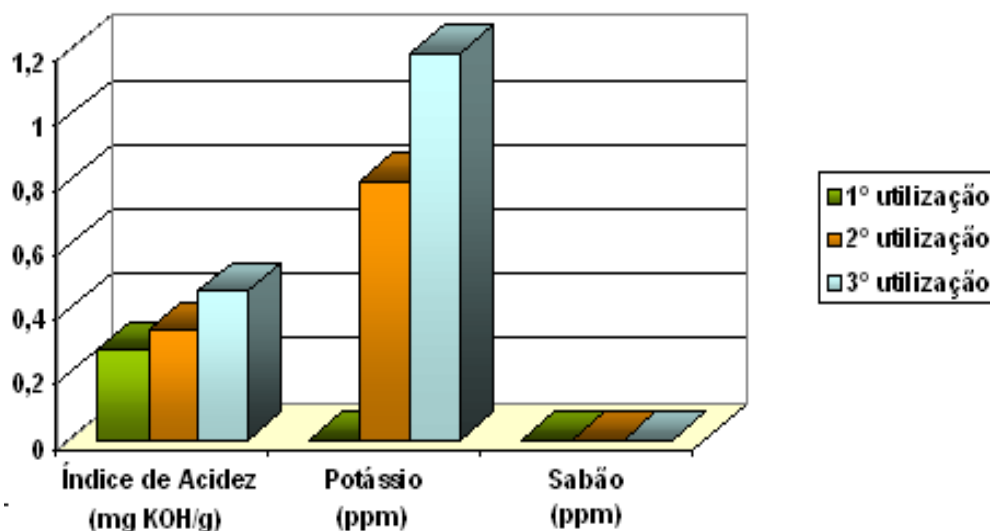


Figura 17: Índice de acidez, teor de sabão e potássio obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol[®]

Os resultados obtidos para o teor de metanol e teor de água foram melhorando à medida que o adsorvente era reutilizado. O teor de água, por exemplo, somente apresentou resultado dentro do limite especificado após a terceira reutilização do Magnesol[®]. Apesar da inexistência de artigos publicados sobre o assunto, sugere-se que este fato tenha ocorrido devido ao método de leito fixo utilizado. Como já mencionado anteriormente, de acordo com fornecedor, esse adsorvente apresenta característica expansiva, que aumenta sua capacidade de adsorção na medida em que expande sua superfície. Sendo assim supõe-se que para compostos polares ele atue desta forma.

A **Figura 18** representa o gráfico para a determinação dos teores de metanol e água nas amostras de biodiesel.

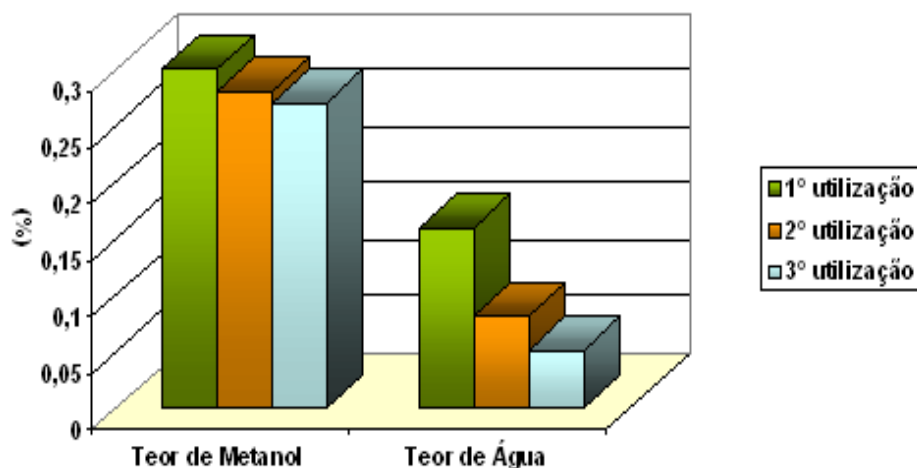


Figura 18: Teor de metanol e teor de água, obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol[®]

Os resultados de glicerina total, livre e ligada não apresentam muita coerência. Ora aumenta a eficiência do adsorvente com a reutilização, ora diminui. Tal fato pode ser observado nos resultados de mono e diacilgliceróis. Porém, pode ser considerada uma média desses resultados através da glicerina total, que é a soma da glicerina livre e a ligada. Sendo assim, da mesma forma que para o teor de metanol e água, a eficiência tende a aumentar com a reutilização do adsorvente promovendo uma melhora no resultado da purificação. Provavelmente esse fato

também seja explicado pela característica expansiva do Magnesol® para com os compostos polares. O gráfico destes resultados pode ser observado na **Figura 19**.

