

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**



**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA
DE ARROZ COMO ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Márcia Cardoso Manique

Porto Alegre, abril de 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA
DE ARROZ COMO ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA**

Márcia Cardoso Manique

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a. Dra. Eline Bastos Caramão, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente dissertação foi realizada pela autora e orientada pela Prof.^a Dra. Elina Bastos Caramão no período entre abril de 2009 e março de 2011, nos laboratórios do Instituto de Química da UFRGS, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da UFRGS.

Prof.^a Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Márcia Cardoso Manique

Mestranda

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Ciências dos Materiais e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT).

Orientadora: Prof^a. Dra. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Haroldo Silveira Dórea
(UFS – Acaraju/SE)

Prof^a. Dra. Naira Maria Balzaretto
(PGCIMAT/UFRGS – Porto Alegre/RS)

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
(FEEVALE – Novo Hamburgo/RS)

Prof^a. Dra. Naira Maria Balzaretto.
Coordenadora do PGCIMAT/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me iluminar em todos os meus caminhos e por me dar força diante deste importante passo em minha vida.

À minha família, meus pais Adiléa e Heron, e meus irmãos, Rosana, Mônica e Heron, pelo apoio e incentivo, e por tudo que fizeram e ainda fazem por mim. Ao meu cunhado Rafael, pela ajuda e pelos conselhos.

À professora Dra. Elina Bastos Caramão, por me receber em seu grupo de pesquisa, pela orientação, compreensão e ensinamentos.

Ao professor Dr. Edilson Benvenuti por sua ajuda, pela dedicação e atenção.

Às Doutoradas Laiza Krause e Maria Regina Rodrigues pelos ensinamentos.

À Dra. Lisiane Freitas por realizar análises em seu laboratório.

Aos colegas do PGCIMAT Fernando, Suelen, Liana e Carmem, pela amizade e por tornar os grupos de estudos mais agradáveis e divertidos.

Aos colegas do LAAO: Candice, por me auxiliar em vários momentos do trabalho, pelos ensinamentos, amizade e atenção; Bruna e Gabriela pela ajuda, amizade e companheirismo; Silvana, Flaviana, Juliana e Maria Elisabete pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Ao João Márcio pela amizade e coleguismo; e à Melissa pela ajuda e por apresentar o laboratório.

Ao meu namorado Diego pelo apoio e carinho.

Aos meus colegas da Graduação pelo incentivo e amizade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade.

À CAPES pela bolsa de estudos.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

TRABALHOS PUBLICADOS

✓ MANIQUE, M. C., FACCINI, C., ALMEIDA, S. R., GEORGES, F., CARAMÃO, E. B. Uso de adsorventes no processo de purificação de biodiesel. Química e Saúde, 3, 9-11, 2009.

✓ FACCINI, C., CUNHA, M., MORAES, M. S., KRAUSE, L., MANIQUE, M. C., RODRIGUES, M. R. A., BENVENUTTI, E., CARAMÃO, E. B. Dry Washing in Biodiesel Purification: A Comparative Study of Adsorbents. Journal of the Brazilian Chemical Society, 22, 558-563, 2011.

TRABALHO ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO

✓ MANIQUE, M. C., FACCINI, C., ONOREVOLI, B., BENVENUTTI, E., CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil, submetido à revista Fuel, 2011.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

✓ MANIQUE, M. C., FACCINI, C., RODRIGUES, M. R. A., CARAMÃO, E. B. Utilização da casca de arroz no processo de purificação de biodiesel de óleo de soja. Trabalho apresentado durante a 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

✓ MANIQUE, M. C., FACCINI, C., ALMEIDA, S. R., GEORGES, F., ONOREVOLI, B., CARAMÃO, E. B. Processo de purificação de biodiesel de óleo residual de fritura: uso da cinza de casca de arroz como adsorbente alternativo Trabalho apresentado durante o 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica (CIAQA), 2009, Salvador.

✓ ALMEIDA, S. R., GEORGES, F., MANIQUE, M. C., CARAMÃO, E. B. Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização do bio-óleo produzido. Trabalho apresentado durante o 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica (CIAQA), 2009, Salvador.

✓ PIRES, G. C., DARTORA, R. V., SANTANNA, L. R., MANIQUE, M. C., MELECCHI, M. I. S., CARAMÃO, E. B. Produção de biodiesel de óleo de fritura e uma planta piloto no colégio militar de porto alegre: uma experiência de transposição de conhecimento na área de biocombustíveis e interação universidade/escola. Trabalho apresentado durante o 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte.

SUMÁRIO

	pág.
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Casca de arroz (CA)	6
2.2 Cinza de casca de arroz (CCA)	6
2.2.1 Características da CCA	7
2.2.2 Utilização da CCA	10
2.3 Adsorção	12
2.4 Biodiesel	13
2.4.1 Produção do biodiesel	15
2.4.2 Processos de purificação do biodiesel	17
2.4.2.1 Purificação com água	17
2.4.2.2 Purificação com adsorventes	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 Materiais	21
3.2 Produção do biodiesel de óleo de fritura	21
3.2.1 Purificação do biodiesel de óleo de fritura	23
3.2.1.1 Purificação com solução ácida	23
3.2.1.2 Purificação com Magnesol®	23
3.2.1.3 Purificação com CCA	23
3.3 Avaliação quantitativa dos métodos de purificação de biodiesel	24
3.4 Caracterização dos adsorventes	25
3.4.1 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio	25
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Dispersão em Energia (EDS)	26

	Pág.
3.4.4 Análise na Região do Infravermelho	26
3.5 Análises físico-químicas do biodiesel	27
3.5.1 Determinação do Índice de Acidez	27
3.5.2 Determinação do teor de Potássio	27
3.5.3 Determinação do teor de Água	28
3.5.4 Determinação do teor de Ésteres	28
3.5.5 Determinação do teor de Metanol	29
3.5.6 Determinação do teor de Glicerina livre e total	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Caracterização dos adsorventes	32
4.2 Caracterização do biodiesel de óleo de fritura	37
4.3 Caracterização do FAME	41
5. CONCLUSÕES	46
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tab. I: Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA.	8
Tab. II: Composição química da CCA, segundo diversos autores.	10
Tab. III: Principais especificações do biodiesel segundo a Resolução ANP N ^o 07/2008.	17
Tab. IV: Principais ésteres de ácidos graxos do biodiesel de óleo de fritura.	38
Tab. V: Resultados das análises das amostras do biodiesel de óleo de fritura de acordo com o método de purificação.	40
Tab. VI: Resultados das análises das amostras do FAME.	42

LISTA DE FIGURAS

	Pág.	
Fig. 1	Imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura de CCA queimada a 560°C (esquerda) e a 1100°C (direita). Ampliação de 2000X.	9
Fig. 2	Transesterificação de triacilglicerol com álcool. (a) Equação geral; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R ₁ , R ₂ , R ₃ e R' representam grupos alquila.	15
Fig. 3	(a) Reator e sistema de agitação para a obtenção do biodiesel e (b) Etapa de decantação da glicerina	22
Fig. 4	Organogramas do processo de obtenção e purificação das amostras de biodiesel.	25
Fig. 5	Isoterma de adsorção de N ₂ para (a) CCA e (b) Magnesol®.	32
Fig. 6	Imagem de MEV da CCA. (a) Ampliação de 500X e (b) Ampliação de 1000X.	34
Fig. 7	Imagem de MEV do Magnesol®. (a) Ampliação de 500X e (b) Ampliação de 5000X.	35
Fig. 8	Micrografia da CCA com análise por EDS. (a) (b) Ampliação de 500X e (c) (d) Ampliação de 1000X.	36
Fig. 9	Espectro no infravermelho da CCA.	37
Fig. 10	Cromatograma da amostra de (a) biodiesel de óleo de fritura e (b) biodiesel de óleo de soja.	38
Fig. 11	Resultados das análises físico-químicas realizadas na amostra de biodiesel após purificação utilizando 1 a 5% (m/m) de CCA. (a) índice de acidez ; (b) teor de água; (c) teor de glicerina livre e (e) teor de glicerina total.	41
Fig. 12	Resultados para índice de acidez (A) e teor de metanol (B) para as amostras do FAME.	43
Fig. 13	Resultados para o teor de glicerina livre (A) e glicerina total (B) para as amostras do FAME.	44

LISTA DE ABREVIATURAS, DEFINIÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	100% biodiesel
B20	20% biodiesel em diesel
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Casca de arroz
CCA	Cinza de casca de arroz
EDS	Espectroscopia de dispersão em energia (do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EN	Norma Européia (<i>European Norm</i>)
FAME	Éster Metílico de Ácido Graxo (do inglês <i>Fatty Acid Methyl Ester</i>)
Freundlich	Isoterma de adsorção de Freundlich
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transformed Infrared</i>)
GC	Cromatografia em Fase Gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
GC/FID	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (do inglês <i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i>)
m/m	Razão massa/massa
Magnesol [®]	Adsorvente comercial sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotação por minuto
<i>Split</i>	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se um resíduo agroindustrial (cinza de casca de arroz - CCA) na purificação do biodiesel obtido por transesterificação alcalina de óleo de fritura. Foram caracterizadas as matérias primas e os produtos usando técnicas físico-químicas. Testaram-se diferentes concentrações de CCA em relação ao biodiesel (1, 2, 3, 4 e 5%) e comparou-se com dois métodos de purificação (lavagem aquosa ácida e adsorção em Magnesol[®]). A avaliação quantitativa da eficiência da CCA na purificação do biodiesel foi realizada a partir de um estudo usando uma amostra padrão de ésteres metílicos (FAME, do inglês *Fatty Acid Methyl Ester*) contaminada com concentrações conhecidas das impurezas, as quais foram quantitativamente removidas e o produto final analisado. A estrutura e a composição da CCA foram estudadas através das isotermas de adsorção de nitrogênio (BET), da espectrometria da região do infravermelho (FTIR), da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microanálise com espectrofotômetro de dispersão em energia (EDS). A CCA adsorveu com sucesso as impurezas adicionadas no FAME, mostrando eficiência quantitativa na remoção de moléculas grandes e íons. Na concentração de 4% (m/m), a CCA apresentou resultados semelhantes aos apresentados por Magnesol[®] 1% (m/m) e solução ácida (2% H₃PO₄). A CCA apresentou superfície específica inferior ao Magnesol[®]. Por outro lado, a CCA é predominantemente composta por grandes poros em sua superfície, o que permite reter grandes moléculas, tornando mais fácil a difusão da espécie a ser adsorvida. O alto teor de sílica da CCA, que é também responsável por sua alta capacidade de adsorção, foi confirmado pela análise de EDS e FTIR.

ABSTRACT

In this work it was used an agro-industrial residue (rice husk ash - RHA) in the biodiesel purification obtained by transesterification of waste frying oil. Raw materials and products were characterized by physical-chemical techniques and different concentrations of RHA in relation to biodiesel (1, 2, 3, 4 and 5%) were tested and compared with two methods of purification (acidic aqueous washing and adsorption in Magnesol[®]). The RHA (at 4 %) showed good efficiency in removing impurities added, equivalent to the acid solution and Magnesol[®], indicating its potential for this industrial application. Quantitative evaluation of the efficiency of the RHA in the biodiesel purification was made from a study using a standard sample of FAME (fatty acid methyl esters) contaminated with known concentrations of impurities, which were quantitatively removed and the final product was analyzed. The structure and composition of the RHA were evaluated by nitrogen adsorption isotherms (BET), infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis with energy dispersive spectroscopy (EDS). The RHA adsorbed successfully impurities added in FAME, showing quantitative removal efficiency of large molecules and ions. In the concentration of 4% (w/w), the RHA had similar results to those presented by Magnesol[®] 1% (w/w) and acid solution (2% H₃PO₄). The RHA had a lower specific surface than Magnesol[®]. Furthermore, the RHA is composed predominantly of large pores in their surface, which can retain large molecules, making it easier to diffusion of the species to be adsorbed. The high silica content of the RHA, which is also responsible for its high adsorption capacity, was confirmed by analysis EDS and FTIR.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais. Ele apresenta características de não-toxicidade e biodegradabilidade, alto valor energético e isenção no teor de enxofre. A tendência mundial para uma diminuição na dependência de combustíveis fósseis, associada com uma crescente consciência ambiental tem acelerado as pesquisas neste combustível.

No Brasil, a inserção de 5% do biodiesel no óleo diesel a partir do início do ano de 2010 se deve principalmente a um ponto de vista econômico, pois a utilização do biodiesel reduz a dependência externa do país em relação ao óleo diesel, seu combustível de maior consumo. Além disso, o biodiesel pode fortalecer o agronegócio e promover o crescimento regional sustentado.

O principal processo químico empregado para a produção do biodiesel é o da transesterificação ou alcoólise, na qual o triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina. Como matérias-primas podem ser utilizadas: óleo vegetal, gordura animal e óleo residual.

Quando se utiliza óleo residual como matéria-prima, atende-se não só a um princípio econômico e de ordem energética, como também a uma necessidade ambiental de reutilização de resíduos e diminuição do impacto causado pelo descarte inadequado destes materiais.

Após a reação de transesterificação do óleo, a glicerina é retirada do biodiesel por decantação simples. Esta glicerina arrasta consigo triacilgliceróis que não reagiram, água, metanol, catalisador, entre outros resíduos. Porém, o biodiesel pode apresentar ainda pequenas concentrações destas impurezas que podem causar problemas nos motores. A indústria de produção de biodiesel vem favorecendo o crescimento de pesquisas para a obtenção de um produto que atenda aos padrões exigidos pela legislação e para isso, é necessária uma etapa eficiente de purificação, obtendo um produto final de melhor qualidade, atendendo às especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Dentre os processos de purificação, a lavagem com água é a mais utilizada industrialmente. Este tipo de purificação é muito eficiente para remoção de impurezas, mas gera um grande volume de efluentes. Uma alternativa para este processo é a utilização de adsorventes. Este procedimento vem ganhando destaque no mercado, pois elimina a necessidade de utilizar água no processo e pode permitir a reutilização do material adsorvente. O silicato de magnésio (Magnesol[®]) já vem sendo aplicado pelas indústrias, apresentando eficiência na remoção de impurezas na adição de apenas 1% com relação à massa do biodiesel. A utilização de outros materiais, como resíduos agrícolas, representa uma alternativa para a etapa de purificação do biodiesel, pois além de eliminar o uso da água, reduz o custo do processo de purificação (uma vez que adsorventes comerciais são relativamente caros) e aproveita um resíduo agrícola que normalmente não possui destino apropriado.

