

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Nilva Regina Uliana

**POLIMENTO DE BIODIESEL MEDIANTE CONTATO COM
PARTICULADOS ATIVOS**

Florianópolis/SC
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Nilva Regina Uliana

**POLIMENTO DE BIODIESEL MEDIANTE CONTATO COM
PARTICULADOS ATIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis, SC
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Uliana, Nilva Regina

Polimento de Biodiesel Mediante Contato com Particulados Ativos / Nilva Regina Uliana ; orientador, Marinho Bastos Quadri ; coorientador, José Vladimir de Oliveira. - Florianópolis, SC, 2016.

157 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Polimento do biodiesel. 4. resinas de troca iônica. 5. magnesol. I. Quadri, Marinho Bastos. II. De Oliveira, José Vladimir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina e a seus professores, pela oportunidade e por todos os recursos que permitiram a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A empresa Transfertech e a Olfar pela oportunidade e espaço cedido.

Ao professor Marinho Bastos Quadri, pela orientação dedicada durante a realização deste trabalho.

Ao professor José Vladimir de Oliveira pela orientação, amizade, paciência, respeito, apoio e confiança durante todo trabalho.

Ao professor Ricardo Antônio Francisco Machado, pela disponibilidade e por possibilitar a utilização do Laboratório de Controle de Processos para o desenvolvimento de parte do trabalho.

Minha gratidão aos meus pais, por todo exemplo e por me fazerem acreditar que tudo na vida vale a pena, até os momentos difíceis, obrigado por tudo. A minha irmã e meu cunhado pelo carinho, companheirismo e apoio em todos os momentos.

A mestranda Louise Amanda Kühl pela grande ajuda com a parte de simulação, pelo companheirismo e parceria.

A todos os integrantes do Laboratório de Sistemas Porosos e Laboratório de Controle de Processos pelo apoio na construção deste trabalho.

Ao técnico administrativo Edevilson Silva, pela atenção e prestatividade durante todo o período.

Ao Marcelo Cantele e Marshall Paliga da empresa Transfertech pelo apoio e momentos de descontração.

Aos doutores Mara Cristina Picoli Zenevicz e Josamaique Veneral pela ajuda, incentivo, amizade e pelas sugestões ao longo dessa jornada.

A todos aqueles que estiveram comigo, durante este período, os meus sinceros agradecimentos.

E a Deus, por tudo!

RESUMO

A purificação do biodiesel, também denominada polimento, consiste na última etapa do processo de sua síntese e é essencial, pois tem como objetivo a adequação de parâmetros visando ao atendimento das normas vigentes. Neste trabalho, estudaram-se novas alternativas de polimento do biodiesel pelo uso de resinas de troca iônica, enzimas e silicato de magnésio (Magnesol), principalmente para a redução de ácidos graxos livres, visando a obtenção de biodiesel de alta qualidade. Foram realizados experimentos em laboratório, planta piloto, coluna e em batelada, seguindo-se estratégias de integração de processos. Adicionalmente, desenvolveu-se um estudo de modelagem e simulação com os resultados mais significativos realizados em coluna. As amostras de biodiesel foram analisadas quanto ao teor de monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG), triacilgliceróis (TAG) e acidez. Com relação à redução dos teores de MAG, DAG e TAG, as resinas foram efetivas, e, quanto à acidez, o silicato de magnésio se destacou pelo ótimo desempenho apresentado. Ao final dos testes, constatou-se que cada resina atuou diferentemente e a utilização combinada em sequência das mesmas, seguindo a estratégia de integração de processos, permitiu a obtenção de um biodiesel de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação. Também, estudou-se a purificação do biodiesel com o uso das resinas de troca iônica visando à redução da concentração de metais e sabões. Pôde-se observar que a metodologia empregada, com e sem condicionamento inicial em metanol das resinas, produziu alterações na concentração de metais, mas pouco promissoras. Já para os sabões, levou a uma redução significativa da concentração dos mesmos ao final do processo de purificação. As simulações reproduziram de maneira bastante satisfatória os resultados experimentais, tanto para a acidez quanto para os teores de MAG, DAG e TAG. Os esforços de modelagem consideraram aspectos reacionais e de equilíbrio químico, além de transferência de massa e escoamento em meios porosos. A boa sintonia entre os resultados experimentais e os simulados atestam a pertinência do modelo desenvolvido.

Palavras-chave: Biodiesel, Polimento do biodiesel, resinas de troca iônica, magnesol

ABSTRACT

Purification of biodiesel, also known as polishing, is the last step of its synthesis and is essential as it aims adequacy parameters ensuring compliance with the regulations. In this work, studied new alternative biodiesel polishing by the use of ion exchange resins, enzymes and magnesium silicate (Magnesol[®]), principally in the reduction of free fatty acids in order to obtain biodiesel with high quality. Experiments were conducted in laboratory and pilot plant column, batch experiments and following process integration strategies, adding simulation efforts result in more significant column. The biodiesel samples were analyzed for content of monoacylglycerol (MAG), diacylglycerols (DAG), triacylglycerols (TAG) and acidity. Regarding the reduction in MAG content, DAG and TAG, the resins were effective, and, as the acid, magnesium silicate stood out for great performance shown. At the end of the tests, it was found that each resin acted differently and the combined use in the same sequence, following the process integration strategy, allowed to obtain a biodiesel according to the standards set by law. Also, biodiesel purification was studied with the use of ion exchange resins in order to reduce the concentration of metals and soaps. It was observed that the methodology employed, both with and without initial conditioning in methanol resins, produced changes in the concentration of metals, but unpromising. As for the soaps, it led to a significant reduction in their concentration at the end of the purification process. Simulations have succeeded reproduce fairly well the experimental results for both the acidity and for the levels of MAG, DAG, and TAG. The modeling efforts considering chemical equilibrium reaction and aspects, as well as mass transfer and flow in porous media. The good match between the experimental results and simulations demonstrated the relevance of the model developed.

Keywords: Biodiesel, Biodiesel polishing, ion exchange resins, magnesol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de esterificação do ácido carboxílico.	45
Figura 2: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos.....	46
Figura 3: Hidrólise sequencial dos grupos acila no acilglicerol.	47
Figura 4: Esquema de funcionamento geral da coluna.	53
Figura 5: Esquema do aparato experimental em batelada.	58
Figura 6: Esquema de funcionamento geral da coluna.	60
Figura 7: Perfis de acidez dentro da partícula para diferentes malhas. .	74
Figura 8: Perfis de acidez na saída da coluna ao longo do tempo para diferentes malhas.....	75
Figura 9: Malha gerada para a coluna.....	76
Figura 10: Acidez utilizando biodiesel R1 com acidez inicial de 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H com tempo de residência de 30 min.....	83
Figura 11: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H com tempo de residência de 90 min.	84
Figura 12: Acidez das reações de esterificação do biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m, utilizando a resina SP112H com temperatura de 110°C.	85
Figura 13: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H.....	86

Figura 14: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H.	87
Figura 15: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina GF101 com tempo de residência de 30 min.	89
Figura 16: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado de 80% de ácido graxo e a resina GF101 com tempo de residência de 120 min....	91
Figura 17: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado de 10% de ácido graxo e a resina GF101 com tempo de residência de 120 min....	92
Figura 18: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado 4% de ácido graxo e a resina GF101 e tempo de residência de 120 min.....	92
Figura 19: Acidez do biodiesel B100 utilizando as resinas SP112H e GF101 com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.	94
Figura 20: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando as resinas SP112H e GF101 com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.	95
Figura 21: Acidez do biodiesel B100 adicionado de 10% ácido graxo com tempo de residência de 120 min e temperatura de 110°C utilizando as resinas SP112H e SP112H.	96
Figura 22: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando as resinas SP112H e SP112H com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.	97
Figura 23: Acidez dos biodieseis B100 e BG em função do tempo utilizando a enzima N435 nos ensaios em coluna com tempo de residência de 60 min, temperatura de 50°C e 1:9 razão molar de metanol.....	99
Figura 24: Acidez dos biodieseis B100 e BG em função do tempo utilizando a enzima N435 nos ensaios em coluna com tempo de	

residência de 15 min, temperatura de 50°C e 1:9 razão molar de metanol.	99
Figura 25: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando a enzima NS88011 nos ensaios em coluna.	100
Figura 26: Resultado dos ensaios cinéticos em batelada com Biodiesel B100 adicionado ácido graxo utilizando Magnesol com temperatura de 70°C e tempo de residência de 10 min.....	102
Figura 27: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo a resina SP112H e Magnesol com tempo de residência de 30 min.....	103
Figura 28: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo a resina SP112H e Magnesol com tempo de residência de 10 min.....	104
Figura 29: Esquema da primeira estratégia de polimento do biodiesel.	107
Figura 30: Esquema da segunda estratégia de polimento do biodiesel.	108
Figura 31: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo utilizando o adsorvente GF101 com uso de pressão.....	108
Figura 32: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna com teor de metanol de 25% m/m utilizando o adsorvente GF101 sem uso de pressão.	109
Figura 33: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna com teor de metanol de 25 % m/m, utilizando o adsorvente GF101 sem uso de pressão.	110
Figura 34: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min.....	112