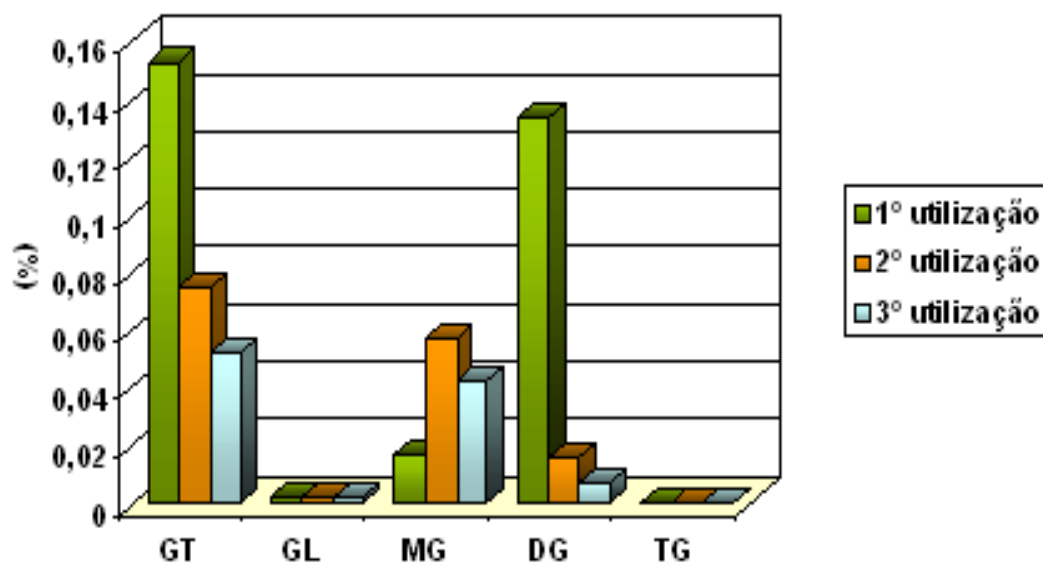


Figura 19: Concentração de glicerina total (GT), glicerina livre (GL), monoacilgliceróis (MG), diacilgliceróis (DG) e triacilgliceróis (TG) obtidos após reutilização do adsorvente Magnesol®

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados e discutidos permite que se conclua que:

1. Os procedimentos de purificação usados, tanto por via úmida como por via seca em batelada (com 1% de Magnesol[®] e 2% de Sílica) produziram um biodiesel com qualidade aceita pela especificação brasileira;
2. Os procedimentos utilizando Purolite PD 206[®] e Amberlite BD10 DRY[®] também apresentaram resultados aceitáveis, exceto pelo teor de sabões e potássio;
3. A análise do Magnesol[®] usado para a purificação indicou que seu uso como corretivo de solo agriculturável é uma alternativa potencial para agregar valor ao biodiesel produzido;
4. Qualquer dos processos de purificação de biodiesel pelo uso de adsorventes apresenta a vantagem da redução drástica de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto;
5. O processo industrial que vier a utilizar um adsorvente na etapa de purificação também poderá ter o tempo total de produção bastante reduzido uma vez que a lavagem com água requer o uso de dois ciclos de lavagem e uma etapa de centrifugação, que são processos geralmente demorados;
6. A utilização de Magnesol[®] em leito fixo não foi eficiente para os parâmetros de Teor de água, ficando acima dos valores especificados pela ANP;
7. Devido à característica expansiva do Magnesol[®], recomenda-se que este seja reutilizado em leito fixo somente após aplicação em batelada do produto, para garantir que a área da superfície tenha expandido o suficiente para adsorver água;
8. Após avaliação dos resultados, sugere-se que o biodiesel seja purificado assim que produzido, isto é, só seja armazenado depois de purificado;
9. Considerando-se fortes conseqüências geradas pela presença de sabão em motores, e a grande variação de resultados encontrados para esse parâmetro, faz-se necessário o estabelecimento de limite de sabão em biodiesel pelos órgãos fiscalizadores;

10. O tempo de evaporação de metanol residual deve ser controlado para que haja sua máxima evaporação, garantindo valores baixos para esse parâmetro, cuidando para não danificar o biodiesel.