A crescente produção agrícola associada com a preocupação ambiental levou ao desenvolvimento de estudos sobre a utilização de resíduos agroindustriais como matéria-prima em diversos setores. A casca de arroz (CA), resíduo do processamento do arroz, apresenta grande quantidade de sílica e uma considerável quantidade de matéria orgânica e, após a queima, gera a cinza de casca de arroz (CCA), rica em sílica, podendo assim ser utilizada como um adsorvente alternativo no processo de purificação do biodiesel.

No Brasil, segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a produção de arroz tem-se mantido próxima a 10 milhões de toneladas por ano. O Estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional, respondendo por cerca de 50% da produção. O grande volume de produção de arroz gera uma enorme quantidade de rejeito na forma de cascas que correspondem a aproximadamente 20%, em peso, das sementes secas, o que faz com que a quantidade de resíduo produzido por ano atinja milhões de toneladas.

A principal utilização da CA está na queima em caldeiras, mas, mais recentemente, tem sido proposta a utilização deste material para gerar bio-óleo com potencial uso na produção de matérias-primas para a indústria química. Em qualquer destes processos, gera-se a CCA como resíduo sólido final.

Portanto, pesquisar a potencialidade do uso da CCA como adsorvente para a purificação do biodiesel resulta em grande interesse por sua vantagem técnica

(processo mais rápido em comparação à purificação aquosa), econômica (material de custo zero), e ambiental (resíduo agroindustrial sem adequada disposição).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Utilizar a CCA como adsorvente para a purificação do biodiesel de óleo residual de fritura e correlacionar a eficiência na adsorção com sua estrutura e composição.

1.1.2 Objetivos Específicos

Produzir biodiesel a partir de óleo residual de fritura, usando metanólise alcalina (KOH/Metanol);

Estudar a eficiência do processo de purificação com CCA em amostras reais de biodiesel produzido a partir de óleo de fritura;

Estudar a eficiência da CCA na remoção das impurezas (ácidos graxos livres, metanol, água, potássio, glicerina livre e ligada) de uma amostra modelo de biodiesel de óleo de soja (FAME, do inglês *Free Fatty Acid Methyl Esters*) previamente contaminada com concentrações definidas de cada contaminante;

Testar diferentes concentrações (m/m) da CCA no processo de purificação do biodiesel e comparar os resultados com outras purificações (2% H₃PO₄ e Magnesol® 1%).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CASCA DE ARROZ (CA)

Muitas plantas, durante seu crescimento, absorvem sílica do solo e a acumulam dentro de suas estruturas, e o arroz é uma dessas plantas. Boa parte da sílica concentra-se na casca do arroz, conformando uma estrutura muito resistente às condições do meio ambiente, tornando-se uma capa protetora do grão¹.

Os maiores constituintes da casca são celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). O resíduo inorgânico contém em média 95 a 98% em peso de sílica na forma amorfa, perfazendo 13 a 29% do total da casca. A variação no percentual dos constituintes da casca pode ocorrer dependendo da safra, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica².

A CA equivale a cerca de 20% do peso do grão e é composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, parede de lignina, célula parênquima esponjosa e epiderme interna. Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa^{3,4}.

Devido à intensa produção de arroz, o volume da casca produzido é bastante elevado. O destino primário a ser considerado para este resíduo é a compostagem. Este método é aplicado por muitos agricultores, já que grande parte da casca gerada é depositada no solo. Um problema deste tratamento é o tempo que a CA leva para se decompor, o equivalente a 5 anos. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, resultando num grande volume a ser disposto³.

Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a CA é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) como fonte de calor e energia. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo⁵.

2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

O reaproveitamento dos resíduos de produtos agrícolas, tornando-os subprodutos, vem assumindo uma meta de sustentabilidade ambiental e se tornou

uma opção para agregar valor aos produtores. A cinza de casca de arroz (CCA) é o material resultante da combustão da CA, geralmente usada pelas indústrias beneficiadoras de arroz como fonte calorífica na geração de calor necessário ao processo de secagem e parboilização dos grãos⁶.

Mais recentemente, com a crescente crise de energia, tem sido incentivada a utilização de biomassa como combustível em usina termoeétrica. No sul do país, várias indústrias de beneficiamento de arroz já instalaram usinas termoeétricas que utilizam a CA como combustível para geração de vapor e energia. Diante deste contexto, são produzidas CCAs tanto sem controle da temperatura (CCA residual), como com controle da temperatura, sendo produzidas em grande quantidade, sem utilização direta pela indústria e cuja disposição final é um grave problema ambiental⁷.

No entanto, se toda a cinza gerada for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, será fechado o ciclo de industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que o farelo, quirera e outras partes já têm seu destino no mercado³.

O processo de queima leva sempre à obtenção de sílica, uma característica que torna a CCA uma matéria-prima de potencial interesse para aplicação em vários ramos da indústria⁵. Fica evidente também que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

2.2.1 Características da CCA

As propriedades da CCA dependem significativamente do processo de queima da casca. A combustão da casca de arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento utilizado como do tempo de exposição e da temperatura de queima².

As cores são associadas com o grau de evolução do processo de combustão e com as transformações estruturais da sílica na cinza. A cinza preta é rica em carbonos fixos e obtida a temperaturas baixas ou tempo de queima curto. Os tons mais claros (cinza) são indicadores de oxidação dos carbonos fixos na cinza². Temperaturas muito elevadas e longos períodos de incineração produzem cinza cor-de-rosa representativa de sílica em forma cristalina e não amorfa¹.

Uma queima ideal da CA é necessária para o seu uso como adsorvente, ou seja, este material deve apresentar uma estrutura porosa, com alta área específica e diâmetro de poros. Segundo Chakaverty e colaboradores⁸, a casca de arroz perde a parte orgânica volátil entre 216°C e 350°C, enquanto sua combustão ocorre a temperaturas maiores que 350°C. Desta forma, para queimas a 300°C, a estrutura da CA não sofre modificações quanto à sua área específica e seu diâmetro de poros. Para temperaturas maiores, a combustão da parte orgânica e o enriquecimento em cinzas (parte mineral) faz com que estas propriedades aumentem consideravelmente. A queima feita a temperaturas a partir de 800°C produzem formas cristalinas não desejáveis, diminuindo a área específica e a capacidade de adsorção^{9,10,11}. A tendência ao decréscimo da área superficial com o aumento da temperatura está relacionada com o fato das partículas sofrerem fusão e agregarem-se umas as outras. Chang e colaboradores¹² consideraram a queima da casca de arroz a 500°C como a temperatura ótima para a produção de CCA, sendo a mesma informação também relatada em outros estudos^{10,11,13}. A **Tabela I** apresenta um resumo do efeito das condições de queima nas propriedades da CCA, mostrada por Pouey².

Tabela I: Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA².

Condições de queima (°C/tempo)	Ambiente de combustão	Propriedades da CCA	
		Estrutura da sílica	Área superficial (m ² /g)
500-600/1 min.	Moderada oxidação	Amorfa	122
500-600/30 min.	Moderada oxidação	Amorfa	97
500-600/2 h	Moderada oxidação	Amorfa	76
700-800/15 min.	Moderada oxidação	Amorfa	42
700-800/15 min.	Alta oxidação	Cristalina parcial	10-6
>800/ >1 h	Alta oxidação	Cristalina	<5

O principal objetivo da combustão da CA é a remoção da celulose e da lignina, preservando a estrutura celular. Através de micrografias obtidas com microscopia eletrônica de varredura (**Figura 1**), observa-se que as cinzas

queimadas em temperaturas inferiores a 800°C apresentam uma estrutura porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa e compacta. O aumento da temperatura de queima provoca a fundição da CCA, ocorrendo uma aglomeração dos poros internos, reduzindo a porosidade e a superfície específica⁶.

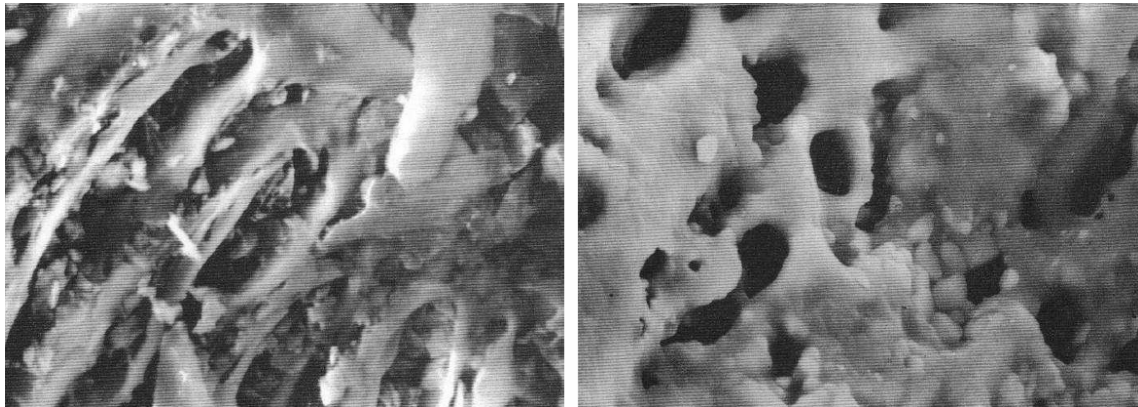


Figura 1: Imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura de CCA queimada a 560°C (esquerda) e a 1100°C (direita). Ampliação de 2000X. Reproduzido por Silveira⁶.

Os elementos mais comuns presentes na CCA são sódio, potássio, cálcio, magnésio e ferro. A composição química da cinza varia em função do solo em que o arroz foi plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, bem como da variedade de arroz propriamente dita¹⁴.

Avaliando a composição química de diversas CCAs, chega-se à conclusão que as variações dos elementos não são significativas e os teores de sílica geralmente se encontram entre 90 e 95%, chegando a 99%⁶. Este fato é confirmado ao se comparar a composição química de cinzas distintas, utilizadas por diversos autores, conforme mostra a **Tabela II**.

Tabela II: Composição química da CCA, segundo diversos autores⁶.

Composição Química (%)	Cook (1976)	Cincotto (1988)	Guedert (1989)	Sugita e col. (1992)	Isaia (1995)	Souza e col. (2000)
Temperatura de Queima	450°C	500-600°C	Sem controle	600°C	(*)	Tratamento com ácido
SiO ₂	93,15	94,70	93,11	90,00	78,60	99,69
Al ₂ O ₃	0,41	0,09	0,92	0,10	2,30	0,08
Fe ₂ O ₃	0,20	1,46	0,40	0,40	2,30	0,05
CaO	0,41	0,99	0,52	0,40	1,00	0,50
MgO	0,45	0,95	0,85	0,30	0,80	0,03
SO ₃	nd	0,21	nd	nd	0,04	Ni
Na ₂ O	0,08	0,04	0,12	0,06	0,01	0,01
K ₂ O	2,31	1,75	1,12	2,41	0,56	0,10
Perda ao fogo	2,77	7,29	nd	4,20	11,80	Ni

nd = não determinado ni = não informado (*) = 50% à 650°C + 50% sem controle

As amostras de CCA apresentam-se semelhantes, independente do tipo de queima a que foram submetidas. Os álcalis K₂O e Na₂O ocorrem como principais impurezas e geralmente os compostos CaO e MgO ocorrem em teores não superiores a 1%. Os adubos químicos de base N, P e K podem contribuir para os teores de álcalis mais elevados⁶. Os baixos teores de sílica, por exemplo, 78,6%, indicam que são cinzas com grande quantidade de carbono residual, e não em um acréscimo significativo nas impurezas².

2.2.2 Utilização da CCA

A possibilidade de aproveitamento da CCA vem sendo objeto de estudo, onde trabalhos apontam soluções para a utilização deste subproduto principalmente na indústria da construção. A CCA vem sendo utilizada principalmente em:

- obtenção de um material baseado em sílica, na forma de um filme polimérico flexível que pode ser explorado como substituto plástico⁴;

- incorporação, juntamente com a borracha de pneu, ao concreto de alto desempenho, melhorando propriedades relacionadas à resistência mecânica⁷;
- estabilização de solos¹;
- produção de sílica amorfa pura⁸;
- produção de argamassas, como substituta parcial ao cimento¹⁴;
- produção de silicatos com elevado desempenho e grande aplicabilidade¹⁵;
- fabricação de materiais cerâmicos do tipo refratário ou isolante¹⁶.

Outra importante aplicação da CCA que tem despertado o interesse de pesquisadores é o seu uso como material adsorvente. Muitos estudos com o uso da CCA para fins adsorventes têm sido desenvolvidos em diferentes áreas.

Estudos já realizados demonstram que a CCA apresenta eficiência na remoção de íons metálicos¹⁷ e de corantes¹⁰, como também na filtração de arsênio e compostos fenólicos¹⁸. Atualmente, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas na Ásia quanto ao aproveitamento da CCA como adsorvente^{11,19,20,21}. É importante salientar que nos estudos devem ser considerados a natureza do adsorvente e o tipo de impureza a ser removida.

A CCA apresenta uma boa estabilidade química, tem alta resistência e possui uma estrutura granular e porosa, características importantes para um material adsorvente³.