Figura 35: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 90 min.	113
Figura 36: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 150 min.	114
Figura 37: Caracterização da amostra de biodiesel depois do processo de purificação usando temperatura de 30°C e tempo de residência de 30 min e condicionamento da resina com metanol.	116
Figura 38: Caracterização da amostra de biodiesel depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min e condicionamento da resina com metanol.	117
Figura 39: Teor de sabões para as amostras não purificada e purificadas com diferentes condições experimentais sem condicionamento inicial da resina SP112H.	118
Figura 40: Teor de sabões para as amostras não purificada e purificadas com diferentes condições experimentais com condicionamento inicial da resina SP112H.	119
Figura 41: Comparação dos pontos experimentais com a simulação .	120
Figura 42: Perfis de concentração ao longo da coluna no tempo de 300 min	122
Figura 43: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo	122
Figura 44: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do eixo central da coluna.	123
Figura 45: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina no centro da coluna.	124
Figura 46: Variação da concentração de ácido graxo na resina ao longo da coluna sobre o eixo central.	124

Figura 47: Comparação entre simulação e pontos experimentais.	125
Figura 48: Perfis de concentração ao longo da coluna sobre o eixo central para o tempo de 900 min.	127
Figura 49: Distribuição da concentração de ácido ao longo da coluna para diferentes tempos.....	128
Figura 50: Perfil de concentração de ácido graxo ao longo do eixo central da coluna para diferentes tempos.	129
Figura 51: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina localizada no centro da coluna.	129
Figura 52: Variação de concentração de ácido graxo nas partículas de resina ao longo da coluna sobre o eixo central para 900 min.	130
Figura 53: Desativação da resina na coluna para o tempo de residência de 90 min	131
Figura 54: Comparação dos pontos experimentais com a simulação. .	132
Figura 55: Perfis de concentração ao longo da coluna no tempo de 300 min	134
Figura 56: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo	134
Figura 57: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do comprimento da coluna.	135
Figura 58: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina.	136
Figura 59: Variação de concentração de ácido graxo na partícula de resina ao longo da coluna sobre o eixo axial.	136
Figura 60: Comparação da simulação com os pontos experimentais. .	137
Figura 61: Perfis de concentração ao longo da coluna para o tempo de 300 min.	139

Figura 62:: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo 139

Figura 63: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do eixo central da coluna..... 140

Figura 64: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina. 141

Figura 65: Variação de concentração de ácido graxo na partícula de resina ao longo da coluna sobre o eixo central para o tempo de 300 min. 141

Figura 66: Desativação da resina na coluna para a temperatura de 100°C..... 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades e especificações analisadas.	42
Tabela 2: Parametros e especificações do Magnésol.	50
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do SP112H.	50
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do GF101.	51
Tabela 5: Condições e concentrações pré determinadas para lavagem alcalina.	52
Tabela 6: Condições experimentais utilizadas com as resinas SP112H e GF101, usando biodiesel R1 de acidez inicial de 3,15% e teor de metanol de 25% m/m.	54
Tabela 7: Condições experimentais utilizadas com a resina GF101 e o Biodiesel B100 adicionado com diferentes concentrações de ácido graxo, temperatura de reação de 110°C e tempo de residencia de 120 min.	54
Tabela 8: Condições experimentais utilizadas com as resinas SP112H e GF101 e o Biodiesel B100 de acidez inicial 3% e teor de metanol de 25% m/m.	55
Tabela 9: Condições experimentais utilizando as resinas SP112H +SP112H com o Biodiesel B100 adicionado ácido graxo, com o biodiesel R1 e com a matéria prima da Gelnex com temperatura de 110°C e tempo de residencia de	55
Tabela 10: Condições experimentais utilizando a enzima N435 com o Biodiesel B100 contaminado com ácido graxo, e o biodiesel G.	56
Tabela 11: Condições experimentais utilizando a enzima NS88011 com o Biodiesel B100 contaminado com ácido graxo e com o biodiesel R1 com temperatura de 50°C e tempo de residência de 120 min.	57
Tabela 12: Concentração inicial e de injeção dos componentes.	66

Tabela 13: Parâmetros das resinas.....	69
Tabela 14: Massas moleculares, densidades e viscosidades dos componentes da reação.....	71
Tabela 15: Resultado do estudo de adequação da Malha.....	73
Tabela 16: Resultados da lavagem alcalina usando o biodiesel G.....	81
Tabela 17: Resultados das análises de BET	82
Tabela 18: Resultado de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e acidez das matérias primas utilizadas.	82
Tabela 19: Resultados de concentração de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.....	88
Tabela 20: Resultados de concentração de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.....	88
Tabela 21: Resultados de concentração final dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 e a resina GF101.....	90
Tabela 22: Resultados dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel BG usando a enzima N435.....	98
Tabela 23: Resultados de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 usando a enzima NS88011.....	101
Tabela 24: Resultados de concentração final de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 usando a resina SP112H seguida do Magnésol.....	104
Tabela 25: Resultados da acidez dos experimentos em batelada com biodiesel R1 usando o Magnésol na temperatura de 70°C.....	105

Tabela 26: Caracterização da biodiesel antes do processo de purificação e depois do processo de purificação com a resina SP112H sem condicionamento com metanol.....	111
Tabela 27: Caracterização do biodiesel antes do processo de purificação e depois do processo de purificação com a resina SP112H com condicionamento de metanol.....	115
Tabela 28: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol.	121
Tabela 29: Parâmetros assumidos na simulação.....	121
Tabela 30: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol	126
Tabela 31: Parâmetros assumidos na simulação.....	126
Tabela 32: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol	132
Tabela 33: Parâmetros assumidos na simulação.....	133
Tabela 34: Concentrações iniciais e finais do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol	138
Tabela 35: Parâmetros assumidos na simulação.....	138

NOMENCLATURAS

A	constante da desativação
AG	água
AGL	ácido graxo livre
C	concentração (mol/m ³)
C _{AG}	concentrações dos reagentes ácido graxo livre (mol/m ³)
C _{DG}	concentrações de diacilglicerídeos (mol/m ³)
C _E	concentrações dos produtos éster (mol/m ³)
C _G	concentrações de glicerol (mol/m ³)
C _{H2O}	concentrações de água, (mol/m ³)
C _{ME}	concentrações de metanol, (mol/m ³)
C _{MG}	concentrações de monoacilglicerídeos (mol/m ³)
C _{TG} , ,	concentrações de triacilglicerídeos (mol/m ³)
<i>Cacido</i> _{inj}	concentração de ácido na injeção (mol/m ³)
<i>C_i</i>	concentração (mol/m ³)
<i>d</i>	comprimento característico (m)
<i>D_{AB}</i>	difusividade do componente A no solvente B (m ² /s)
<i>D_{e,i}</i>	coeficiente de difusão efetiva (m ² /s)
<i>D_{pe,i}</i>	coeficiente de difusão na partícula
<i>D_{peff,i}</i>	coeficiente de difusão efetivo na partícula
<i>Dif</i>	difusividade de massa (m ² .s ⁻¹)
<i>D_m</i>	difusividade molecular
DAG	Diacilgliceróis
E	éster
<i>F</i>	termo de força (kg/m ² .s ²)
G	glicerol
<i>I</i>	vetor unitário
<i>k</i>	permeabilidade no meio poroso (m ²)
<i>k_{1d}</i>	constante de velocidade direta (m ³ /mol.s)
<i>k_{1i}</i>	constante de velocidade inversa (m ³ /mol.s)
<i>k₂, k₃ e k₄</i>	constantes de velocidade diretas e inversas, (m ³ /mol.s)
<i>k_m</i>	coeficiente de transferência de massa (m.s ⁻¹)
ME	metanol