***ATIVIDADES SUGERIDAS PARA
CONTINUIDADE DO ESTUDO***

6 ATIVIDADES SUGERIDAS PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

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

1. Realizar mais seqüências de utilização do Magnesol® em leito fixo para avaliar limite de saturação do produto;
2. Testar o método de purificação por adsorção em biodiesel de outras matérias – primas;
3. Avaliar eficiência de adsorventes orgânicos na purificação de biodiesel;
4. Testar outros adsorventes sintéticos;
5. Recuperar o Magnesol® utilizado após a purificação através de lavagem com solvente;
6. Testar diferentes tempos de evaporação do metanol residual de modo que não comprometa o biodiesel produzido;
7. Testar reutilização do Magnesol® em batelada;
8. Estudar o limite de evaporação do metanol residual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Penteado, M.C.; Mestrado Profissionalizante em Engenharia Automotiva – Escola Politécnica da USP, São Paulo, **2005**, 177p.
2. Martins, D.J.M.; Relatório interno, PET-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, **2006**.
3. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, 10, 248-268.
4. Oliveira, L.B.; Costa, A.O.; IVIG-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, **2001**.
5. Felizardo, P.M.G.; Relatório de Estágio. QUERCUS – Centro de Informação de Resíduos, Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal, **2003**. 127p.
6. Mittelbach, M.; *Bioresource Technology* **1996**, 56, 7-11.
7. Peterson, C. L.; Hustrulid, T.; *Biomass and Bioenergy* **1998**, 14, 91-101.
8. Sheehan, J.; Camobreco, V.; Duffield, J.; Graboski, M.; Shapouri, H.; *National Renewable Energy Laboratory* **1998**. 286 p.
9. Tüv, Future Application Technologies – Biodiesel for Vehicles. Tüv Bayern. Holding AG, **2002**. 53p.
10. EPA – United States Environmental Protection Agency. EPA 420-P-02001. Final report, October, **2002**.
11. Makareviciene, V.; Janulis, P.; *Renewable Energy* **2003**, 28, 2395-2403.
12. Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; *Química Nova* **2005**, 28.
13. <http://www.biodiesel.gov.br/faq.html>, acessado em 14 de agosto **2007**.
14. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 795, de 15 de dezembro de 1993. Diário Oficial da União, Brasília, 20 dez. 1993. <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=4355>. Acessado em 27 de novembro **2007**.
15. Kucek, K.T.; Mestrado em Química Orgânica - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, **2004**. 123p.
16. Dall'Agnol, A.; Embrapa, 2008. Disponível em: <http://brasilbio.blogspot.com/2008/02/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.html>. Acessado em 13 de abril **2008**.

17. Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, 4, 111-133.
18. Marckley, K.S.; *Fatty Acids*, 2nd ed. New York: Interscience, **1960**.
19. Barnwal, B. K.; Sharma, M. P.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, 9, 363-378.
20. Darnoko, D.; Cheryan, M.; *Journal of American Oil Chemical Society* **2000**, 77, 1263-1267.
21. Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; Disponível em: <http://ivig.coppe.ufrj.br/doc/cnpg1.pdf>. Acessado em 20 de junho de **2007**.
22. Tomasevic, A.V., Marinkovic, S.S.; *Fuel Process Technol* **2003**, 81, 1-6.
23. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, Portaria ANP 255. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/audiencias_publicas.asp> Acessado em 28 de março de 2007.
24. Bondioli, P.; Bella, L. D.; *European Journal. Lipids Science. Technology* **2005**, 107, 153-157.
25. Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; Almeida, J.A.; Schellet, C.; Lohrlein, H.P.; Krause, R. *Trans ASAE* **2002**, 45(3), 525-529.
26. Knothe, G.; *Journal of American Oil Chemist Society* **2006**, 83, 823-833.
27. Lebedevas, S.; Vaicekauskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energy & Fuels* **2006**, 20, 2274-2280.
28. Hajimahmoodi, M.; Heyden, Y.V.; Sadeghi, N.; Jannat, B.; Oveisi, M. R.; Shahbazian, S.; *Talanta* **2005**, 66, 1108-1116.
29. Joshi, R.M.; Pegg, M.J.; *Fuel* **2007**, 86, 143-151.
30. Yori, J.C.; D'Ippolito, S.A.; Pieck, C.L.; Vera, C.R.; *Energy Fuels* **2007**, 21, 347-353.
31. Zhou, W.; Boocock, D.B.G.; *Journal of American Oil Chemist Society* **2006**, 83, 12.
32. Mahajan, S.; Konar, S.K.; Boocock, D.G.B.; *Journal of American Oil Chemists Society* **2007**, 84:189-195.
33. Bertram, B.; Abrams, C.; Cooke, B.; American Patent US 2005/0081436-A1, **2005**.