Algumas pesquisas^{18,21} sugerem o uso da CCA na obtenção de carvão ativado, aplicando tratamentos de ativação química e física com a CA ou com a própria CCA residual. Embora apresentem resultados satisfatórios para a aplicação, estes tratamentos tornam o custo do material mais elevado. Além disso, no tratamento químico ocorre a geração de resíduo líquido.

Outras pesquisas²⁰ realizam a queima controlada da CA e estudam as características e a eficiência de adsorção das cinzas produzidas. Novos estudos³ utilizam a CCA residual, ou seja, oriunda da queima da CA para produção de energia em empresas, sem controle de temperatura. Estes estudos objetivam o aproveitamento de um resíduo industrial na busca de adsorventes de baixo custo.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido às suas múltiplas aplicações na indústria³. De acordo com informações da literatura^{22,23}, a adsorção em fase líquida é um dos métodos mais utilizados e eficientes para remoção de impurezas. O processo de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes na fase líquida. Dessa forma, os componentes da fase líquida podem ser separados. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção)^{22,23}.

Na adsorção física, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são do tipo Van der Waals, resultando em forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do sólido, mas permanece sobre sua superfície. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Dá-se de forma não específica, rápida e reversível^{3,24}.

A adsorção química ocorre por interações químicas com transferências de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. As espécies adsorvidas são ligadas por forças relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimiossorção as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, formando uma única camada²⁴. É dada de forma específica e o processo é irreversível³.

Dentre os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção e sua cinética, Kieling³ cita:

- Área superficial do adsorvente: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção, maior será a quantidade adsorvida;
- Concentração inicial do adsorvato: a velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão;

- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área disponível, ou superfície de contato.

A faixa típica de área superficial é de 100 até 3000 m²/g, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m²/g^{3,24}.

2.4 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais e gorduras animais²⁵⁻²⁸.

De acordo com a Lei 11.097, de janeiro de 2005²⁹, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, o biodiesel pode ser definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o diesel convencional, em diferentes proporções. As misturas podem receber denominações de acordo com os percentuais do biodiesel adicionados à mistura, como, por exemplo, B20 para misturas contendo 20% de biodiesel adicionado ao diesel³⁰.

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos movidos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos na adaptação de motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido³¹.

O Brasil é um país de grande biodiversidade, e muitas oleaginosas estão sendo destinadas para a produção do biodiesel. Apesar da variedade de opções, a soja é a maior responsável pela produção do biodiesel no Brasil, com 80% do volume³². Outras espécies como a palma, a canola, o algodão, o girassol, o babaçu e o dendê podem ser usadas na produção, aproveitando o potencial existente de cada região³³.

Óleos e gorduras residuais também podem ser utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel. Sua reciclagem como matéria-prima para produção do biocombustível não só retira do meio ambiente um poluente, mas também permite a geração de uma fonte alternativa de energia, contribuindo de forma significativa para a economia dos recursos naturais e para o bem-estar da comunidade³⁴. No entanto, é necessário considerar que o óleo de fritura possui propriedades diferentes do óleo cru e do óleo refinado. A alta temperatura do processo de cocção e a água presente nos alimentos aceleram a reação de hidrólise do triacilglicerol, aumentando o teor de ácidos graxos livres no óleo. Além disso, a viscosidade do óleo aumenta. Portanto, um estudo minucioso da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura como matéria-prima deve ser efetuado^{35,36}.

A emissão de gases poluentes é bem menor para o biodiesel em comparação ao diesel, demonstrando grande benefício ao meio ambiente³³. A substituição total do diesel de petróleo por biodiesel diminui as emissões de HC (hidrocarbonetos), CPAs (compostos poliaromáticos), SOx (óxidos de enxofre) e MP (materiais particulados). Segundo Kucek³¹, esta redução das emissões persiste, embora em menores proporções, quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias. No entanto, vários estudos têm demonstrado que as emissões de NOx (óxidos de nitrogênio) são realmente maiores para o biodiesel. Sendo assim, o aumento na emissão de NOx pode ser resolvido através de ajustes na regulagem do ponto de injeção do motor ou, alternativamente, pelo uso de conversores catalíticos³⁷. Por outro lado, a ausência total de enxofre em sua composição química confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há emissões de SOx, característicos em motores movidos a derivados de petróleo³¹.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma quantidade considerável desse produto vem sendo importada anualmente³¹.

O biodiesel também oferece vantagens socioeconômicas, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, gera empregos, contribui para a fixação do homem no campo e pode ainda causar um aumento na vida útil dos motores devido à sua alta lubrificidade^{31,33}.

Cabe ainda ressaltar que, em termos gerais, a adição do biodiesel ao diesel pode melhorar as propriedades do combustível fóssil, corrigindo a viscosidade do

óleo diesel com baixo teor de enxofre, permitindo uma redução dos níveis de ruído do motor e melhorando a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano³¹. Em recente publicação, Moraes e colaboradores³⁸ desenvolveram um estudo através de testes em um motor utilizando biodiesel de sebo bovino e misturas diesel/biodiesel em várias concentrações. Os ensaios demonstraram que a adição do biodiesel ao diesel pode recuperar sua lubricidade e proporcionar uma melhor qualidade de ignição do combustível.

2.4.1 Produção do biodiesel

O principal processo químico empregado para a produção do biodiesel é o da transesterificação ou alcoólise, na qual o triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina^{28,33,35,36} (**Figura 2a**).

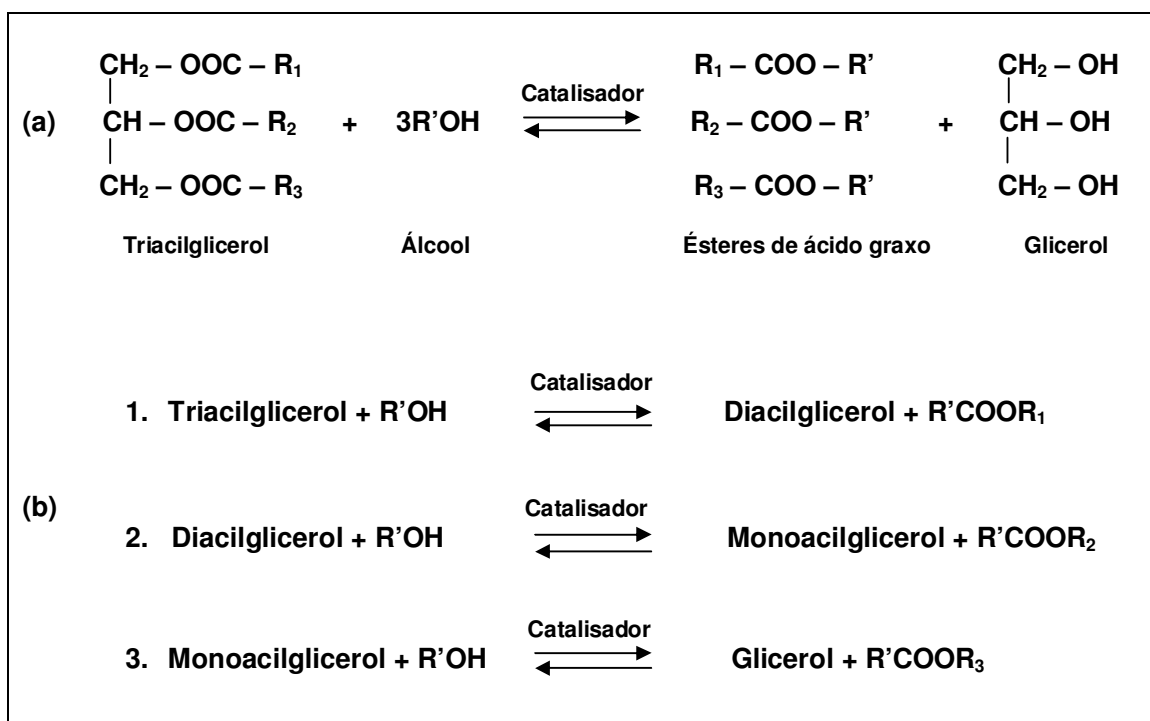


Figura 2: Transesterificação de triacilglicerol com álcool. (a) Equação geral; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R₁, R₂, R₃ e R' representam grupos alquila³⁵.

A reação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilgliceróis, depois em monoacilgliceróis e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster alquílico a cada etapa da reação^{27,35} (**Figura 2b**).

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres (biodiesel) através do emprego de um excesso estequiométrico de álcool²⁵. O rendimento depende também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional^{31,33}.

A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de alcoóis, sendo os mais estudados o metanol e o etanol³⁴. Estes alcoóis não são miscíveis em óleo à temperatura ambiente e a reação ocorre sob agitação para facilitar a transferência de massa. Durante a reação, emulsões são usualmente formadas. No caso da metanólise, estas emulsões acabam rapidamente e facilmente ocorre a separação da glicerina do éster metílico por simples decantação. Na etanólise, esta emulsão é mais estável, complicando a separação e a purificação dos ésteres etílicos²⁵.

Quanto ao catalisador, diferentes tipos podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas) e enzimas lipolíticas (lipases). Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel devido ao rendimento, tempo de reação e viabilidade econômica^{25,31,34,37}.

De acordo com a literatura, 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 equivalente a 0,5 -1,0% em relação à massa de óleo^{33,35}. No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta à realidade operacional: (a) primeiramente, cada matéria-prima disponível em nosso território requererá um estudo de otimização específico; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros alcoóis, como o etanol, sirvam de modelo^{31,33}.

Após a reação, forma-se a glicerina, mais densa, facilmente separada por decantação. A fase menos densa, o biodiesel, pode estar contaminada por álcool,

sabão e catalisador. Além desses compostos, podem também ser encontrados triacilgliceróis que não reagiram, e mono e diacilgliceróis formados nas etapas intermediárias^{25,33}. Para atender aos padrões exigidos pela Resolução da ANP N^o 07/2008³⁹ e à comercialização como biodiesel, é fundamental uma eficiente etapa de purificação. Na **Tabela III** podem ser vistas alguns dos mais importantes parâmetros constantes das especificações do biodiesel, e que serão abordados neste trabalho.

Tabela III: Principais especificações do biodiesel segundo a Resolução ANP N^o 07/2008³⁹.

Propriedade	Unidades	Limites
Teor de ésteres	% (m/m)	96,5
Teor de água	mg/Kg	500
Índice de acidez	mg KOH/g	0,50
Teor de metanol	% (m/m)	0,20
Teor de sódio e potássio	mg/Kg	5
Glicerina livre	% (m/m)	0,02
Glicerina total	% (m/m)	0,25

2.4.2 Processos de purificação do biodiesel

2.4.2.1 Purificação com água

O processo de purificação mais comum para o biodiesel é a lavagem com água, devido ao seu poder de solubilizar a glicerina, formada como subproduto e indesejada no biodiesel após a separação das fases; e o álcool residual, que pode permanecer no biodiesel devido ao seu uso em excesso para o deslocamento químico em favor dos ésteres²⁵. O uso da lavagem com água pode causar problemas de emulsão, onde os ácidos graxos livres e os ésteres formados não irão se separar da água. Particularmente quando essa operação é realizada à baixa temperatura, é difícil separar a parte aquosa da emulsão⁴⁰. Uma primeira lavagem com ácido é necessária para neutralizar o meio, impedindo a reação de hidrólise dos

ésteres e a formação de sabão³³. Além disso, é necessário um mínimo de 3 a 5 g de água por grama de biodiesel a 50 °C para remover eficientemente as impurezas do biodiesel⁴¹. Assim, é possível obter um biodiesel de boa qualidade, porém com a desvantagem de utilizar grande quantidade de água e conseqüentemente gerar grande volume de efluente líquido^{25,33}.

2.4.2.2 Purificação com adsorventes

O uso de adsorventes torna mais rápido o processo de purificação e não há geração de resíduos aquosos. Entre muitos dos adsorventes que podem ser utilizados, destacam-se o silicato de magnésio, a sílica e as resinas de troca iônica³³.

Para que o processo de purificação seja eficiente, é necessário que o adsorvente utilizado tenha alta capacidade de adsorção e elevada eficiência para a remoção das impurezas. Este deve também ser economicamente viável⁴².

Faccini e colaboradores^{33,43} compararam diferentes processos de purificação do biodiesel metílico de óleo de soja utilizando os adsorventes Magnesol[®] (silicato de magnésio), sílica, e as resinas de troca iônica Amberlite BD10 DRY[®] e Purolite PD 206[®]. A purificação foi realizada em batelada a 65 °C por 20 minutos, com o adsorvente diretamente adicionado à amostra. A eficiência de cada adsorvente foi medida através do teor residual de potássio, álcool, água e sabão. Como resultado, os adsorventes Magnesol[®] e sílica apresentaram melhores resultados que as resinas com a adição de 1% e 2% (m/m). Segundo os autores, uma possível razão para esta maior eficiência do Magnesol[®] e da sílica seria pelas suas características químicas, como estrutura mais rígida e reticulada.

Predojevic²⁸ fez uma investigação sobre a influência de diferentes purificações para o biodiesel metílico de óleo de fritura, utilizando três processos: sílica gel, solução ácida (5% H₃PO₄) e água destilada. De acordo com os resultados, a sílica gel e a solução ácida foram os mais eficientes na remoção das impurezas.

Berrios e Skelton²⁵ testaram também métodos diferentes de purificação em amostras de biodiesel metílico. Neste estudo, os métodos utilizados foram solução ácida (5% H₃PO₄), silicato de magnésio e resinas de troca iônica. Os autores concluíram que não houve diferenças significativas nos parâmetros estudados. Apenas que a purificação com água obteve o melhor resultado na remoção de

glicerina e que os métodos não foram muito eficientes para remover o metanol residual.