N	Parâmetro N
N	número de partículas por unidade de volume de leito
P	pressão (Pa),
P_f	propriedade física a ser calculada
PM	massa molecular (kg/kgmol)
Q	vazão (m ³ /s)
Q_{br}	fonte de massa (kg/s.m ³)
R_i	coordenada radial adimensional
	termo de reação
r_1	taxa de reação da esterificação (mol/m ³ .s)
r_2, r_3 e r_4	taxas de reação da hidrólise (mol/m ³ .s)
r_{pe}	raio da partícula
rpm	Rotação por minuto
Sh	número de Sherwood
T	operação de transposição
TAG	triacilgliceróis
V	volume gasto na titulação
T	temperatura (K)
V_A	volume molar do soluto no ponto de ebulição normal (m ³ /kmol)
v_s	velocidade superficial do fluido.
Φ_B	constante de associação para o solvente
α_L	dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte
ε_b	porosidade do leito
ε_{pe}	porosidade da partícula
$\mu_{\acute{e}ster}$	viscosidade dinâmica do éster (Pa.s)
μ_B	viscosidade da solução (kg/m.s)
μ_m	viscosidade da mistura
μ_{Me}	viscosidade dinâmica do metanol (Pa.s)
$\nu_{\acute{e}ster}$	viscosidade cinemática do éster (m ² /s)
$\rho_{\acute{e}ster}$	densidade do biodiesel (kg/m ³)
ρ_l	densidade do fluido
ρ_b	densidade do leito (kg/m ³)
ρ_{pe}	densidade da partícula (kg/m ³)
$\tau_{F,i}$	tortuosidade.
τ	Tempo de residência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 BIODIESEL	31
3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	32
3.3 POSSÍVEIS CONTAMINANTES NO BIODIESEL.....	34
3.4 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	35
3.5 PROPRIEDADES E ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	41
3.6 ÁCIDOS GRAXOS	43
3.7 ESTERIFICAÇÃO E HIDRÓLISE	45
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	49
4.1 MATERIAL	49
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
4.3 ETAPA DE MODELAGEM	60
4.3.1 Definição do Modelo	61
4.3.2 Parâmetros utilizados nas modelagens matemáticas	69
4.3.2.1 Modelo de propriedades físicas variáveis.....	70
4.3.3 Malha.....	72

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1 RESULTADOS DOS TESTES DA LAVAGEM ALCALINA ..	79
5.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E DIÂMETRO DE POROS PELO MÉTODO BET.....	81
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	82
5.4 ENSAIOS EM COLUNA UTILIZANDO A RESINA SP112H.	82
5.5 ENSAIOS EM COLUNA UTILIZANDO A RESINA GF101 ...	88
5.6 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM ÁCIDO GRAXO ADICIONADO UTILIZANDO A RESINA GF101.....	90
5.7 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BIODIESEL R1 UTILIZANDO AS RESINA SP112H E GF101 EM SÉRIE.	93
5.8 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BIODIESEL R1 UTILIZANDO AS RESINAS SP112H E SP112H EM SÉRIE.	95
5.9 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO, BIODIESEL G E BIODIESEL R2 UTILIZANDO A ENZINA N435	97
5.10 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BIODIESEL R1 UTILIZANDO A ENZIMA NS88011.....	100
5.11 ENSAIOS CINÉTICOS EM BATELADA COM BIODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO UTILIZANDO MAGNESOL R600.....	101

5.12 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL R1 UTILIZANDO A RESINA SP112H SEGUIDA DO MAGNESOL R600	102
5.13 ENSAIOS EM BATELADA COM BIODIESEL DA R1 UTILIZANDO O MAGNESOL	105
5.14 ESTRATÉGIAS DE POLIMENTO DO BIODIESEL	106
5.15 RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS NA PLANTA PILOTO.....	108
5.16 ENSAIOS REALIZADOS COM A RESINA SP112H PARA VERIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE METAIS	111
5.17 ENSAIOS REALIZADOS COM A RESINA SP112H PARA VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SABÕES.	117
5.18 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO	120
5.18.3 Resina GF101 com tempo de residência de 30 min e temperatura de 110°C	131
5.18.4 Resina GF101 com tempo de residência de 30 min e temperatura de 100°C	137
6 CONCLUSÕES	143
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

1 INTRODUÇÃO

A purificação ou polimento do biodiesel consiste na última etapa do processo de síntese do biodiesel e é uma fase essencial, pois tem como objetivo retirar o excesso de impurezas, adequando o produto às normas vigentes. O biodiesel não tratado contém várias impurezas, sendo as principais os monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos formados pela reação incompleta de transesterificação, ácidos graxos livres, o excedente de catalisador, a glicerina que não foi removida em sua totalidade, a água emulsificada e os materiais insaponificáveis presentes na própria matéria prima (PAULA et al., 2011).

De acordo com os padrões das normas europeias 14103 e da ANP 15764, o biodiesel tem que apresentar pelo menos 96,5% (m/m) de pureza (PREDOJEVIC, 2008).

Para que esse biodiesel possua elevada qualidade, como estabelecido pela norma EN 14214, se faz necessário que o produto final tenha o mínimo teor das impurezas citadas, uma vez que estas podem provocar danos em várias partes dos motores principalmente na câmara de combustão através do acúmulo nos bicos injetores, acarretando falhas no funcionamento de motores, formação de incrustações, depósitos de sabão e corrosividade das peças (PAULA et al., 2011).

O método de purificação por via úmida é bastante aplicado na produção de biodiesel pela simplicidade, baixo custo e eficiência. Porém, a grande desvantagem do método é o elevado volume de efluente gerado, que pode ser contornado com a aplicação de métodos de purificação por via seca, os quais não utilizam grandes volumes de água para lavar o biodiesel, e estão sendo desenvolvidos e aplicados em menores escalas. Na purificação do biodiesel por via seca, os adsorventes substituem a água no processo de lavagem e servem para remover as impurezas. Os adsorventes apresentam em suas superfícies sítios ativos que apresentam o potencial de absorção seletiva de compostos polares (ácidos e básicos) e de materiais hidrofílicos, tais como o glicerol, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos (FACCINI, 2008; ATADASHI et al., 2011).

Existem vários tipos de adsorventes que podem ser empregados na purificação do biodiesel, os mais comuns são: silicatos (magnésio, alumínio, sódio e cálcio), resinas de troca iônica, sílica gel, óxidos metálicos, carvão ativado, carbonatos, alumina ativada e argila (FACCINI, 2008; ATADASHI et al., 2011). A purificação via seca empregando adsorventes apresenta algumas vantagens em relação a rota

úmida, uma vez que não gera efluentes, minimizando os custos de produção do biodiesel e diminuição do tempo do processo de purificação (AROUA, 2011).

Vários estudos na literatura relatam diferentes adsorventes que têm sido utilizados para a purificação do biodiesel. De maneira geral, estudos disponíveis na literatura que tratam da purificação via seca de biodiesel se restringem em sua maioria a ensaios em batelada realizados em unidades de bancada, investigando número restrito de parâmetros de processo. Ainda, parcelas representativas destes trabalhos apresentam conteúdo de natureza incremental ao estado da arte enquanto outros se mostram incipientes do ponto de vista de aplicabilidade industrial, dado a natureza dos materiais empregados.

Neste sentido, a presente tese visa contribuir com o espectro de conhecimento em curso sobre a purificação ou polimento de biodiesel, com foco no teor de ácidos graxos e dos monoacilgliceróis presentes. Ressalta-se como possíveis virtudes deste trabalho o emprego de cargas reais de biodiesel provenientes da transformação enzimática de matérias primas graxas, além da operação em batelada e em sistemas operados em modo contínuo, em escala de bancada e em unidade piloto, este último integralmente projetado dentro do escopo desta tese. Assim, a presente tese contempla a abordagem de tema atual, de elevado desafio científico-tecnológico, procurando responder as demandas do setor produtivo e aos questionamentos correntes na literatura.