34. Nakayama, M.; Tsuto, K.; European Patent EP 1,477,549, **2004**.
35. Karaosmanoglu, F.; Cigizoglu, K. B.; Tuter, M.; Ertekin, S.; *Energy & Fuels* **1996**, 10, 890.
36. Kucek, K.; Aparecida, M.; Oliveira, C.; Wilhelm, M.H.; Ramos, L.; *Journal of American Oil Chemist Society* **2007**, 84:385–392
37. Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Zhang, Z.; *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, 184–188.
38. Turkey, S.; Yucel, S.; Tolay, M.; Erdaq, S.; American Patent US 2006/0269464-A1, **2006**.
39. Cooke, B.S.; Abrams, C.; Bertram, B. American Patent US 0509959P, **2003**.
40. Löbo, I.; Xavier, G.; de Almeida Neto, J.; Teixeira, L.; Parente, E.; Oliveira, A.; Cruz, R.; Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/plantapiloto31.pdf> acessado em 14 de agosto de **2007**.
41. http://www.ecopress.org.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php?id_pag=22&id_jornal=2&id_noticia=22836, acessado em 26 de setembro **2006**.
42. Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.; Química Analítica Quantitativa Elementar. São Paulo: Edgard Blücher, **2001**. 308p.
43. Morita, T; Assumpção, R. M. V.; Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2. ed. Editora Edgar Blucher. **1995**, 276p.
44. EN 14104, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value, European Committee for Standardization, **2001**.
45. EN 14111, Fat and oil derivatives – Fatty acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value, European Committee for Standardization, **2003**.
46. Legislação e Normas sobre Biodiesel, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/legislacao.html>, e/ou em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>, acessados em 10 de agosto de **2007**.
47. Cc 17.19 AOCS, Soup and Catalyst Measurement.
48. EN 14109, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of potassium content; European Committee for Standardization, **2001**.

49. EN 14110, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of methanol content; European Committee for Standardization, **2001**.
50. EN ISO 12937, Petroleum products – Determination of Water – Coulometric Karl Fischer titration method (ISO 12937:2000).
51. EN 14103, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, European Committee for Standardization, **2001**.
52. Ruppel, T.; Hall, G.; *Revista Analytica*. Determinando Caminhos para as Ciências da Vida, Agosto/Setembro **2007**, 30, 90-95.
53. ASTM Method D-6584, Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B100 Biodiesle Methyl Esters by Gás chromatography.
54. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L.; *Applied Catalysis A: General* **2006**, 300:67–74.
55. Amaral, L.; Jaigobind, S.; Jaigobind, A.G.; Óleo de Soja. Dossiê Técnico. *Instituto de Tecnologia do Paraná*, Novembro **2006**.

ANEXOS

ANEXO 1: TABELA COM A ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100, DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO 42 DA ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298,4052	-
Viscos. Cinem. a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e Sedim. máx. (4)	% vol.	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destil. 90% vol. rec. máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	Mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8,9)	EN 14105, EN 14106 (8,9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
Monoglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
triacilgliceróis (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8,9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	H	6	-	-	EN 14112 (8)

(1) LII – Limpido e isento de impurezas; (2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade; (5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica; (6) 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; (7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica; (9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triacilgliceróis, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicérides, triacilgliceróis.

ANEXO 2: FICHA MSDS DO MAGNESOL



MATERIAL SAFETY DATA SHEET
(Conforms to CFR 1910.1200)

1 IDENTIFICATION OF SUBSTANCE		
TRADE NAME:	MAGNESOL®	
GRADES:	R Series	
SUPPLIER:	The Dallas Group of America, Inc. 374 Route 22 P.O. Box 489 Whitehouse, NJ 08888 Tel: 908-534-7800 FAX: 908-534-0084	
Information department:	Product Safety Department	
2 COMPOSITION/DATA ON INGREDIENTS		
<u>CAS No.</u>	<u>Description</u>	<u>% Min.</u>
1343-88-0	Magnesium Silicate	97
3 HAZARDS IDENTIFICATION		
MAGNESOL® products are not explosive, flammable, or combustible.		
Mild irritant to eyes, skin, and respiratory system.		
HMIS ratings (scale 0-4)		
0 Health	Health = 0	
0 Fire	Fire = 0	
0 Reactivity	Reactivity = 0	
4 FIRST AID MEASURES		
Inhalation:	Drink water to clear the throat, blow nose to clear respiratory passages.	
Ingestion:	Incidental ingestion of this product does not require first aid.	
Skin Contact:	Wash exposed area thoroughly with soap and water.	
Eye Contact:	Flush eyes with plenty of water. Call a physician if irritation persists.	
5 FIRE FIGHTING MEASURES		
EXTINGUISHING MEDIA:	Select the proper media to extinguish a surrounding fire.	