Lopes e colaboradores⁴⁴ produziram um compósito polímero-argila que removeu com eficiência o sódio residual em uma amostra de biodiesel etílico. Mazziari e colaboradores⁴⁵ estudaram a purificação de biodiesel metílico de óleo de soja através da adsorção por sílica gel e mostrou ser um processo eficiente para remoção de glicerina livre e total.

O único trabalho publicado sobre a utilização da CCA no processo de purificação do biodiesel é o estudo de Özgül-Yücel e Türkay⁴⁶. Os autores utilizaram a CCA e a sílica gel para remoção de ácidos graxos livres no biodiesel metílico. Para os testes de adsorção, foram preparadas soluções de biodiesel (2, 5 e 10% v/v) em hexano. Foram adicionados 1, 2, 3 e 4 g dos adsorventes em 50 mL de cada solução, mantidos a 25°C por 30 minutos sob agitação. O estudo mostrou que quanto maior as concentrações do adsorvente e do biodiesel na solução, maior era a remoção dos ácidos graxos livres. As isotermas de Freundlich mostraram diferenças na adsorção pela CCA e pela sílica gel, sendo a última apresentando área superficial maior e com tamanho de partículas regulares. Os autores concluíram que os dois adsorventes foram eficientes na remoção dos ácidos graxos livres, mas a sílica gel mostrou melhor desempenho que a CCA com a adição dos adsorventes em concentrações iguais.

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, das marcas Merck® (Merck, Darmstadt, Alemanha) ou equivalentes. Os padrões cromatográficos foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (Seelze, Alemanha), com pureza superior a 99 %. Os gases utilizados para as análises cromatográficas (H₂, N₂ e Ar sintético com pureza superior a 99%) foram adquiridos da WHITE MARTINS® (Canoas, RS). O adsorvente Magnesol® foi fornecido pela empresa *The Dallas Group of America* (Dallas, EUA). A CCA foi obtida na indústria Cotrisel® (São Sepé, RS). Como matérias-primas para produção de biodiesel, o óleo de fritura foi fornecido por um restaurante local (região de Porto Alegre) e o óleo de soja utilizado foi o comercializado para consumo (marca Liza®).

3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA

Para efetuar a transesterificação utilizando catalisador alcalino, a matéria-prima deve conter valores abaixo de 2 mg KOH/g⁴⁷. O índice de acidez obtido para o óleo de fritura utilizado neste experimento foi de 0,61 mg KOH/g, portanto, enquadrou-se para a realização da reação de transesterificação alcalina. O processo de obtenção do biodiesel foi realizado a partir da transesterificação do óleo residual de fritura com metanol na presença do catalisador hidróxido de potássio (KOH). O óleo foi transferido para um reator encamisado de 1000 mL (FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratório Ltda®, São Paulo, SP) acoplado a um agitador mecânico (Fisatom modelo 710). A temperatura foi mantida constante através de um circulador de água termostático (Mecânica Castello®, Porto Alegre, RS). O óleo foi aquecido à 65°C antes de começar a reação. Neste ponto, foi adicionada a solução de metanol e KOH sob agitação rápida (300 rpm). O tempo da reação foi de 60 minutos, utilizando uma razão molar de 6:1 de metanol/óleo e 1% (m KOH/m óleo) de catalisador⁴⁸.

No final da reação, a solução ainda quente foi colocada em um funil de decantação para separação das fases. Depois de 4 horas, a glicerina formada como subproduto da reação foi separada do biodiesel e armazenada em um frasco de vidro.

O biodiesel de óleo de fritura foi previamente aquecido a 90°C por 10 minutos com o objetivo de remover o excesso de metanol e depois armazenado em um frasco âmbar para a etapa de purificação. A **Figura 3** apresenta uma foto do sistema utilizado.

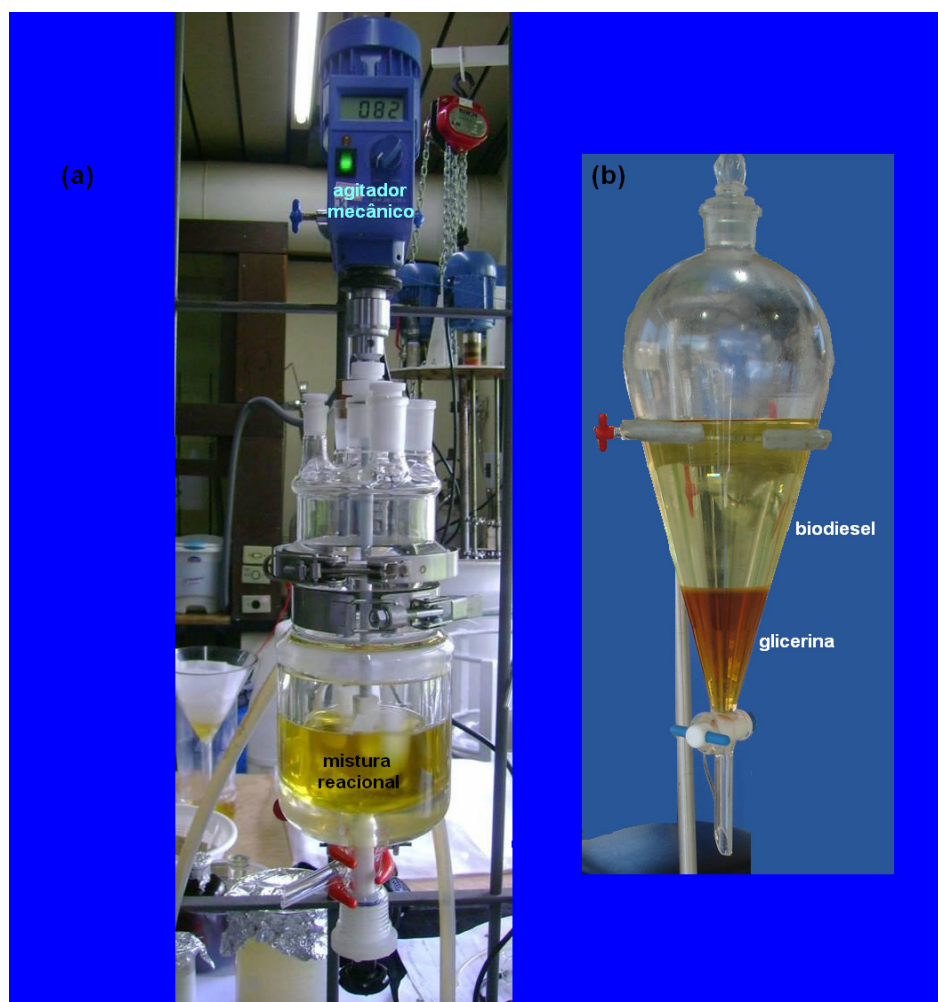


Figura 3: (a) Reator e sistema de agitação para a obtenção do biodiesel e (b) Etapa de decantação da glicerina.

3.2.1 Purificação do biodiesel de óleo de fritura

3.2.1.1 Purificação com solução ácida

Para preparação da solução ácida, a água foi previamente aquecida a 55°C e adicionou-se 2% em volume de ácido fosfórico (H₃PO₄). Uma amostra de 50 g do biodiesel foi transferida para um funil de decantação e lavada com a solução ácida. Após a separação de fases e remoção da água (fase inferior), a amostra de biodiesel foi lavada mais três vezes com água¹⁷. A amostra purificada foi aquecida a 90°C para eliminar possíveis traços de umidade e depois armazenada para posteriores análises.

3.2.1.2 Purificação com Magnesol®

Cerca de 50 g da amostra do biodiesel foi transferida para um Erlenmeyer de 125 mL. A purificação foi realizada em batelada com a amostra aquecida a 65°C sob agitação. A concentração do adsorvente na amostra foi de 1% (m/m) e o tempo de purificação foi de 20 minutos¹⁷. A amostra foi então filtrada em um funil simples com papel filtro para retirada do adsorvente e armazenada para posteriores análises.

3.2.1.3 Purificação com CCA

Para a purificação utilizando CCA foi realizado o mesmo procedimento da purificação com Magnesol®, nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% (m/m). A CCA não sofreu nenhum tratamento prévio. As amostras foram filtradas em um funil simples com papel filtro e armazenadas para posteriores análises.

3.3 AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Na segunda etapa, após análises preliminares e identificação do melhor método de purificação da CCA, realizou-se novamente todo o procedimento de purificação para um biodiesel considerado padrão (o qual foi chamado de FAME) contaminado artificialmente para realizar um estudo analítico do processo de purificação e avaliou-se a capacidade de remoção das impurezas nos diferentes processos de purificação.

Produção do FAME: Cerca de 2 L de biodiesel metílico foram produzidos por transesterificação alcalina, utilizando óleo de soja como matéria-prima. A produção foi realizada com a mesma metodologia utilizada para o biodiesel de óleo de fritura. Após a separação da glicerina, o biodiesel foi aquecido a 90 °C por 10 minutos para retirada do excesso de metanol. Para obter um FAME com alto grau de pureza, este foi purificado com solução ácida (2% H₃PO₄) seguido de uma lavagem quádrupla com água e, por fim, passou por uma filtragem com Magnesol[®]. As análises físico-químicas foram realizadas para este FAME, garantindo seu elevado grau de pureza, procedendo então para a etapa de contaminação.

A contaminação com cada impureza foi realizada adicionando pequenos volumes de cada contaminante (KOH, glicerina, metanol e água) com uma pipeta. A adição do KOH foi realizada pesando-se uma pequena alíquota que foi diluída no metanol. Os valores adicionados foram: 2,0 % em massa de metanol, 25 mg/kg de potássio, 0,2 % em massa de glicerina e 500 ppm de água destilada. A solução do FAME contaminada foi vigorosamente agitada e armazenada em um frasco de vidro de 5 L. Foram realizadas as análises físico-químicas para determinar a concentração exata de cada contaminante na amostra.

Este FAME contaminado foi purificado da mesma forma que o biodiesel de óleo de fritura, com solução ácida, Magnesol[®] e CCA. Para o processo de purificação com CCA foi usada a concentração de melhor resultado obtido para o biodiesel de óleo de fritura, conforme o item **3.2.1.3**.

A **Figura 4** apresenta os organogramas de todo o processo realizado, desde a produção do biodiesel até às diferentes purificações.

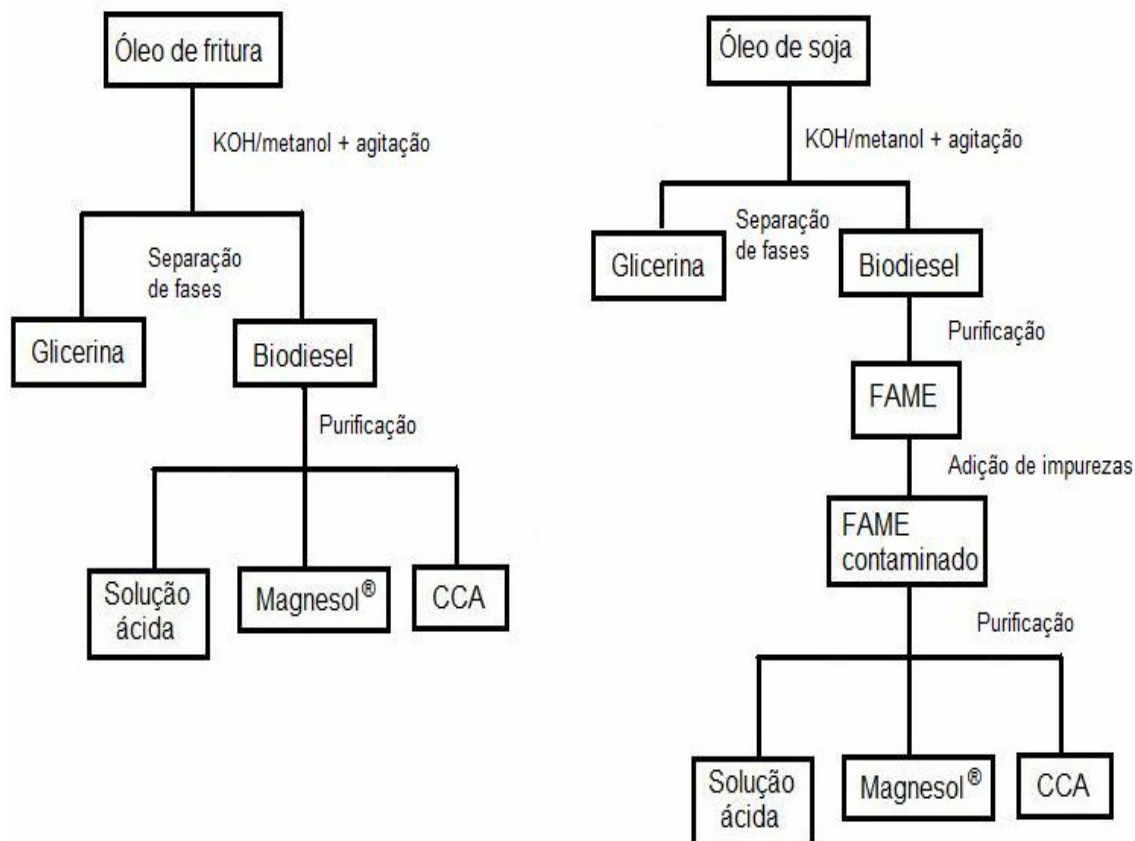


Figura 4: Organogramas do processo de obtenção e purificação das amostras de biodiesel.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.4.1 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio

As áreas específicas do Magnesol® e da CCA foram medidas através da isoterma de adsorção de nitrogênio (N₂) a 77 K pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando um equipamento desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS. As amostras foram previamente desgaseificadas à temperatura de 110°C em vácuo durante 1 hora.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os adsorventes Magnesol® e CCA foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060, usando-se 10 kV, com aumento a partir de 5000 vezes. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. As amostras foram metalizadas com ouro antes das análises.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Dispersão em Energia (EDS)

A composição química elementar da CCA foi determinada por MEV com micro análise por detecção de espectroscopia de dispersão em energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) utilizando equipamento JEOL JSM 5800 (CME UFRGS) com magnitude de 1000X. As seguintes condições analíticas foram utilizadas: feixe de elétrons com resolução nominal de 3,5 nm, tensão de 10 kV e vácuo de análise de 10^{-4} Pa. O tempo de contagem do EDS por análise foi de 100 s. Antes da análise, a amostra de CCA foi macerada, desidratada, fixada no porta-amostra e então metalizada com ouro.