A presente tese encontra-se organizada em capítulos, contendo os objetivos, geral e específico, a revisão bibliográfica, material e métodos, resultados e discussão, conclusões e por fim, apresenta-se as referências bibliográficas citadas no presente documento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi investigar métodos de purificação do biodiesel utilizando resinas de troca iônica, silicato de magnésio e lavagem alcalina, visando à melhoria do processo de purificação do biodiesel para atender as normas vigentes de especificação para fins de comercialização do biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, listam-se:

- 1) Investigar o efeito das variáveis de processo (temperatura, tempo de residência e razão molar dos substratos) na redução da acidez e do teor de MAG, DAG e TAG empregando cargas reais e sintéticas de biodiesel;
- 2) Avaliar o efeito das variáveis de processo (temperatura, tempo de residência e razão molar dos substratos) na redução da acidez e do teor de MAG, DAG e TAG empregando a enzima imobilizada Novozym 435 com cargas reais e sintéticas de biodiesel em colunas empacotada;
- 3) Realizar ensaios usando o método de lavagem alcalina para purificação do biodiesel analisando a acidez e o rendimento;
- 4) Avaliar o desempenho do adsorvente Magnesol R600 na remoção de ácidos graxos livres em cargas de biodiesel;
- 5) Realizar testes exploratórios de redução de acidez empregando as resinas citadas em modo contínuo em coluna empacotada em escala piloto;
- 6) Avaliar o emprego da resina SP112H em modo contínuo em coluna empacotada na remoção dos elementos Ca, K, Mg, Na, e P e sabões presentes em cargas reais de biodiesel;
- 7) Testar modelos fenomenológicos, macroscópicos, com potencial de representação dos comportamentos experimentais observados;
- 8) Realizar a modelagem do sistema via *software* de simulação multi-física (*comsol multiphysics*[®]) em coluna, como forma de aprofundar o estudo dos fenômenos envolvidos no

processo de separação e desenvolver uma ferramenta apta a auxiliar na otimização da operação correspondente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados em alimentos (fritura). De um modo geral, o biodiesel é definido quimicamente, como éster monoalquílico de óleos vegetais e ou gordura animal, de ocorrência natural e que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, a partir de uma reação de transesterificação (LIMA, SANTOS e MOURA, 2009). Sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna (ROSSI e COSTA NETO, 2010; TORRES, 2006).

Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (HAAS, ALOON e SCOTT, 2004; BAGLEV et al.,1998), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (MEHER, VIDYA e NAIK, 2006). Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas, na maior parte, oriundas de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de combustíveis fósseis. Um dos maiores problemas enfrentados atualmente na produção de biodiesel, principalmente pela rota convencional que emprega catálise homogênea alcalina, refere-se à elevada acidez do produto, que deve ser reduzida para valores inferiores de teor de ácido graxo livre de 0,25%. Processos como destilação, lavagem ácida e básica, colunas de esterificação em leito fixo, dentre outras técnicas, vêm sendo empregadas com relativo sucesso, mas padecem do alto custo energético, de material de consumo e do tratamento de águas residuais.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com diesel convencional em diferentes proporções. As misturas podem receber denominações de acordo com os percentuais de biodiesel adicionado a mistura, como por exemplo, B20 para misturas contendo 20% de biodiesel acrescentado ao diesel (WUST 2004).

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender a maior parte da frota de veículos movidos a diesel já existentes 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 micro emulsões, o gás natural ou o

biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (KUCEK 2004).

Óleos e gorduras residuais também podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Sua reciclagem 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 (CASTELLANELLI 2008). 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 e a viscosidade do óleo aumenta. Apesar disso, as informações acerca da produção de biodiesel a partir do óleo de fritura são escassos (FELIZARDO et al., 2006; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007; ZENEVICZ 2015).

3.2 PRODUÇÃO DE BODIESEL

O biodiesel é geralmente produzido através dos seguintes processos: esterificação, craqueamento e transesterificação, sendo esse último o mais utilizado atualmente, apresentando maior desenvolvimento tecnológico em relação aos demais. (ZAGONEL e RAMOS, 2001; RAMOS et al., 2003). A seguir serão abordados algumas características de tais técnicas de produção de biodiesel.

3.2.1. Catálise homogênea

Os catalisadores utilizados na catálise básica que são mais eficientes incluem hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), carbonatos e metóxidos. Nestes processos são utilizados colunas agitadas, com ou sem aquecimento. O tempo de reação típico é de cerca de 1-2 horas. Após a transesterificação, o produto obtido é uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, tri, di e monoglicerídeos. As principais etapas envolvidas são: mistura, reação de transesterificação, decantação do glicerol, recuperação do álcool em excesso e separação do glicerol (MEHER, VIDYA e NAIK, 2006).

As reações com catalisadores básicos são mais rápidas e eficazes do que com catalisadores ácidos. Este processo é frequentemente utilizado, pois requer moderadas temperaturas, baixas pressões e pequenos tempos de reação, atingindo altas conversões (MATH, KUMAR, CHETTY., 2010).

A grande desvantagem é a presença de água e de ácidos graxos livres, os quais contribuem para a reação de saponificação. Devido à possibilidade de saponificação o processo é limitado a óleos de baixa acidez, de maior preço, dificultando a utilização de resíduos ou óleos não processados que são mais baratos (SHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS 1998).

Os ácidos utilizados no processo de transesterificação incluem ácido sulfúrico, sulfônico, fosfórico ou hidrolórico, sendo o ácido sulfúrico mais frequentemente utilizado (MEHER, VIDYA e NAIK, 2006). Os catalisadores ácidos fornecem altos rendimentos em ésteres alquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo altas temperaturas ($>100^{\circ}\text{C}$) e demanda quantidades maiores de catalisador e relação álcool / óleo é mais alta. Os tempos de reação são mais longos, com mais de 3 horas para se atingir uma boa conversão. Além disso, o consumo energético é maior, visto que a maioria dos processos demanda aquecimento (SHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS 1998).

A rota ácida permite a utilização de óleos e gorduras que possuem um alto teor de ácidos graxos livres e água, como óleos de fritura usados. Porém, os resíduos de catalisador devem ser eliminados completamente do produto final, pois um sério problema de corrosão é causado aos equipamentos (RANGANATHAN, NARASIMHAN, MUTHUKUMAR 2008). A eliminação deste problema implica em muitas etapas de purificação, fazendo-se necessária a utilização de grande quantidade de água.

3.2.2. Catálise heterogênea

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido empregados para a alcoolização de triacilglicerídeos. Tais sistemas permitem um processo mais limpo e com melhor viabilidade econômica e ambiental.

A catálise heterogênea propõe diminuir significativamente o número de etapas no processo, evitar problemas de corrosão na planta de produção, possibilitar a reutilização do catalisador e facilitar a purificação da glicerina. Entretanto, algumas limitações são encontradas quando utilizados estes catalisadores, como: a redução da atividade catalítica na presença de água, maior tempo de reação e necessidade de temperaturas mais elevadas (SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2007; SHAHID e JAMAL, 2011).

O interesse no estudo da utilização de enzimas em reações de produção de biodiesel se refere ao fato destas apresentarem boa

atividade catalítica, mesmo em substratos que contenham elevado teor de ácidos graxos livres e de água. O processo catalisado por enzima facilita a separação do glicerol gerado como subproduto, à purificação dos ésteres e permite o emprego de temperaturas amenas de operação. (MATH, KUMAR, CHETTY., 2010).

3.3 POSSÍVEIS CONTAMINANTES NO BIODIESEL

Após a reação de transesterificação, na etapa de decantação, teoricamente a glicerina arrasta com ela a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, os produtos da reação encontram-se contaminados com coprodutos desta reação. Estes podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, metais, glicerina e água (FACCINI, 2008). A concentração de glicerina residual, ou glicerina livre, no biodiesel é um importante parâmetro de sua qualidade. Altas concentrações de glicerina no biodiesel podem acarretar problemas de estocagem, devido sua separação, como também provocar entupimento de bico injetor e emissão de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel (MITTELBAACH, 1996). Já o metanol residual, utilizado em excesso na reação, causa a corrosão do alumínio e zinco além de diminuir o ponto de fulgor do biodiesel. Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode intervir na acidez dos ésteres, por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Desta forma o alto teor de umidade e de ácidos graxos livres do óleo vegetal são parâmetros indesejáveis para a viabilidade do seu uso no processo de transesterificação (FACCINI, 2008).