6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

SPELL CLEANUP METHODS: Sweep or vacuum spilled material; the use of a sweeping compound/dust suppressant is suggested. Make sure that all personnel involved in housekeeping and spill clean-up follow good industrial hygiene practices and wear proper personal protective equipment.

7 HANDLING AND STORAGE

USAGE PRECAUTIONS: None in designated use.
STORAGE PRECAUTIONS: None in designated use.
STORAGE CRITERIA: No special requirements.

8 EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH) - The 1998-99 issue does not list magnesium silicate in the substance index. A threshold limit value - time weighted average (TLV-TWA) of 10 mg/m³ of total dust is recommended for substances for which no specific TLVs have been assigned.

PROTECTIVE EQUIPMENT:
VENTILATION: No special requirements.
RESPIRATORS: If the airborne concentration exceeds the ACGIH recommended TLV, an approved dust mask should be worn.
PROTECTIVE GLOVES: Not required.
EYE PROTECTION: Not required.
OTHER PROTECTION: Not required.
HYGENIC WORK ROUTINES: No special requirements.

9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Normal Physical State @ 68°F:	White, odorless powder
Melting Point:	N/A*
Absolute Density (H ₂ O = 1)	N/A*
Solubility in Water:	Insoluble
Vapor Pressure:	N/A*
Viscosity:	N/A*
Boiling Point:	N/A*
Vapor Density:	N/A*
% Volatile:	N/A*
Evaporation Rate:	N/A*
Ignition Temperature:	N/A*

*N/A - Not applicable

10 STABILITY AND REACTIVITY

Stability: Stable
Polymerization: Will not and cannot occur
Conditions and Materials to Avoid - None in designated use. In sufficient quantity, a filter cake composed of a flammable organic liquid absorbed on MAGNESOL® or other filter materials such as diatomaceous earth, perlite, or natural clays may be pyrophoric.

11 TOXICOLOGICAL INFORMATION

Hill Top Biolabs, Inc.
Cincinnati, OH, 1989.

- a) Albino male rat: Acute oral - LD50 > 5.0 g/kg
- b) Albino rabbit: Acute dermal - LD50 > 2.0 g/kg
Primary Irritation Index 0.80
0 = No erythema (skin redness)
1 = Very slight erythema
- c) Albino rabbit: Eyes-Mild irritation and conjunctivitis.

The above study was specific to MAGNESOL® with the formula MgO:2.6SiO₂•H₂O. The conclusions of this test were:

- a) MAGNESOL® is classified as non-toxic by oral administration.
- b) It is not a primary skin irritant or a corrosive by dermal application.
- c) It is not classified as toxic by dermal administration.
- d) It is classified in Toxicity Category III by ocular administration.

This product does not contain any ingredient designated by IARC, NTP, ACGIH, or OSHA as probable or suspected human carcinogens.

12 ECOLOGICAL INFORMATION

WATER HAZARD CLASSIFICATION: Not a known pollutant.

13 DISPOSAL CONSIDERATIONS

DISPOSAL METHODS: MAGNESOL® products are not regulated under RCRA landfill requirements. However, under RCRA, it is the responsibility of the user of products to determine, at the time of disposal, whether the product falls under RCRA as a regulatory waste. This is because product uses, transformations, synthesis, mixtures, etc., may render the resulting end-product subject to regulation.

14 TRANSPORT INFORMATION

DOT CLASS: Not Regulated
UN/NA NO.: Not Classified
FREIGHT CLASSIFICATION: NMFC - 48210 Column 55
IMO CLASS: Not Classified

15 REGULATORY INFORMATION

This material is not listed in Sections 302, 312, or 313 of SARA III.
It is reported in the TOSCA Inventory, 1986.

16 OTHER INFORMATION

APPROXIMATE CHEMICAL FORMULA: MgO:2.6SiO₂•H₂O
EINECS NUMBER: 215-681-1
European Union E number: E533a(i)

References A through D and F are specific to magnesium silicate with the approximate chemical formula MgO:2.6SiO₂•H₂O:

- A. 21 CFR Part 182, Subpart C - Generally recognized as safe.