3.4.4 Análise na Região do Infravermelho

Para análise por espectroscopia na região do infravermelho, a amostra de CCA foi macerada e preparada em forma de pastilhas de KBr. A análise foi realizada em um espectrofotômetro FTIR *Spectrometer* (modelo Varian 640-IR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL E DO FAME

3.5.1 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez, baseado na norma EN 14104, é dado pela massa de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos em um grama de amostra. A acidez é a porcentagem de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo. O processo se resume na titulação com uma solução 0,01 N de NaOH dos ácidos graxos livres existentes em uma amostra de 2 g de biodiesel dissolvida num solvente neutralizado constituído de uma solução de 25 mL 2:1 de éter/metanol. A titulação é realizada até o ponto de viragem da fenolftaleína (3 gotas), ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente da amostra. O índice de acidez é determinado segundo a equação abaixo, cujo resultado é expresso em mg KOH/g de amostra.

$$I_a = \frac{56,1 \times V \times N \times F_c \times 100}{m}$$

Onde:

I_a = índice de acidez;

V = volume (em mL) da solução NaOH;

N = concentração normal da solução NaOH;

F_c = fator de correção da solução de NaOH;

m = massa da amostra (em g).

3.5.2 Determinação do Teor de Potássio

As amostras foram analisadas no laboratório do CECOM (UFRGS) de acordo com a norma EN 14109 e foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAS Vaio 6 (Analytik Jena). Para a medida dos sinais de absorbância, foi utilizada uma lâmpada de cátodo oco de potássio. Foram efetuadas preparações dos padrões e das amostras de biodiesel, sendo que as amostras e os brancos (óleo mineral

Specsol) foram diluídos em xileno e posteriormente realizou-se a leitura direta das amostras. Para as curvas de calibração foram utilizados padrões 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 construiu-se a curva de calibração.

3.5.3 Determinação de Água

A determinação de água foi realizada de acordo com a norma EN 12937 pelo método coulométrico Karl Fischer. As análises foram efetuadas no laboratório do Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes (UNIT), em Aracaju (SE). O equipamento utilizado foi Karl Fischer Coulometer, modelo DL39 (Mettler Toledo).

3.5.4 Determinação de Ésteres

A determinação quantitativa dos ésteres metílicos no biodiesel foi realizada pelo método EN 14103, que utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID Shimadzu 2010AF), equipado com uma coluna de polietilenoglicol Rtx-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:50) e hidrogênio (ultra puro, Linde Gases, Porto Alegre) como gás de arraste. As temperaturas do detector e injetor foram mantidas a 250 °C. A temperatura da coluna iniciou com 120°C, permanecendo por 2 minutos, aumentando 10°C/min até 180°C por 3 minutos, seguindo um aumento de 5°C/min até 230°C onde permaneceu por 2 minutos.

Como padrão interno, preparou-se uma solução 10 mg/mL de estearato de etila (C12:0) em heptano. Para a preparação das amostras, pesou-se 250 mg de cada amostra em um frasco de 10 mL e adicionou-se 5 mL da solução padrão de estearato de etila. O volume de injeção foi de 1 µL. O cálculo foi realizado considerando todos os picos entre o ácido mirístico (C14:0) e o nervônico (C24:1).

3.5.5 Determinação de Metanol

A concentração do metanol residual foi determinada seguindo o método EN 14110 usando um sistema GC-FID (Shimadzu, 2010AF). Foi utilizada a coluna capilar de dimetilpolisiloxano Rtx-1 (30 m x 0,32 mm x 3 µm) e como padrão interno o isopropanol. Hidrogênio foi o gás de arraste e a injeção no modo *split* (1:50). A temperatura do detector e do injetor foi de 150°C. A temperatura do forno foi mantida a 50°C.

Após a preparação da curva de calibração, de acordo com a norma EN 14110, prepararam-se as amostras pesando 5 g em um frasco para *headspace* e acrescentou-se 5 µL de isopropanol. Para permitir a dessorção do metanol para a fase gasosa, os frascos foram aquecidos a 80°C por 45 minutos, usando um bloco de aquecimento. A injeção foi de 500 µL utilizando uma seringa específica (*headspace*) para amostras gasosas.

3.5.6 Determinação de Glicerina Livre e Total

Com a norma EN 14105, determina-se glicerina livre e teores de mono-, di- e triacilgliceróis em amostras de biodiesel. O teor de glicerina total é calculado a partir dos resultados obtidos da glicerina livre e dos gliceróis (mono-, di- e triacilgliceróis).

Para análise de glicerina livre e total por GC-FID (Shimadzu, 2010AF), foi usada a coluna capilar de 5% fenil policarborano-siloxano SGE-HT5 (25 m x 0,32 mm x 0,1 µm) e hidrogênio como gás de arraste. O injetor *on-column* (OCI/PTV, Shimadzu) foi utilizado para as análises, acoplado a um auto-injetor (AOC-20i, Shimadzu). A injeção foi de 1 µL. A temperatura do detector foi de 380°C. O injetor iniciou com temperatura de 60°C, permanecendo por 1 minuto, aumentando 20°C/min até 380°C onde permaneceu por 20 minutos. A temperatura da coluna iniciou a 50°C por 1 minuto, aumentando 15°C/min até 180°C, seguindo um aumento de 7°C/min até 230°C, aumentando 10°C/min até 370°C onde permaneceu por 12 minutos.

Para a análise utilizaram-se dois padrões internos – butanotriol (solução de 1 mg/mL em piridina) para glicerina e tricaprina (8 mg/mL em piridina) para mono-, di-

e triacilgliceróis. A curva de calibração foi construída de acordo com a norma EN 14105.

Para a preparação das amostras, pesou-se 100 mg de biodiesel num frasco de 10 mL. Adicionou-se 80 µL de butanotriol e 100 µL de tricaprina (padrões internos). Adicionou-se 100 µL do derivatizante MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), vedou-se o frasco e agitou-se bem. A derivatização requer no mínimo 15 minutos em temperatura ambiente. Após esse tempo, adicionou-se 8 mL de n-heptano em cada frasco e agitou-se novamente.

O teor de glicerina livre corresponde à concentração final da glicerina enquanto a glicerina total é a soma da glicerina livre mais a porcentagem total dos monos, di e tri, de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Glicerina Total: Glicerina livre} + 0,255 \text{ Mono} + 0,146 \text{ Di} + 0,103 \text{ Tri}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A **Figura 5** apresenta as curvas de adsorção de N_2 para CCA e Magnesol[®], respectivamente. É possível observar diferentes perfis para os adsorventes. A CCA apresenta predominantemente adsorção para altos valores de P/P_0 , acima de 0,7, indicando a presença de mesoporos e macroporos^{49,50}. Por outro lado, o Magnesol[®] apresenta uma acentuada adsorção em valores baixos de P/P_0 , abaixo de 0,2, indicando principalmente a presença de microporos, com diâmetro inferior a 2 nm. Além disso, a curva da **Figura 5** mostra uma adsorção contínua de P/P_0 , de 0,2 a 1, que é uma indicação da presença de uma fração de meso e macroporos^{49,50}.

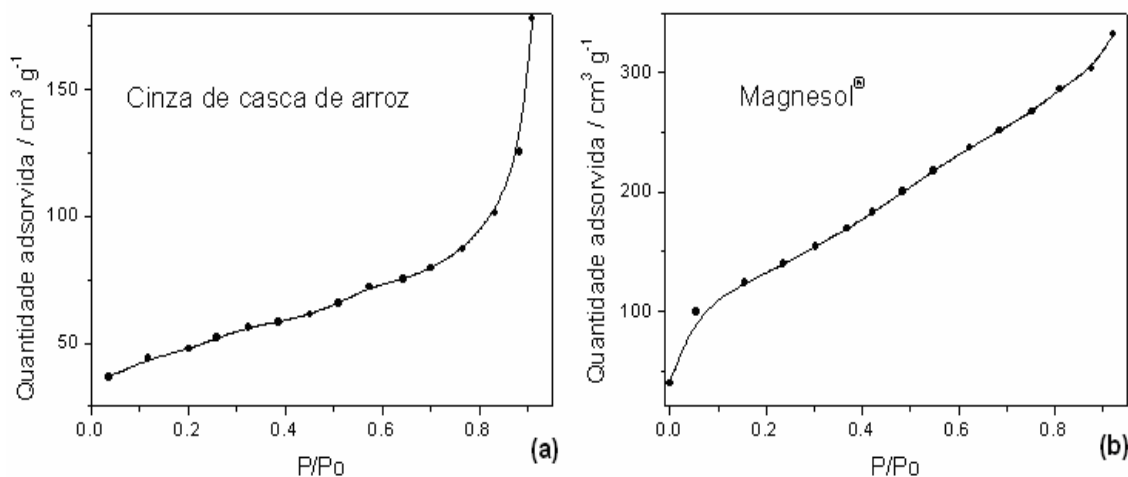


Figura 5: Isotherma de adsorção de N_2 para (a) CCA e (b) Magnesol[®].

A partir da adsorção das isothermas de N_2 foi determinada a área específica da CCA e do Magnesol[®]. Os valores encontrados foram $170 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $470 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A área específica apresentada pela amostra de CCA apresentou um ótimo resultado, segundo dados da **Tabela I**. Isto comprova que, mesmo não apresentando um controle de temperatura durante sua queima, a CCA residual proveniente das indústrias de beneficiamento apresenta características propícias para o seu uso como adsorvente. É importante ressaltar que, embora o Magnesol[®] apresente elevada área específica, esta superfície é predominantemente

composta por microporos, enquanto que a superfície da CCA tem predominância de grandes poros, permitindo uma fácil difusão da espécie a ser adsorvida.

A **Figura 6** mostra as imagens da MEV da CCA. A partir da **Figura 6(a)** é possível observar o formato de “espiga de milho” da CCA já relatado em estudos anteriores^{11,51}. Esta rugosidade mostra o efeito da queima da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica⁵¹. A **Figura 6(b)** mostra outra região da amostra, onde pode ser claramente observada uma estrutura macroporosa, em acordo com os resultados da isoterma de N₂. Esta macroporosidade é possivelmente causada pela perda dos compostos orgânicos menos densos através da combustão^{11,51}. É possível também observar uma estrutura reticulada exposta, formando um esqueleto de sílica ao redor dos poros.

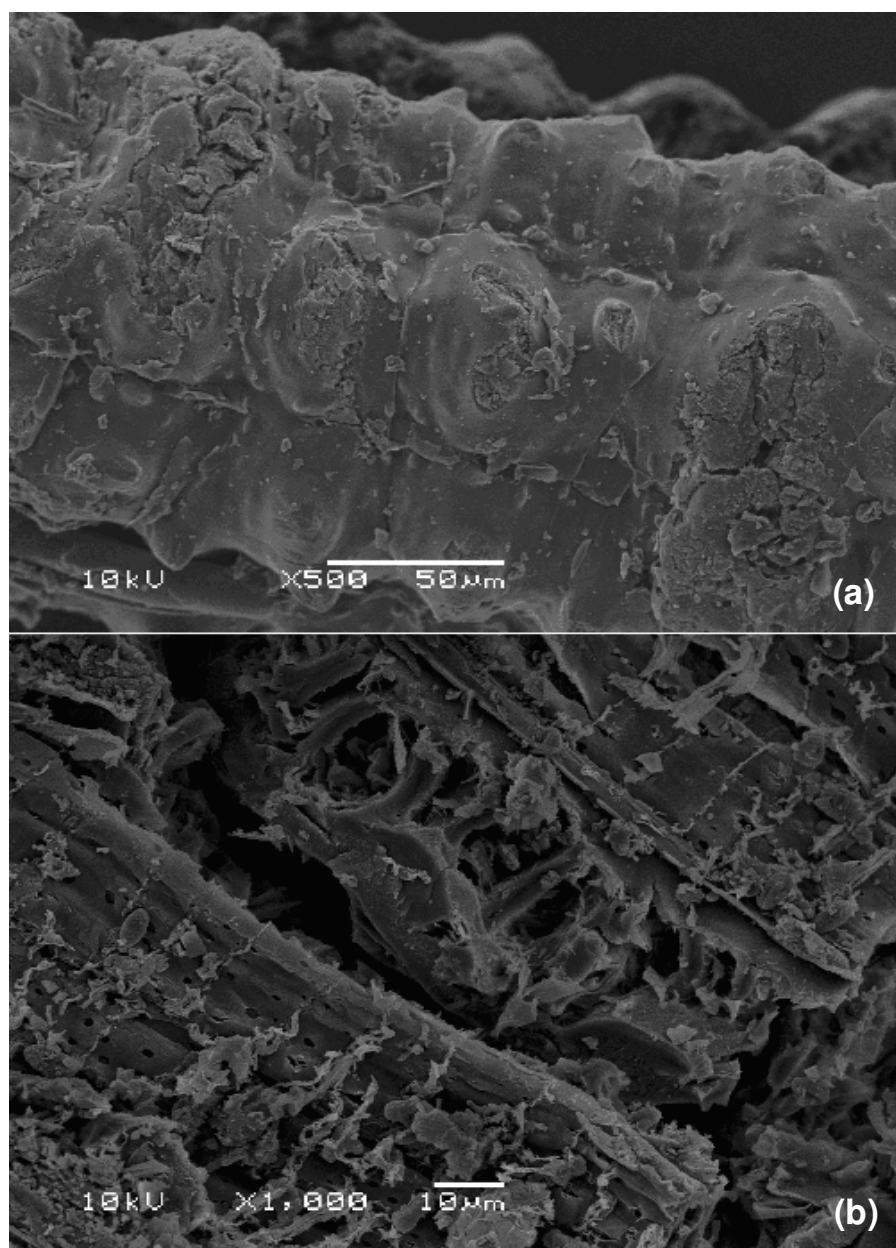


Figura 6: Imagem de MEV da CCA. (a) Ampliação de 500X e (b) Ampliação de 1000X.