Outros contaminantes do biodiesel que devemos considerar são os metais, visto que, a concentração destes elementos é altamente influenciada por uma série de fatores, que vão desde as características do solo, do processo de extração e purificação da matéria-prima, as condições de armazenamento do biodiesel, e a produção do biodiesel, que acabam sendo parte da composição final do biodiesel (OLIVEIRA et al., 2009; SNAPE e NAKAJIMA., 1996; CHAVES et al., 2010).

Do ponto de vista analítico, a monitorização do Na, K, Ca e Mg em biodiesel desempenha um papel muito importante. O monitoramento de sódio e potássio em biodiesel é necessário porque os seus hidróxidos são utilizados como catalisadores na sua produção. Estes elementos podem estar presentes como sólidos abrasivos e sabões insolúveis, o que pode contribuir para os danos e corrosão de partes de motores

(injetor, bomba de combustível, pistões, anéis, etc.) afetando eventualmente a seu desempenho (CHAVES et al., 2008).

O cálcio e magnésio, normalmente, são oriundos da matéria-prima ou da água empregada na lavagem do biodiesel na etapa de purificação. P e S podem estar presentes no biodiesel porque são extraídos, juntamente com os óleos vegetais, na forma de fosfolipídios e glucosinatos. Além destes, outros contaminantes inorgânicos podem ser introduzidos durante o processo de produção e estocagem do produto (WOODS e FRYER., 2007).

A concentração de metais, acidez e outros elementos no biodiesel é um dos fatores que influenciam no processo produtivo, nas propriedades e, conseqüentemente, na qualidade do biodiesel. Deste modo, o emprego de etapas de purificação do biodiesel final é de extrema necessidade para garantir a remoção destes contaminantes e obter um produto final de qualidade que não venha a causar problemas em seu uso no setor automotivo. O uso de resinas de troca iônica vem sendo bastante empregada na purificação final do biodiesel, esse método está ganhando grande aceitação devido à simplicidade de operação, menor geração de efluentes, baixo custo e consumo de energia além de apresentarem bons resultados de purificação.

3.4 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A metodologia de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como sais, sabões, mono, di e triacilglicerídeos, água e o excesso de álcool. Devido a isso, muitas vezes é necessário o emprego de etapas eficientes de limpeza ou purificação do produto final para garantir a remoção total destes contaminantes e garantir um alto padrão de qualidade. Principalmente devida à exigência dos órgãos reguladores (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP) para o seu uso no setor automotivo.

A separação de impurezas contidas no biodiesel é de grande importância para a produção de um combustível que satisfaça as normas nacionais estabelecidas, garantindo maior desempenho no seu uso, bem como protegendo os motores de possíveis danos (CAVALLARI 2012).

O método de purificação mais simples é o processo de decantação onde ocorre a separação por fases. Essa etapa de decantação pode durar entre 1 a 8 horas, porém, o biodiesel obtido ainda pode apresentar teores elevados de impurezas quando comparado às concentrações estabelecidas pelas normas nacionais.

A redução de impurezas no biodiesel pode ser alcançada aplicando-se novas etapas de purificação, posteriores à decantação. Tradicionalmente, o método mais usado é o método de purificação por via úmida, que consiste na utilização de água e solventes para extrair impurezas da mistura. Sendo o glicerol e o metanol altamente solúveis em água, a aplicação de água deionizada como solvente é mais comum.

No processo de lavagem com água deionizada, água a quente é adicionada à mistura do biodiesel bruto, com agitação lenta para evitar-se a formação de emulsões. Em seguida, a mistura é deixada em repouso até obter-se boa separação de fases por decantação, o que pode ocorrer em 2 horas. As duas fases obtidas são separadas por funil de separação. O processo é repetido até obter-se água de lavagem incolor, e os resíduos de água são removidos do biodiesel, após a última repetição de lavagem, por destilação e evaporação. O processo é simples e barato, mas, por ser feito em várias etapas de lavagem, é lento e gera grandes volumes de efluentes com elevados pH e teor de sólidos (ATADASHI et al., 2011).

O excesso de álcool pode ser removido anterior ou posteriormente às etapas de lavagem para prevenir a presença de álcool nos efluentes gerados. O álcool residual se apresenta distribuído, tanto na fase rica em ésteres, quanto na fase rica em glicerol, e tende a agir como solvente, o que torna o processo de separação das fases mais difícil e demorado. Desta forma, a remoção do álcool é, geralmente, feita antes do processo de lavagem, o que não é recomendado por alguns autores devido à reversibilidade da reação de transesterificação (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2015).

A purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água apresenta muitas desvantagens. Entretanto, é o método mais utilizado pelas indústrias, devido à carência de alternativas viáveis. No processo são utilizadas grandes quantidades de água, havendo possibilidade de formação de emulsões estáveis (COSTA NETO et al. 2000).

A geração de efluentes e seu tratamento oneram o produto final e comprometem a viabilidade econômica, pois, apesar da baixa toxicidade, o efluente não pode ser descartado sem tratamento. Na purificação ocorre remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores e outras, mas, ao final, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada, caso contrário pode acarretar sérias complicações. A água, além de promover a hidrólise dos ésteres, resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição e sedimentos (LÔBO, FERREIRA, CRUZ., 2009).

A destilação também é um método de purificação de biodiesel e, é um processo que, além do significativo custo operacional, expõe os ésteres a temperaturas elevadas, que favorecem as reações de termoxidação e a decomposição se torna inerente, mesmo a vácuo.

Uma alternativa para amenizar esses problemas é realizar a purificação por adsorção (lavagem a seco), que consiste no uso de adsorventes para remover impurezas do biodiesel. Tais adsorventes possuem sítios de adsorção básica e ácida, tendo forte afinidade a compostos polares. Após a adição destes à mistura, efetua-se uma filtração que os retém, obtendo-se um biodiesel com baixas concentrações de impurezas. Nesse processo pode ser empregando argilas industriais, adsorventes ou resinas de troca iônica que removam todas as impurezas (BERRIOS e SKELTON 2008).

Resinas de troca iônica, apesar de serem vendidas como resinas, agem como adsorventes e também são usadas no método de lavagem a seco. Elas são compostas por uma matriz insolúvel, na forma de pérolas, fabricadas de polímeros orgânicos. No processo, a mistura de biodiesel passa por uma coluna contendo resinas enquanto uma bomba controla a vazão. As resinas extraem glicerol e água com eficiência, juntamente com sais, sabões e catalisadores, mas não tem muito sucesso na remoção de metanol(CAVALLARI 2012).

Com a utilização da purificação seca há eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes gerados, minimizando o passivo ambiental e, ainda, a possibilidade de reutilização do material após reativação (SANTOS 1989; KNOTHEN et al. 2006; DA LUZ JR, GUIMARÃES NETO e MOITA NETO, 2005).

O outro processo alternativo de purificação de biodiesel é a microfiltração com membranas cerâmicas, que é um processo bastante empregado em purificação de água, separação de proteínas e separação de gases. Membranas são barreiras semipermeáveis que separam diferentes espécies, em solução, pela passagem restrita de alguns componentes da mistura de maneira seletiva. A separação com membranas é essencialmente um processo baseado em exclusão por tamanho conduzido sob pressão (ATADASHI et al., 2011). Assim, diferentes componentes são separados de acordo com seus tamanhos de partícula e formatos ou pesos moleculares de componentes individuais, sendo o modo de operação de cada componente dependente de suas interações com a superfície da membrana e outros componentes da mistura.

3.3.1 – Purificação via úmida

O processo de purificação de biodiesel teve início com a utilização de água, devido a sua capacidade de solubilizar a glicerina formada como coproduto e o metanol devido ao seu uso em excesso durante a reação de transesterificação. Este método mostra-se eficiente devido à alta afinidade entre glicerol e água (YORI, 2007). 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 triacilgliceróis) no biodiesel produzido pode permanecer alto (ZHOU, 2006, MAHAJAN, 2007). Outro fator importante a ser considerado, é que quando há uma grande quantidade de sabão presente no biodiesel, à 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 (BERTRAN, 2005). 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 (YORI, 2007).

KARAOSMANOGLU e colaboradores (1996) 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.