16 OTHER INFORMATION, con't

- B. Chemical Toxicology of Commercial Products, Edition 4, 1976
- No acute toxicology recognized.
- C. Chemical Abstracts, 1958, 6721 Referring to USSR Medical Prom.10, No.4, Moscow, USSR - The powder is well tolerated by white rats, dogs, and cats.
- D. NIOSH Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, Vol. 2, 1986 - Irritation data: Human skin-300 micro gram/ 3 days. Very mild.
- E. American Conference of Government Industrial Hygienists - The 1994-95 issue does not list magnesium silicate in the substance index. A threshold limit value - time weighted average (TLV-TWA) of 10 mg/m³ of total dust is recommended for substances for which no specific TLVs have been assigned.
- F. Magnesium silicate with an approximate chemical formula of MgO:2.6SiO₂•H₂O is not listed in:
- 1) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, 1988
 - 2) Industrial Hygiene and Toxicology, F. A. Patty
 - 3) Industrial Toxicology, Alice Hamilton and Harriet Hardy
 - 4) Toxicology of the Eye, W. Morton Grant
 - 5) Dangerous Properties of Industrial Materials, Sax and Lewis
 - 6) Government Publications:
 - a) NIOSH/OSHA Pocket Guide to Chemical Hazards
 - b) Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
 - c) The Industrial Environment - It's Evaluation and Control

DISCLAIMER OF LIABILITY:

The data contained herein is furnished gratuitously and independent of any sale of any product. It is supplied only for your investigation and possible independent verification.

While the data is believed to be correct The Dallas Group of America, Inc. makes no representation as to the accuracy of any of the data contained herein. In no event shall The Dallas Group of America, Inc. be responsible for any damages of any nature whatsoever directly or indirectly resulting from the publication, use or reliance upon any of the data contained herein. Data sheets are available for other The Dallas Group of America, Inc. products. You are urged to obtain data sheets for all of The Dallas Group of America, Inc. products you buy, process, use or distribute and you are encouraged to advise anyone working with or exposed to such products of the information contained in the applicable data sheets.

THE DATA IN THIS DOCUMENT IS PROVIDED WITHOUT ANY REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, REGARDING ITS ACCURACY OR CORRECTNESS. NO WARRANTY, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, OF MERCHANTABILITY OR FITNESS OR OF ANY NATURE IS MADE WITH RESPECT TO ANY PRODUCT REFERRED TO HEREIN. THE DALLAS GROUP OF AMERICA INC. DOES NOT ASSUME RESPONSIBILITY AND EXPRESSLY DISCLAIMS LIABILITY FOR LOSS, DAMAGE OR EXPENSE ARISING OUT OF OR IN ANY WAY CONNECTED WITH THE HANDLING, STORAGE, USE OR DISPOSAL OF THE PRODUCTS REFERRED TO HEREIN.

The data contained herein is being supplied for the limited purpose of complying with the OSHA "Right-to-Know" Regulation, 29 CFR 1910.1200. The submission of this MSDS may be required by law but this is not an assertion that this substance is hazardous when used in accordance with proper safety practices and normal handling procedures.

FOR MORE INFORMATION CALL 812-283-6675 Revised 7-20-00

ANEXO 3: PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA NO PERÍODO

1 TRABALHO PUBLICADO

1.1 Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Menezes, E.W.; Cataluña, R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in diesel engine, *Energy & Fuels*, 22, PÁGINA 1949, 2008.

2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

2.1 **2º SIMCRO** – II Simpósio de Cromatografia, Águas de São Pedro, São Paulo de 18 a 20 de outubro de 2006. Apresentação de pôster do trabalho: Chromatographycal comparison of Biodiesel from Soybean and from Chicken Fat. Faccini, C.S.; Moraes, M.S.A.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Sanches Filho, P.J.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Simpósio.

2.2 **14º ENQA** – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 1: Biodiesel de sebo produzido em usina piloto e testes de consumo em motor. Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B.; Cataluña, R.; Menezes, E.W. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.3 **14º ENQA** – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 2: Comparação entre diferentes métodos de purificação para o biodiesel de óleo de soja. Faccini, C.S.; Moraes, M.S.A.; Cunha, M.E.; Caramão, E.B.; Manique, M.C.; Oliveira, E.C. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.4 **14º ENQA** – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 3: Biodiesel produzido com misturas de matérias primas (sebo, óleo de soja e óleo de frango). Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Moraes, M.S.A.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Encontro.