A **Figura 7** mostra as imagens da MEV do Magnesol[®]. Na **Figura 7(a)**, observa-se o formato esférico das partículas do Magnesol[®]. No entanto, com uma maior ampliação de uma das esferas (**Figura 7(b)**), é possível observar a presença de macroporos, em acordo com os resultados apresentados pela isoterma de N₂.

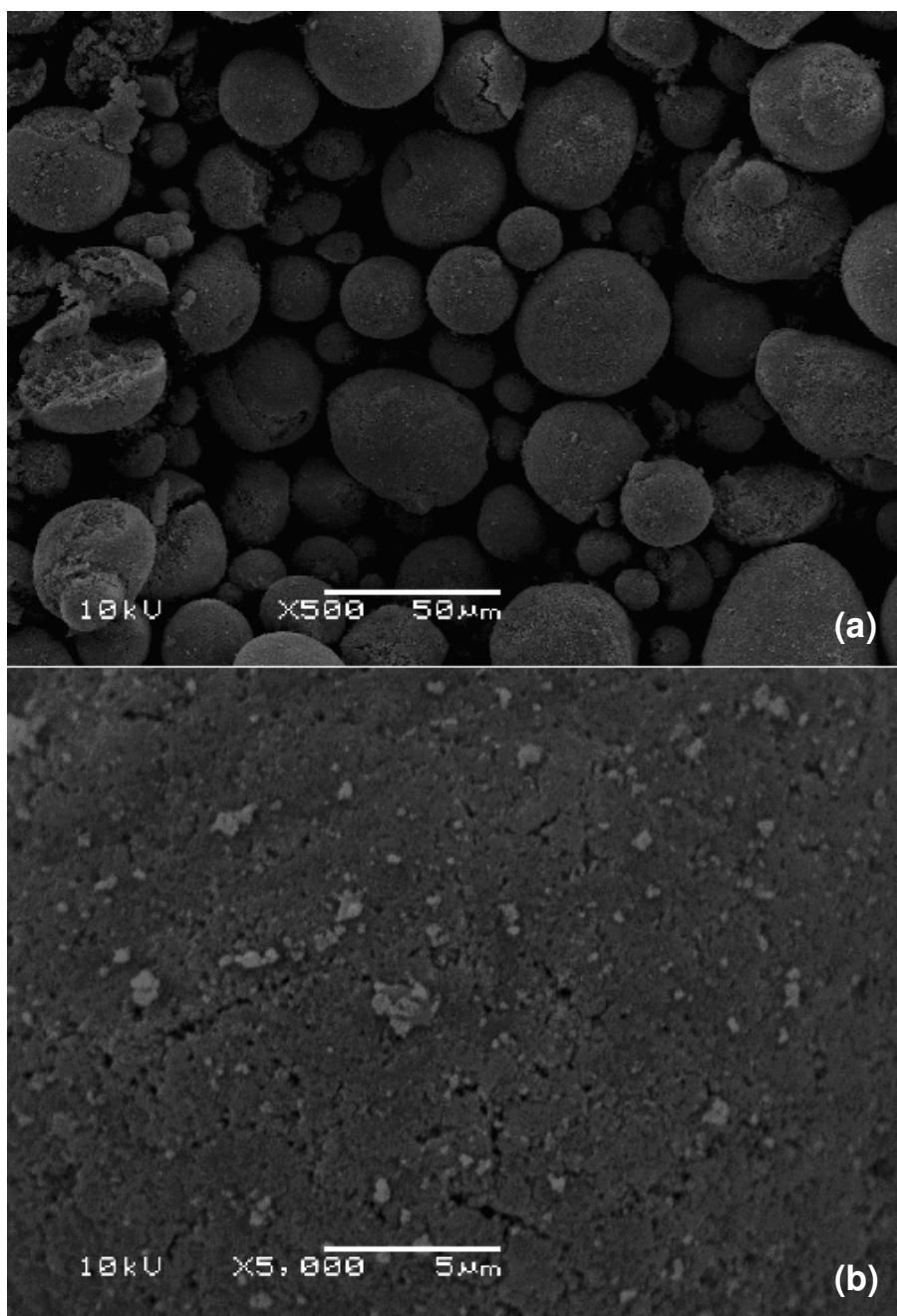


Figura 7: Imagem de MEV do Magnesol[®]. (a) Ampliação de 500X e (b) ampliação de 5000X.

A análise de EDS da CCA, obtida a partir da MEV, é mostrada pela **Figura 8**, mostrando o espectro obtido no ponto selecionado na imagem durante o processo de varredura. Pode-se observar o predomínio dos elementos químicos oxigênio e silício, comprovando o alto teor de sílica da amostra. O potássio (K) apresentou-se como a principal impureza, estando de acordo com resultados encontrados na

literatura^{2,3}. Sua presença na CCA deve-se principalmente ao uso de fertilizantes nas plantações de arroz. A presença de ouro deve-se à metalização da amostra.

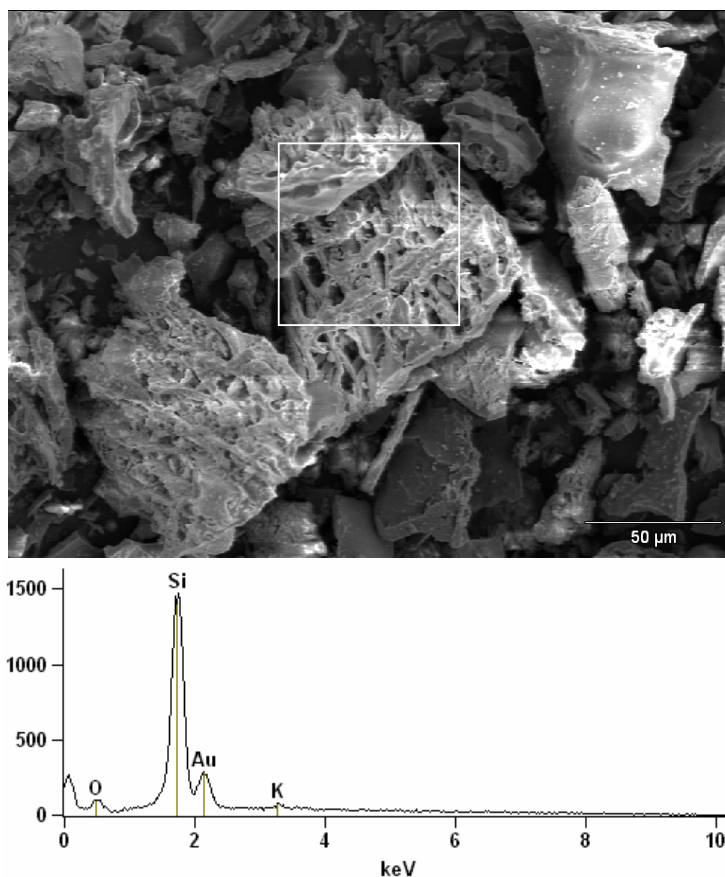


Figura 8: Micrografia da CCA com análise por EDS. Ampliação de 500X.

O espectro do infravermelho da CCA mostrado na **Figura 9**, apresenta bandas típicas de sílica^{52,53}. A banda com máximo em 1090 cm^{-1} deve-se ao modo de estiramento vibracional do Si-O, a banda em 800 cm^{-1} é atribuída à estrutura de anel do tetraedro SiO_4 e a banda em 475 cm^{-1} é atribuída à deformação de Si-O-Si^{53,54}. A banda presente em 3450 cm^{-1} deve-se ao estiramento OH dos grupos silanóis do SiOH presente na superfície da sílica^{10,53}. A análise de infravermelho indicou que o adsorvente CCA é um material com alto teor de SiO_2 e com conteúdo muito baixo de componentes orgânicos.

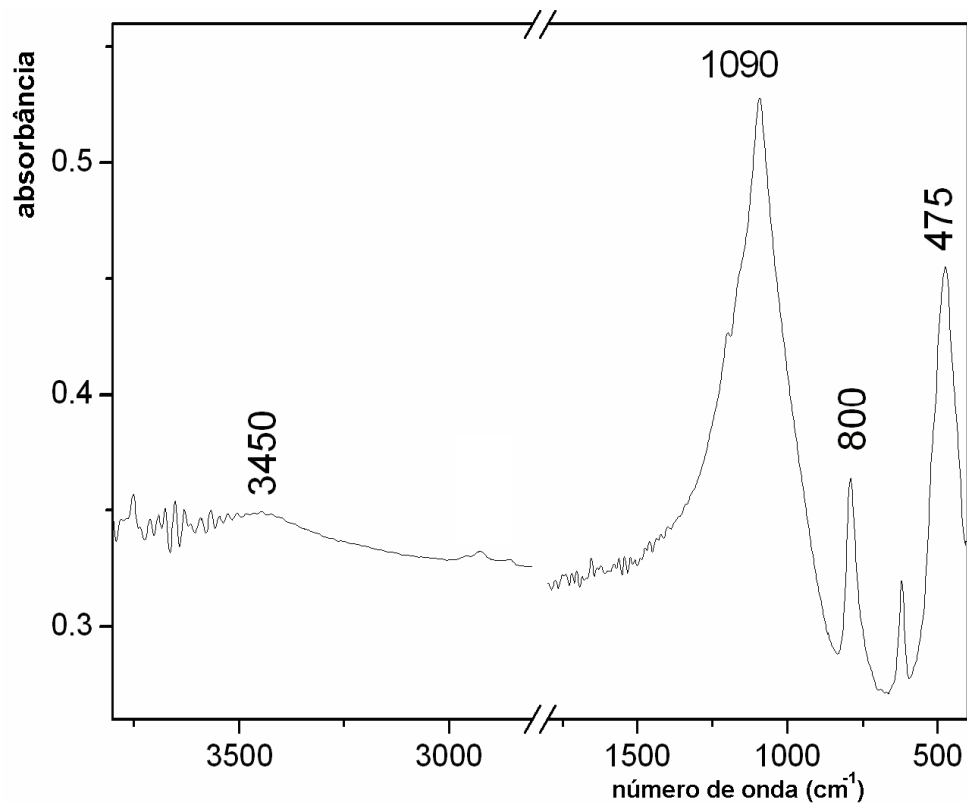


Figura 9: Espectro no infravermelho da CCA.

4.2- CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA

A caracterização dos ácidos graxos presentes no óleo de fritura foi realizada no GC/FID com ajuda de padrões. A **Tabela IV** mostra os principais ésteres de ácidos graxos do biodiesel de óleo de fritura. A **Figura 10** mostra os cromatogramas do biodiesel de óleo de fritura e do biodiesel de óleo de soja. É possível observar que as amostras são muito semelhantes, constatando-se que o óleo de fritura coletado é proveniente majoritariamente do óleo de soja.

Tabela IV: Principais ésteres de ácidos graxos do biodiesel de óleo de fritura.

t_R (min)	Nº Carbonos*	Ésteres Metílicos	Fórmula Molecular**
11,33	C16:0	Palmitato de Metila	$C_{17}H_{34}O_2$
15,12	C18:0	Estearato de Metila	$C_{19}H_{38}O_2$
15,52	C18:1	Oleato de Metila	$C_{19}H_{36}O_2$
16,50	C18:2	Linoleato de Metila	$C_{19}H_{34}O_2$
17,49	C18:3	Linolenato de Metila	$C_{19}H_{32}O_2$

* ácidos graxos (número de carbonos:insaturações)

** ésteres metílicos

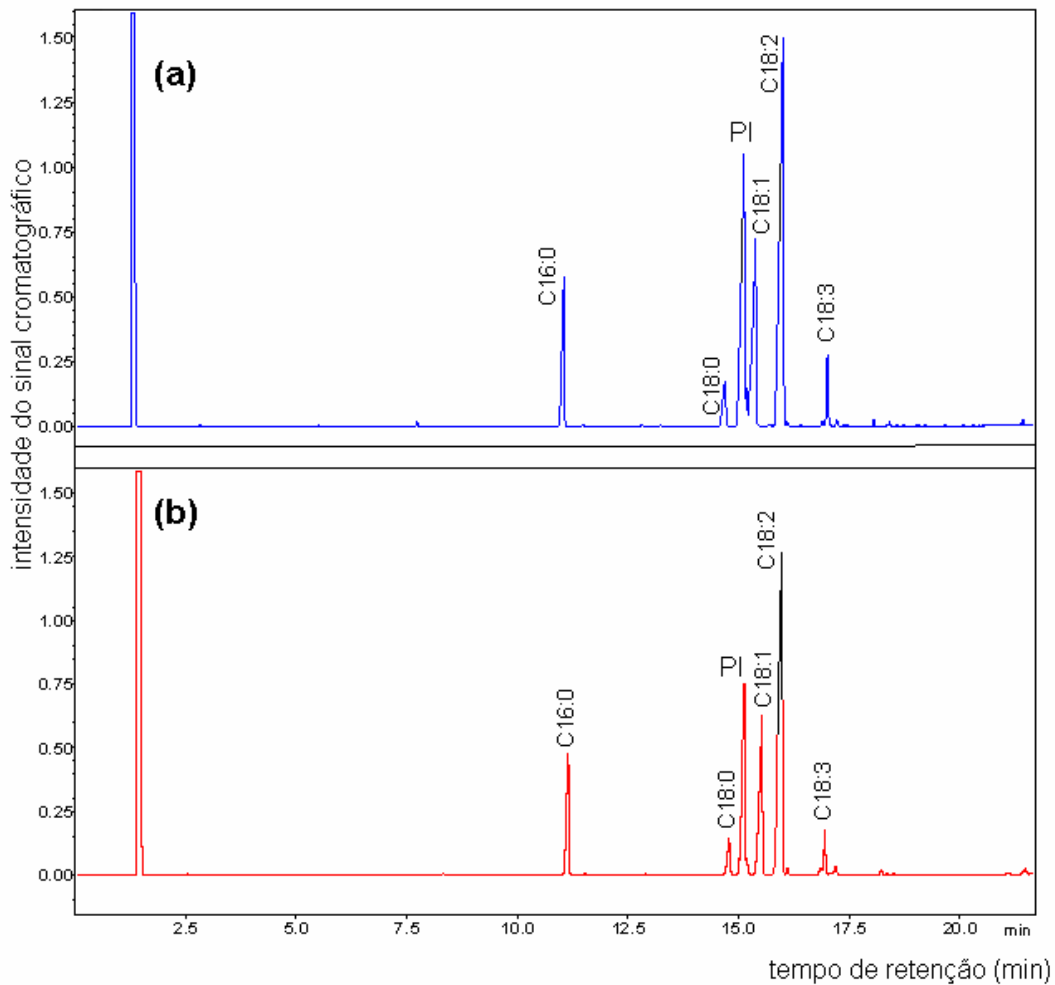


Figura 10: Cromatograma da amostra de (a) biodiesel de óleo de fritura e (b) biodiesel de óleo de soja. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.4. PI = Padrão interno.