NAKAYAMA e colaboradores (2004) descreveram uma metodologia onde foi realizada uma primeira lavagem com ácido fosfórico (H_3PO_4), numa solução de 10 % (v/v) de água: biodiesel, com adição de 2 % (v/v) de H_3PO_4 na água a 50 °C, para neutralizar o meio, impedindo a reação de hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos graxos e consequentemente a formação de sabão. Os resultados obtidos em média para o teor de metanol foram de 0,01 % em massa, teor de sódio 19,9 mg/kg, glicerina livre de 0,01 % em massa, glicerina total 0,36 % em massa, mono, di e triacilgliceróis de 0,15, 0,07 e 0,13 % em massa, respectivamente. Normalmente o consumo é de mais de 3 g de água por grama de biodiesel (YORI, 2007).

KUCEK e colaboradores (2007) apresentaram os resultados de um estudo em que uma das purificações era realizada por via úmida com a adição de 10% de água a 80 °C por três vezes, verificando que o aumento da temperatura de 50 °C para 80 °C aumentou a superfície de

contato desta em relação aos ésteres reduzindo assim o volume de água utilizada. WANG e colaboradores (2007) 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, gerarem grande volume de efluentes. Os resultados obtidos para o teor de metanol foram menores de 0,5 % em massa, glicerina livre menores de 0,02 % em massa, glicerina total menores de 0,25 % em massa, mono, di e triacilgliceróis menores de 0,25, 0,20 e 0,20 % em massa, respectivamente. 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.

3.3.2 – 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 (MAHAJAN, 2007).

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 (TURKAY, 2006). Apesar da pequena quantidade de artigos publicados sobre esse assunto, BERTRAM e colaboradores (2005), 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 tais como água, sabão, glicerina livre e glicerina ligada do biodiesel. Segundo o fornecedor, este produto apresenta em sua superfície sítios ativos que adsorvem os compostos baseados em suas polaridades 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 min. De acordo com referências na literatura (COOKE, 2003; KUCEK, 2007), a utilização de Magnesol® na purificação de biodiesel tem sido bem sucedida na substituição da purificação por via úmida.

KUCEK e colaboradores (2007) aplicaram em amostra de biodiesel 2% de Magnesol® em batelada a 65 °C durante 20 min e obtiveram melhores resultados quando comparado à purificação por via úmida. Os resultados obtidos em média para o teor de metanol foram de 0,6 % em massa, teor de sódio 0,48 mg/kg, glicerina livre de 0,02 % em massa, glicerina total 0,34 % em massa, mono, di e triacilgliceróis de 0,15, 0,06 e 0,11 % em massa, respectivamente. A remoção da glicerina do biodiesel utilizando Sílica foi estudada por YORI e colaboradores (2007). 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.

Berrios e Skelton (2008), testaram também métodos diferentes de purificação em amostras de biodiesel metílico. Neste estudo, os métodos utilizados foram solução ácida 5% H_3PO_4 , 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 colaboradores (2002) produziram um compósito de polímero-argila que removeu com eficiência o sódio residual em uma amostra e biodiesel etílico. Mazzieri e colaboradores (2009), 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 total.

Predojevic (2008) 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% H_3PO_4 e água destilada. De acordo com os resultados a sílica gel e a solução ácida foram os mais eficientes na remoção de impurezas. Silva e colaboradores (2009) testaram a remoção de glicerol livre em biodiesel utilizando argila esmectita, terra de diatomáceas, sílica amorfa e resina comercial específica para a purificação do biodiesel, a fim de ter um padrão para os ensaios de adsorção. Faccini (2011) usou adsorventes comerciais, como Magnesol, Amberlite BD10 DRY, Purolite PD 206 e sílica. Manique (2011) realizou o processo de purificação utilizando

resíduo agroindustrial (cinzas de casca de arroz) e comparou com a lavagem aquosa ácida e Magnesol. Atadashi e colaboradores (2011) realizaram um estudo relacionado às tecnologias de refino do biodiesel e também fez uma avaliação crítica dos últimos resultados de pesquisa relacionados às tecnologias de refino do biodiesel, tanto clássica de purificação como a mais recente tecnologia com membranas. Costa (2010) realizou o estudo com três adsorventes alternativos: bentonita, diatomita A e B; a resina Purolite PD206 comercial foi utilizada como um padrão. Paula e colaboradores (2011) avaliariam a eficácia do tratamento de biodiesel preparado a partir de óleo de fritura de soja descartado, utilizando as técnicas de lavagem com água destilada, destilação e adsorção com bauxita, bentonita e atapulgite. Cavallari (2012) avaliou os processos de purificação de biodiesel para limpeza a seco, incluindo os métodos de adsorção em diferentes materiais e de membranas de filtração, fazendo uma análise crítica comparativa dos processos de purificação estudadas e testadas por vários autores, utilizando, como base, artigos e teses publicados. Leeruang e Pengprecha (2012) estudaram a purificação do biodiesel com sílica de bentonita natural. Manuale e colaboradores (2014) elegeram sílica comercial, Trysil 3000, como um bom material adsorvente para a purificação de biodiesel.

3.5 PROPRIEDADES E ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

As propriedades dos ésteres graxos que constituem o biodiesel determinam as propriedades finais do combustível. Estas propriedades são determinadas pelas características estruturais das moléculas do ácido graxo e do álcool que geram o éster. Algumas das características estruturais que influenciam as propriedades do biocombustível originado a partir de uma molécula de éster são: o comprimento da cadeia, o grau de insaturação e a presença de ramificações (KNOTHE et al., 2006).

A análise destas características são fatores determinantes para a obtenção de um biocombustível de alta qualidade, sendo que as análises químicas e físicas são conduzidas por metodologias variadas, como por exemplo: parâmetros de cor, massa específica à 20°C, teor de enxofre, resíduo de carbono, acidez, entre outras.

A Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014 dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o

produto em todo o território nacional. Em 2010 foi promulgada a resolução ANP nº 4 que alterou o parágrafo único do art. 1º, o item 2.1 Métodos ABNT e a tabela do Regulamento Técnico ANP nº 1/2008, todos dispositivos da Resolução ANP nº 7/08, que dispõe sobre a especificação do biodiesel (ANP, 2012). A Tabela 1 apresenta o Regulamento Técnico Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014 dos parâmetros que serão analisados no presente trabalho, atualizada de acordo com a nova especificação do biodiesel.

Tabela 1: Propriedades e especificações o biodiesel.

Característica	Unidade	Limite
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	200
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de Cetano	-	Anotar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de lodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Fonte: Adaptada da ANP Nº 45 DE 25/08/2014

O controle da presença de metais também é importante para garantir a qualidade do biodiesel, especialmente relativa à estabilidade

dos ésteres em relação à oxidação e impacto ambiental resultante da queima de combustíveis. Atualmente, apenas alguns elementos têm limites máximos estabelecidos pelas agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel. No Brasil, para o biodiesel comercializado em todo território nacional, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece limites máximos de concentração para os elementos P (10 ppm ou mg/kg) e S (50 ppm ou mg/kg), e para as somas dos elementos Ca + Mg (5 ppm ou mg/kg) e Na + K (5 ppm ou mg/kg) [Resolução ANP n. 07, de 19.3.2008]. Na literatura, a concentração de metais alcalinos, tais como Na, K, Ca e Mg, normalmente encontrada em diferentes amostras de biodiesel é da ordem de mg kg⁻¹, as concentrações de P e S encontram-se nessa mesma ordem, podendo variar em função da qualidade da matéria-prima utilizada (LYRA et al., 2009 ; CHAVES et al., 2011).

A necessidade de seguir a legislação, que está se tornando progressivamente restritiva em relação às especificações necessárias para os combustíveis, pode transformar a escolha da matéria-prima em um fator decisivo. Além disso, os avanços tecnológicos em relação à injeção e sistemas de emissão de motores de automóveis exigem um controle rigoroso da qualidade do combustível. A identificação de matérias-primas abundantes de baixo custo e das propriedades adequadas é de grande importância (RAMOS 2015).

3.6 ÁCIDOS GRAXOS

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triacilglicerídeos e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes (CLAUSS, 1996; GRAMPONE, 1993). Os óleos e gorduras naturais podem ser o único constituinte de um produto ou podem fazer parte da mistura de diversos constituintes em um composto. Existem casos, entretanto, que se torna necessário modificar as características desses materiais, para adequá-los a uma determinada aplicação. Portanto, o setor industrial de óleos e gorduras tem desenvolvido diversos processos para manipular a composição das misturas de triglicerídeos (CASEY, 1992; HAMMAND, 1988).

Óleos e gorduras são formados basicamente por moléculas de triglicerídeos, apresentando-se em diferentes estados físicos à temperatura ambiente. A diferença entre óleos (líquidos, ácidos graxos predominantemente insaturados) e gorduras (sólidas a temperatura ambiente, ácidos graxos predominantemente saturados), reside na

proporção e no tipo de ácidos graxos presentes no grupo acila dos triacilglicerídeos, já que os óleos e gorduras possuem estrutura química composta de 98 % de triacilglicerídeos e uma pequena quantidade de mono e diacilglicerídeos (MORETTO & FETT, 1998).

Os triacilglicerídeos são ésteres composto de três ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Eles contêm substancial quantidade de oxigênio na sua estrutura. Os ácidos graxos variam no tamanho da cadeia de carbono e números de ligações duplas. Diferentes tipos de óleos e gorduras possuem diferentes tipos de ácidos graxos (BALAT, 2008)

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas. São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbonos variando entre 2 e 30, porém os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono (TURATTI, GOMES, & ATHIÉ, 2002). A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como: saturados, apenas ligações simples, e insaturados aqueles que possuem uma (monoinsaturados) ou mais de uma (poli-insaturados) insaturações na molécula (GRAFZIOLA, SOLIS, & CURI, 2002).

Os ácidos graxos com 2-4 átomos de carbono são considerados ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis; entre C6-C12, os de cadeia média, que formam os triacilglicerídeos de cadeia média e entre C14-C24, constituem cadeia longa. Os ácidos graxos poli-insaturados podem ser classificados em n-6 e n-3.

As propriedades físicas essenciais dos óleos e gorduras, como a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade térmica, são determinados de acordo com a composição química de ácidos graxos do triglicerídeo, permitindo assim prever, o comportamento de cada óleo ou gordura e de seus derivados. Um alto grau de insaturação do óleo confere instabilidade à estocagem do biocombustível, manifestando-se na forma de escurecimento do líquido e favorecendo a formação de depósitos (FARIA, 2004).

A explicação alternativa da maior acidez de ácidos carboxílicos é o efeito indutivo do grupo carbonila, onde a atração de elétrons do seu grupo carbonila (C=O) é superior quando comparado com o grupo -CH₂ do álcool, pois há um oxigênio fortemente eletronegativo deslocando a nuvem eletrônica. Dessa forma, o grupo carbonila é altamente polarizado e carrega uma grande carga positiva no carbono da carbonila (por causa da ressonância), o que adiciona seu efeito indutivo de atração

de elétrons ao do átomo de oxigênio do grupo hidroxila ligado a ele; estes efeitos combinados tornam o próton da hidroxila muito mais positivo do que o próton do álcool, separando-se mais facilmente (SOLOMONS & FRYHLE, 2001).

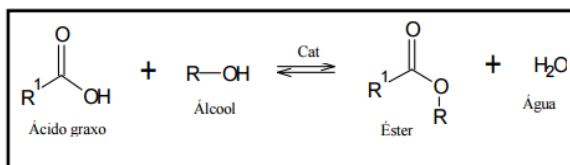
É possível que, a adição de carbonos na cadeia carbônica dos ácidos graxos diminua sua polaridade e, conseqüentemente, o efeito de ressonância, aumentando o efeito indutivo, implicando na diminuição da acidez e, por conseguinte, a reatividade. Assim como, o incremento de insaturações na cadeia carbônica eleva a polaridade do ácido, que enfraquecem as mesmas e favorece à ressonância, elevando a reatividade (SOLOMONS & FRYHLE, 2001).

Um ponto importante para a produção de biodiesel a partir dessas matérias primas é a baixa velocidade da reação. O álcool utilizado para a reação tem baixa taxa de dispersão da matéria-prima e ocorre a formação de água que inibe a conversão para ésteres. Portanto, um excesso de álcool deve ser usado e a mistura deve ser agitada vigorosamente (MA & HANNA, 1999).

3.7 ESTERIFICAÇÃO E HIDRÓLISE

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos é denominada esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 1). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008).

Figura 1: Reação de esterificação do ácido carboxílico.

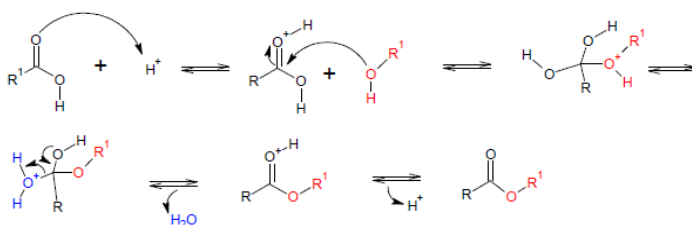


Fonte: Cardoso (2008).

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos

produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (NEVES, 2008). Nesta reação, no procedimento mais comum, o ácido carboxílico é protonado por um ácido, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos.



Fonte: Neves (2008).

A água gerada durante a reação de esterificação é considerada o mais importante parâmetro que precisa ser controlado. Mesmo sob condições de baixa concentração de água, durante o tempo da reação, 1 mol de água é formado para cada mol de éster sintetizado. Como solventes hidrofílicos são geralmente evitados para prevenir a inativação da enzima, a formação desta fase aquosa pode ocorrer facilmente durante a reação. A remoção de água por diversas metodologias pode prevenir este fenômeno e ajudar na direção da reação para sua conclusão com altas conversões (CASTRO e ANDERSON 1995).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (LIMA, 2007).

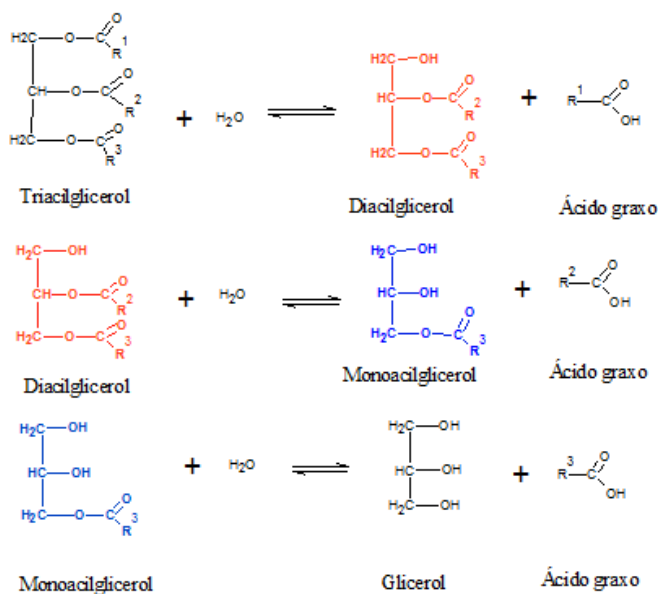
A esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando o óleo vegetal ou a gordura utilizada apresentam acidez elevada. Esse processo pode estar relacionado, por exemplo, a uma

etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres (SILVA, 2008).

A hidrólise de óleos e gorduras tem como finalidade produzir ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais e glicerol (GIOIELLI et al., 1995).

A hidrólise parcial tem como intermediários DAG e MAG, que consistem em TAG sem um ou dois ácidos graxos, respectivamente. Diversos fatores definem se a reação será completa ou não, como o tempo de reação e a disponibilidade de reagentes para a conversão completa. A Figura 5 mostra as etapas de reação de hidrólise de triacilglicerol (CASTRO et al., 2004).

Figura 3: Hidrólise sequencial dos grupos acila no acilglicerol.



Fonte: Adaptada de CASTRO et al., 2004.

Conforme Patel et al. (2013), a reação de esterificação é uma reação de equilíbrio limitado. Visando transpor a limitação de equilíbrio, a esterificação de ácidos graxos livres geralmente é realizada utilizando o álcool em excesso, a fim de favorecer a reação.

A esterificação gera então os ésteres e como subproduto a água, que pode ser reutilizada no processo de hidrólise, fechando o ciclo. Isso evita problemas de contaminação dos ésteres com resíduos de glicerina livre ou total (mono, di e triacilgliceróis). Geram ésteres de mais elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e o elevado consumo de compostos químicos (GOMES, 2009).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos o material e métodos adotados para a realização dos experimentos, assim como os procedimentos laboratoriais utilizados. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos (LCP) e no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO) pertencentes ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Também foi realizado parte desse trabalho nas empresas Transfertech – Gestão de Inovação e Olfar Alimentos e Energia de Erechim/RS.