O teor de ésteres do biodiesel de óleo de fritura foi de $90,7 \pm 0,37\%$, sendo que este parâmetro não é importante para determinar o processo de purificação, pois este não tem interferência com a reação de transesterificação, ou seja, a purificação não afeta os ésteres metílicos já formados. Os resultados das análises físico-químicas do biodiesel de óleo de fritura são mostrados pela **Tabela V**.

As designações A e B são as duplicatas de amostras do processo de purificação. Analisando os dados, observa-se que a adição de 1 a 5% de CCA no biodiesel gerou diferença de resultados muito pequena, indicando assim a possibilidade de uma flexível utilização deste material em sua porcentagem com pequena diferença na qualidade do biodiesel purificado. Uma eficiente remoção das moléculas orgânicas de alto peso molecular (glicerina e glicerídeos) foi apresentada pela purificação com CCA. Isso pode ser explicado considerando que a CCA apresenta uma superfície composta predominantemente por poros grandes, os quais permitem a retenção de moléculas maiores, tornando mais fácil a difusão da espécie a ser adsorvida. A remoção de álcool e potássio foi efetiva em todos os processos, com destaque para as purificações com adsorventes. O limite de detecção da análise do metanol residual é de 0,5% a 0,01% e do potássio é de 0,1%. O teor de água não apresentou um parâmetro muito adequado para avaliação, podendo ter sido afetado por contaminação do meio durante as operações de purificação, armazenamento ou análise.

Pelos gráficos apresentados pela **Figura 11**, observa-se que a adição de de 4% (m/m) de CCA obteve bons resultados, lembrando que é uma concentração altamente viável por tratar-se de um resíduo agroindustrial. Assim, a CCA 4% foi escolhida para o estudo da capacidade de remoção de concentrações conhecidas de impurezas.

Tabela V: Resultados das análises das amostras do biodiesel de óleo de fritura de acordo com o método de purificação.

<i>Purificação</i>	<i>Índice de acidez (mg KOH/g)</i>	<i>Metanol (%)</i>	<i>Glicerina Livre (%)</i>	<i>Glicerina Total (%)</i>	<i>Água* (mg/Kg)</i>	<i>Potássio (mg/Kg)</i>
Não-purificado	0,33 ± 0,01	0,76 ± 0,02	7,92x10 ⁻³ ± 3x10 ⁻⁵	0,69 ± 0,02	2265,74	0,48 ± 0,03
Solução ácida A	0,19 ± 0,01	0,02 ± 0,01	2,55x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁵	0,49 ± 0,01	5516,74	0,19 ± 0,03
Solução ácida B	0,18 ± 0,01	0,02 ± 0,01	2,04x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁵	0,53 ± 0,01	3610,41	0,21 ± 0,03
Magnesol® 1% A	0,25 ± 0,01	<0,01	3,70x10 ⁻⁴ ± 1x10 ⁻⁵	0,50 ± 0,01	2562,50	< 0,1
Magnesol® 1% B	0,29 ± 0,01	<0,01	2,30x10 ⁻⁴ ± 1x10 ⁻⁵	0,45 ± 0,01	2023,48	< 0,1
CCA 1% A	0,19 ± 0,01	<0,01	5,51x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁴	0,58 ± 0,04	1381,83	< 0,1
CCA 1% B	0,16 ± 0,01	<0,01	5,04x10 ⁻³ ± 4x10 ⁻⁵	0,58 ± 0,01	1505,30	< 0,1
CCA 2% A	0,13 ± 0,01	<0,01	4,36x10 ⁻³ ± 2x10 ⁻⁵	0,51 ± 0,01	1191,61	< 0,1
CCA 2% B	0,14 ± 0,01	<0,01	5,26x10 ⁻³ ± 4x10 ⁻⁵	0,49 ± 0,01	1287,49	< 0,1
CCA 3% A	0,13 ± 0,01	<0,01	4,16x10 ⁻³ ± 8x10 ⁻⁵	0,51 ± 0,01	1171,62	< 0,1
CCA 3% B	0,13 ± 0,01	<0,01	4,48x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁵	0,48 ± 0,01	1574,82	< 0,1
CCA 4% A	0,13 ± 0,02	<0,01	4,20x10 ⁻³ ± 3x10 ⁻⁵	0,46 ± 0,01	1292,13	< 0,1
CCA 4% B	0,15 ± 0,01	<0,01	3,93x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁵	0,47 ± 0,01	1182,96	< 0,1
CCA 5% A	0,13 ± 0,01	<0,01	3,36x10 ⁻³ ± 6x10 ⁻⁵	0,46 ± 0,01	1327,77	< 0,1
CCA 5% B	0,14 ± 0,01	<0,01	4,47x10 ⁻³ ± 1x10 ⁻⁵	0,46 ± 0,01	1895,25	< 0,1

n=3

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

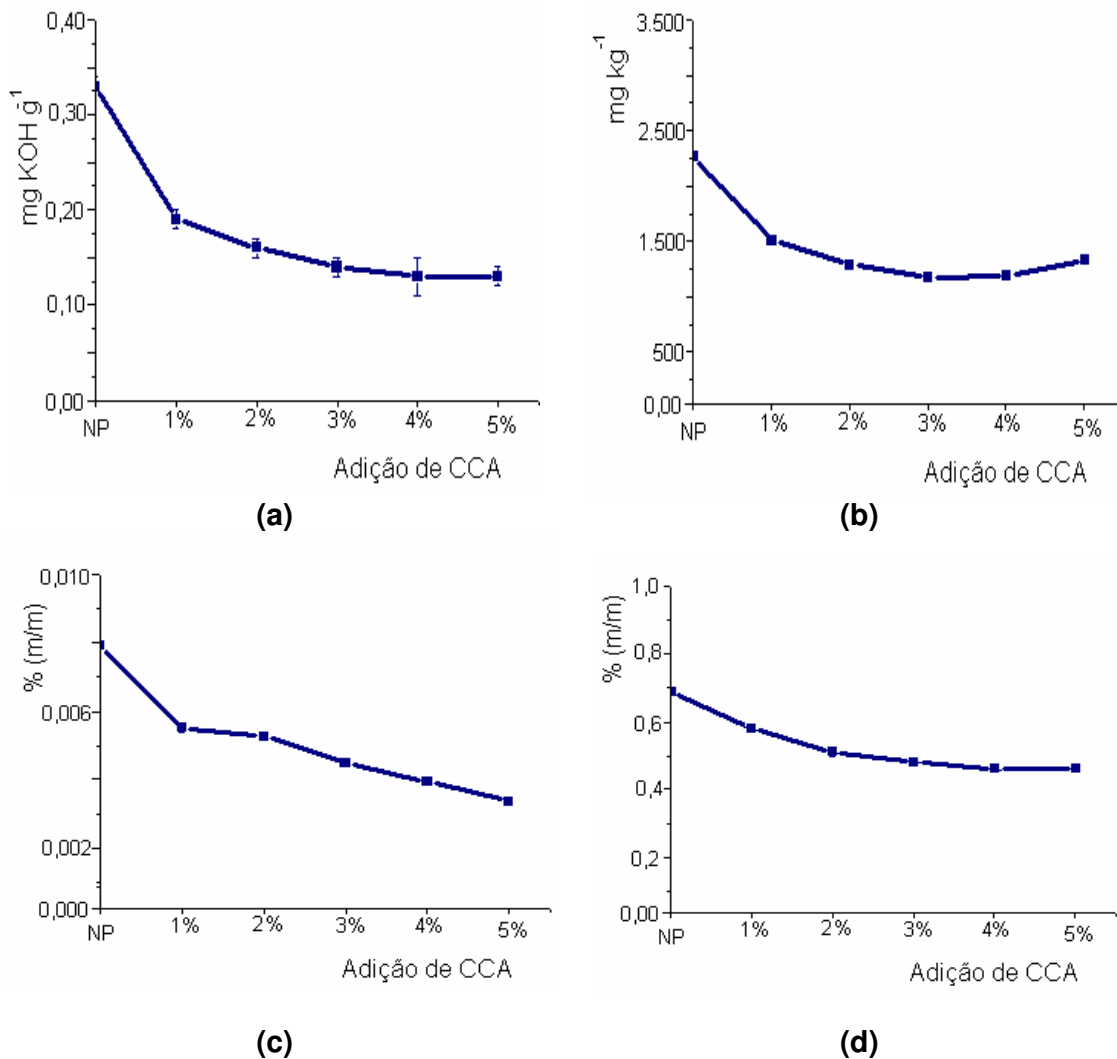


Figura 11: Resultados das análises físico-químicas realizadas na amostra de biodiesel após purificação utilizando 1 a 5% (m/m) de CCA. **(a)** índice de acidez; **(b)** teor de água; **(c)** teor de glicerina livre e **(d)** teor de glicerina total.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO FAME

Os resultados obtidos das amostras de FAME original (sem purificar), contaminado e purificado com solução ácida, Magnesol[®] e CCA, estão apresentados na **Tabela VI**. O teor de ésteres encontrado para o FAME foi de 96,61% ± 0,35.

Tabela VI: Resultados das análises das amostras do FAME.

<i>Purificação</i>	<i>Índice de acidez (mg KOH/g)</i>	<i>Metanol (%)</i>	<i>Glicerina Livre (%)</i>	<i>Glicerina Total (%)</i>	<i>Água* (mg/Kg)</i>	<i>Potássio (mg/kg)</i>
FAME	0,20 ± 0,01	4x10 ⁻³ ± 3x10 ⁻³	9,2x10 ⁻⁴ ± 2,7x10 ⁻⁴	0,18 ± 0,01	1442,27	< 0,1
FAME contaminado	0,17 ± 0,02	3,00 ± 0,13	1,4x10 ⁻² ± 1x10 ⁻⁵	0,26 ± 0,01	3577,92	3,08 ± 0,80
Solução ácida A	0,20 ± 0,03	1,39 ± 0,60	7,3x10 ⁻⁴ ± 1x10 ⁻⁵	0,19 ± 0,01	1459,52	< 0,1
Solução ácida B	0,19 ± 0,01	0,85 ± 0,01	1,6x10 ⁻³ ± 5x10 ⁻⁴	0,21 ± 0,02	2073,64	< 0,1
Magnesol® 1% A	0,22 ± 0,01	0,19 ± 0,02	9,8x10 ⁻⁴ ± 5x10 ⁻⁵	0,19 ± 0,04	1581,77	< 0,1
Magnesol® 1% B	0,29 ± 0,03	0,07 ± 0,01	9,6x10 ⁻⁴ ± 5x10 ⁻⁵	0,18 ± 0,02	1414,78	< 0,1
CCA 4% A	0,23 ± 0,01	0,16 ± 0,01	1,1x10 ⁻³ ± 5,7x10 ⁻⁵	0,18 ± 0,01	1306,10	< 0,1
CCA 4% B	0,23 ± 0,02	0,08 ± 0,06	1,4x10 ⁻³ ± 6,4x10 ⁻⁵	0,16 ± 0,04	1161,71	< 0,1

n=3 (*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada.

A **Tabela VI** apresenta de forma sucinta o excelente desempenho das três purificações, provando a eficácia tanto da solução ácida como dos adsorventes na remoção das impurezas. As impurezas adicionadas foram 10X a mais o limite máximo permitido pela ANP. Além disso, a CCA pode ser inserida como um método de purificação alternativo, apresentando desempenhos similares à solução ácida e ao adsorvente comercial Magnesol®.

O índice de acidez apresentou bons resultados para todas as amostras, como mostra o gráfico na **Figura 12A**. A baixa acidez do biodiesel contribui para a conservação do motor, já que a presença de ácidos graxos livres pode causar a sua corrosão. A evaporação do metanol residual não foi realizada para esta etapa com o intuito de analisar a quantidade removida do metanol no FAME. Segundo os resultados mostrados na **Figura 12B**, os adsorventes conseguiram remover grande parte do metanol adicionado. A purificação com solução ácida não apresentou o mesmo desempenho, resultado não muito esperado, já que a água remove com facilidade o metanol residual presente no biodiesel. A presença de metanol deve-se principalmente ao seu excesso adicionado durante a reação de transesterificação para o deslocamento químico em favor dos ésteres metílicos. Sua presença no biodiesel pode causar a diminuição do ponto de fulgor do combustível, além de ser um composto corrosivo.

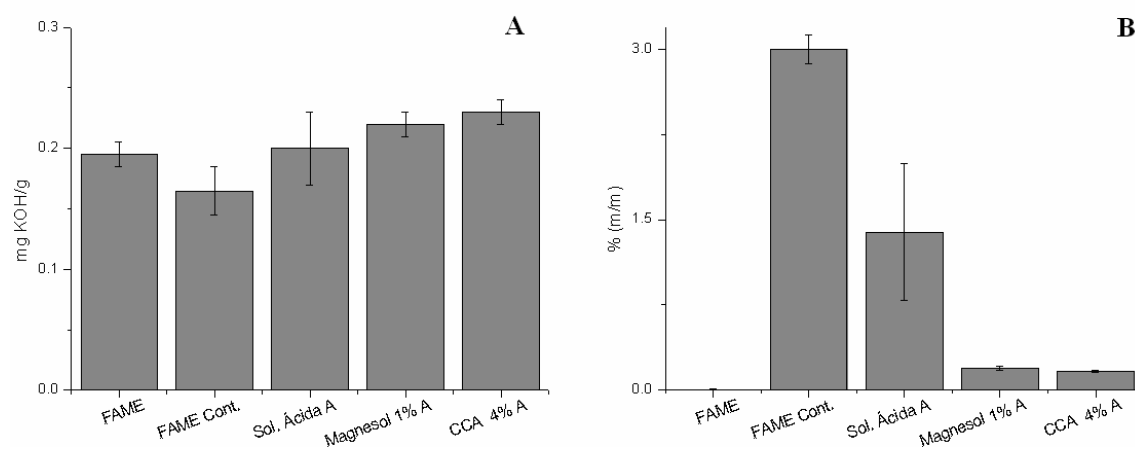


Figura 12: Resultados para índice de acidez (**A**) e teor de metanol (**B**) para as amostras do FAME.

As amostras do FAME purificadas apresentaram excelentes resultados na remoção da água e do potássio residuais, praticamente removendo toda impureza adicionada. Destaca-se o desempenho da CCA que removeu parte da água presente do FAME original. A remoção da umidade é um parâmetro importante já que sua presença pode favorecer a reação de hidrólise, formando ácidos graxos livres que irão aumentar a acidez do biodiesel. Além do mais, teores de água livre em misturas podem favorecer a proliferação de bactérias, propiciando a degradação dos ésteres. A contaminação com potássio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de KOH. Já na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização.

As purificações apresentaram o mesmo efeito na remoção de glicerina livre, removendo praticamente toda a concentração adicionada. Os resultados do teor de glicerina livre e total são mostrados na **Figura 13**. A concentração de glicerina é um importante parâmetro de qualidade do biodiesel. Embora seja pouco solúvel, a glicerina pode ser encontrada em forma de pequenas gotículas que podem provocar entupimento do bico injetor e emissões de aldeídos durante a combustão do biodiesel. Ainda, a presença de tri-, di- e monoacilgliceróis, que junto com a glicerina livre forma a glicerina total, formam depósitos de carbono no motor devido a sua combustão incompleta.

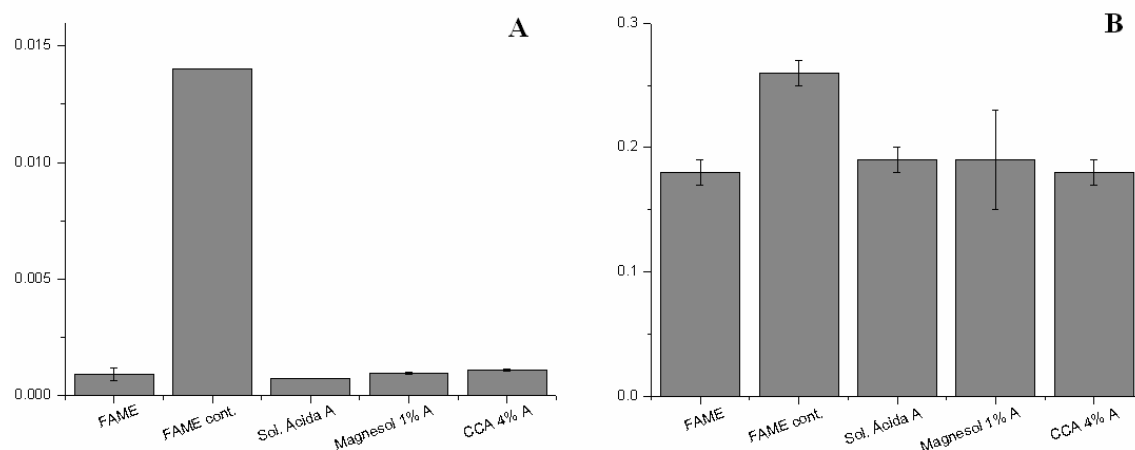


Figura 13: Resultados para o teor de glicerina livre (A) e glicerina total (B) para as amostras do FAME.

A presença de potássio na CCA apresentada pela análise de EDS, considerada uma impureza, parece não ter interferido na purificação do biodiesel. Durante o processo, sob agitação e aquecimento, não foi observada nenhuma formação de sabão ou emulsão. Os resultados da **Tabela VI** também não mostram mudanças no teor de potássio nas purificações com CCA. Desta forma, constatou-se que as impurezas inorgânicas presentes na CCA não afetaram no processo de adsorção.

A CCA é um resíduo agroindustrial de custo zero que pode ser aplicado novamente na indústria como adsorvente. Para a purificação do biodiesel, representa uma economia considerável, pois com a adição de apenas 4% deste material com relação à massa do biodiesel, obtém-se um produto de qualidade que pode ser comercializado como combustível. Além disso, a utilização de adsorventes não gera resíduos aquosos.

Segundo Faccini³³ a análise de uma amostra de Magnesol[®] que foi utilizada para a purificação do biodiesel demonstrou que o material não é tóxico e, devido à presença de potássio e algum material orgânico residual, pode ser utilizada como corretivo do solo.

A CCA utilizada como adsorvente para a purificação do biodiesel poderia ser também utilizada como corretivo do solo, pois é um composto natural que apresenta os mesmos contaminantes que foram retidos do Magnesol[®]. Os contaminantes como sabão, glicerina e biodiesel são biodegradáveis. O potássio é comumente utilizado como fertilizante e o metanol pode ser facilmente evaporado.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A utilização da CCA como adsorvente para purificação do biodiesel de óleo de fritura apresentou bons resultados, podendo esta ser uma fonte alternativa de sílica. O melhor rendimento da CCA foi de 4% (m/m), concentração altamente viável por ser um resíduo agroindustrial e pelo tempo e custo de outros processos de purificação.

A CCA adsorveu com sucesso as impurezas adicionadas no FAME, mostrando eficiência quantitativa na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, assim como para moléculas grandes e íons. Na concentração de 4% (m/m), a CCA apresentou resultados semelhantes aos apresentados por Magnesol® 1% (m/m) e solução ácida (2% H₃PO₄).

Embora possua uma superfície específica inferior ao Magnesol®, a CCA é predominantemente composta por grandes poros em sua superfície, o que permite reter grandes moléculas, tornando mais fácil a difusão da espécie a ser adsorvida. O alto teor de sílica da CCA, que é também responsável por sua alta capacidade de adsorção, foi confirmado pela análise de EDS e FTIR.

A principal vantagem do uso da CCA é a utilização de um resíduo agroindustrial, o que retiraria um poluente ambiental que na maioria das vezes não possui disposição adequada. Após o seu uso como adsorvente na purificação do biodiesel, a CCA pode ser estudada para reutilização como corretivo do solo devido ao seu teor de matéria orgânica biodegradável (glicerina, biodiesel e sabão) e potássio (catalisador).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

1. Testar o método de purificação com CCA utilizando biodiesel de outras matérias-primas;
2. Reutilizar os adsorventes após seu uso na purificação para avaliar sua saturação;
3. Realizar a purificação com os adsorventes utilizando uma coluna em leito fixo;
4. Realizar experimentos com a CCA usada na purificação sobre suas propriedades físico-químicas para utilização como corretivo do solo;
5. Utilizar como adsorvente do biodiesel o resíduo sólido originado da pirólise da CA e de outras biomassas;
6. Realizar mais sequências da utilização da CCA como adsorvente para a purificação do biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Behak, L. *Estabilização de um solo sedimentar arenoso do Uruguai com cinza de casca de arroz e cal*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007.
2. Pouey, M.T.F. *Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico*. Tese de Doutorado, UFRGS, 2006.
3. Kieling, A.G. *Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente*. Dissertação de Mestrado, UNISINOS, 2009.
4. Ferreira, C.S. *Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza de casca de arroz*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2005.
5. Della, V.P. Kuhn, I. Hotza, D. *Cerâmica Industrial* 10 (2005) 22-25.
6. Silveira, A.A. *Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação álcali-agregado*. Tese de Doutorado, UFRGS, 2007.
7. Barbosa, M.B. *Utilização de resíduos de cinza de casca de arroz e borracha de pneus em concreto de alto desempenho*. Dissertação de Mestrado, UNESP, 2006.
8. Chakraverty, A., Mishra, P., Banerjee, H.D. *Journal of Materials Science* 23 (1988) 21-24.
9. Foo, K.Y., Hameed, B.H. *Advances in Colloid and Interface Science* 152 (2009) 39-47.
10. Chandrasekhar, S., Pramada, P.N. *Adsorption* 12 (2006) 27-43.
11. Kim, M., Yoon, S.H., Choi, E., Gil, B. *LWT Food Science and Technology* 41 (2008) 701-706.
12. Chang, Y.Y., Lin, C.I., Chen, H.K. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (2001) 657-660.
13. Proctor, A., Palaniappan, S. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66 (1989) 1618-1621.
14. Rodrigues, M.S. *Caracterização de cinza residual da queima de casca de arroz para a produção de argamassa*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2008.
15. Menezes, R.R., Fagury Neto, E., Fernandes, M.C., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A. *Cerâmica* 54 (2008) 245-252.

16. Della, V.P. Kuhn, I. Hotza, D. *Química Nova* 24 (2001) 778-782.
17. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H. *Materials Letters* 57 (2003) 1723-1731.
18. Kalderis, D., Koutoulakis, D., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., Ota, E., del Valle, J.O., Fernández-Pereira, C. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 42-50.
19. Kumagai, S., Noguchi, Y., Kurimoto, Y., Takeda, K. *Waste Management* 27 (2007) 554-561.
20. Wang, L.H., Lin, C.I. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 (2008) 367-373.
21. Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H. *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 132-137.
22. Atkins, P.W. *Físico Química*. Volume 3, 7ª ed. Wiley: New York (2002).
23. Royer, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
24. Coulson, J.M., Richardson, J.F. *Tecnologia Química*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa (1982).
25. Berrios, M., Skelton, R.L. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 459-465.
26. Coronado, C.R., de Carvalho, J.A., Silveira, J.L. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 204-211.
27. Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T.R., Krishnan, M., Subramanian, R., Neduzchezain, N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 825-834.
28. Predojevic, Z.J. *Fuel* 87 (2008) 3522-3528.
29. Lei 11.097, de janeiro de 2005. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em 14 de janeiro de 2011.
30. Wust, E. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. Dissertação de Mestrado, FURB, 2004.
31. Kucek, K.T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Dissertação de Mestrado, UFP, 2004.
32. Globo Rural. São Paulo: Globo, n.299, set. 2010.

33. Faccini, C.S. *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
34. Castellaneli, C.A. *Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria RS*. Dissertação de Mestrado, UFSM, 2008.
35. Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513-522.
36. Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., Bordado, J.M. *Waste Management* 26 (2006) 487-494.
37. Costa Neto, P.R. *Obtenção de ésteres alquílicos (Biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja*. Tese de Doutorado, UFSC, 2002.
38. Moraes, M.S.A., Krause, L.C., Cunha, M.E., Faccini, C.S., Menezes, E.W., Veses, R.C., Rodrigues, M.R.A., Caramão, E.B. *Energy & Fuels* 22 (2008) 1949-1954.
39. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Resolução 07/2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 01 de novembro de 2010.
40. Yori, J.C., D'ippolito, S.A., Pieck, C.L., Vera, C.R. *Energy & Fuels* 21 (2007) 347-353.
41. Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tuter, M., Ertekin, S. *Energy & Fuels* 10 (1996) 890-895.
42. Royer, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como bioissorvente*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
43. Faccini, C.S., da Cunha, M.E., Moraes, M.S.A., Krause, L.C., Manique, M.C., Rodrigues, M.R.A., Benvenuto, E.V., Caramão, E.B. *Journal of Brazilian Chemical Society* 22 (2011) 558-563.
44. Lopes, T.J., Gonçalves, O.H., Quadri, M.G.N., Machado, R.A.F., Quadri, M.B. *Macromolecular Symposium* 245 (2006) 191-198.
45. Mazzieri, V.A., Vera, C.R., Yori, J.C. *Energy & Fuels* 22 (2008) 4281-4284.
46. Özgül-Yücel, S., Türkay, S. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80 (2003) 373-376.
47. Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N. *Fuel* 87 (2008) 2355-2373.
48. Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5491-5499.

49. Benvenuti, E.V., Moro, C.C, Costa, T.M.H., Gallas, M.R. *Química Nova* 32 (2009) 1926-1933.
50. Sing, K.S.W. *Advances in Colloid and Interface Science* 3 (1998) 76-77.
51. Proctor, A. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67 (1990) 576-583.
52. Almeida, R.M., Pantano, C.G. *Journal of Applied Physics* 68 (1990) 4225-4232.
53. Costa, T.M.H., Gallas, M.R., Benvenuti, E.V., da Jornada, J.A.H. *Journal of Non-Crystalline Solids* 220 (1997) 195-201.