4.1 MATERIAL

Foram utilizados dois tipos de resinas comerciais nas reações para purificação o biodiesel: Lewatit SP112H e GF101 doadas pela Lanxess. As enzimas comerciais imobilizadas N435 e NS88011 cedidas gentilmente pela Novozym e o silicato de magnésio em pó (magnesol R600) da Dallas Gropo Dallas da América. Foram utilizados como matérias primas a serem tratadas, biodieseis produzidos pela Transfertech por via enzimática, nomeadas como biodiesel G e biodiesel R1. Também foi utilizado o biodiesel B100 adicionado com concentrações estabelecidas de ácido graxo. O ácido graxo utilizado foi o Ácido graxo vegetal comercial (lote: PA 1060.525 A12) produzido por SGS Agricultura e Indústria Ltda, de Ponta Grossa-PR. Álcool metílico foi utilizado no processo de limpeza e para a reação de esterificação. As reações foram conduzidas em batelada e em coluna usando vazões e temperaturas estabelecidas para cada experimento.

Neste trabalho foram utilizados como materiais para desenvolvimentos dos experimentos as resinas e o silicato de magnésio descritos mais detalhadamente a seguir.

Magnesol é uma marca registrada do grupo Dallas da América, inclui forma sintética, amorfa, de silicato de magnésio hidratado. Possui uma estrutura interna porosa e grande superfície ativada. Esse produto é ideal para utilização como adsorventes, agentes de fluxo anti-estáticos, agentes anti-aglomerantes, suportes de catalisadores, transportadores e agentes de enchimento de reforço. Os parâmetros e especificações são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros e especificações do Magnesol.

Parâmetros	Especificação
Componentes	40% Silicato de magnésio 60% componente B (segredo comercial)
Ensaio (ignição base)	
% MgO	15,0 min.
% SiO ₂	67,0 min.
% Perda ao fogo 900°C (base seca)	15,0 max.
% SO ₄ por peso (base seca)	2,5 max.
% Perda por secagem 105°C (embalados)	14,0 max.
Area superficial (m ² /g, B.E.T.)	300min
Grau D60	Valor médio 50-70 (microns)

Fonte: *Dallas Group of America* (2014)

O SP112H é uma resina de troca catiônica fortemente ácida, macroporosa com os grânulos de tamanho uniforme monodispersas com base num copolímero de estireno-divinilbenzeno, na forma totalmente regenerada (min. 99% H⁺), projetado para todas as aplicações de desmineralização. As esferas monodispersas tem alta estabilidade química e estabilidade osmótica. A monodispersidade é extremamente alta (coeficiente de uniformidade máxima 1:1) e teor de finos muito baixo no máximo 0,1% (<0.315 mm) resultando em perdas de pressão particularmente baixa em comparação com as resinas convencionais. As propriedades físicas e químicas da resina SP112H são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do SP112H.

Propriedades físicas e químicas	Unidades métricas
Coefficiente de uniformidade	Max. 1,1
Tamanho do granulo	0,67 mm (+/- 0.05)
Densidade aparente	740 g/l
Densidade aproximada	1,18 g/ml
Retenção de água	56-60 wt. %
Capacidade total	1,6 min. Eq/l
Mudança de volume H ⁺ --> Na ⁺	-8 max. Vol. %
Estabilidade no intervalo de pH	0 - 14

Potencial de armazenagem do produto	24 meses max.
Faixa de temperatura de capacidade de armazenagem	20 – 40°C

Fonte: *Lanxess Energizing Chemistry* (2014)

Lewatit® GF 101 é uma resina fortemente ácida, macroporosa, à base de polímero na forma de pérolas esféricas, com grupos de ácido sulfônico. É ideal como um catalisador heterogêneo para reações orgânicas. Possui uma estrutura de poro grande, elevado grau de reticulação e boa estabilidade mecânica permitindo que seja utilizada como catalisador em meios polares e não-polares. A resina GF 101 é particularmente adequado para a redução de ácidos graxos livres em triglicéridos para transesterificação do biodiesel. Os ácidos graxos livres são removidos por meio de esterificação com metanol ou etanol para os ésteres correspondentes. As propriedades físicas e químicas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do GF101.

Propriedades físicas e químicas	Unidades métricas
Coefficiente de uniformidade	Max. 1,6
Tamanho do granulo	0,4-1,25 mm (>90%)
Tamanho efetivo	0,5-0,62 mm
Densidade aparente	760 g/l
Densidade aproximada	1,15 g/ml
Retenção de água	60 wt. %
Potencial de armazenagem do produto	24 meses max.
Faixa de temperatura de capacidade de armazenagem	20 – 130°C

Fonte: *Lanxess Energizing Chemistry* (2014)

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Experimentos usando neutralização alcalina

Para os experimentos do processo de purificação de biodiesel por lavagem alcalina foi usado o biodiesel G, água, metanol e hidróxido de sódio. Pesou-se diretamente a matéria-prima (biodiesel G) em erlenmeyers de 100 g. Colocaram-se os em um agitador orbital a 250 rpm com as temperaturas pré-determinada (35, 45, 55 e 65 ° C). Depois

de 10 minutos, uma solução contendo água destilada, metanol e hidróxido de sódio em concentrações pré-determinadas (Tabela 5) foram misturados com as amostras de biodiesel no agitador e esta mistura foi deixada reagir durante 20 minutos. Após o tempo reacional retirou-se uma alíquota de 14 ml de cada erlenmeyer centrifugando por 10 minutos a 5000 rpm para análise da acidez. Após centrifugação, o sobrenadante foi cuidadosamente separado e usado para medir o acidez, obtendo-se a produtividade. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições e concentrações pré determinadas para lavagem alcalina.

Amostra	Temperatura (°C)	Metanol (%)	NaOH:AGL (relação molar)	Solução de NaOH (% m/m)
1	35	1	0,5	3,0
2	35	1	1,0	3,0
3	35	1	1,3	3,0
4	45	1	1	1,5
5	45	1	1	2,0
6	45	1	1	2,5
7	45	3	1	2,5
8	55	1	1	1,5
9	55	1	1	2,0
10	55	1	1	2,5
11	55	3	1	2,5
12	65	1	1	1,5
13	65	0	1	1,5
14	65	1	1	1,5

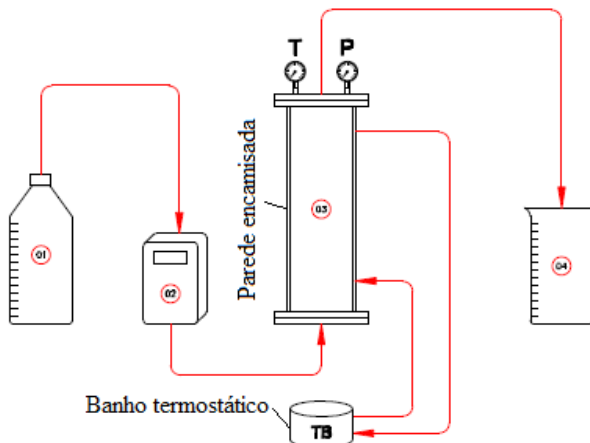
Fonte: Autora

4.2.2 Experimentos em coluna

Para a realização das reações em coluna utilizou-se uma coluna de aço inox encamisado com 24,31 mm de diâmetro interno, comprimento de 200 mm e volume de 92,75 ml empacotado com as resinas, demonstrado na Figura 4.

Figura 4: Esquema de funcionamento geral da coluna.

Onde: 01 - Francos de alimentação de matéria prima + metanol; 02 – Bomba dosadora; 03 - Coluna empacotada; 04 - Franco de captação.



Fonte: Autora

O procedimento experimental consiste primeiramente no condicionamento com as resinas (SP112H, GF101) utilizadas com secagem do leito a 110°C e vácuo por 1 hora para retirada da umidade. Após foi realizada uma lavagem da resina com metanol das resinas por 4 tempos de residência de 30 min. Com base na densidade das resinas, o volume da coluna inteiro e a quantidade utilizada, a porosidade do leito foi estimada como sendo 0,67, o que significa que um volume livre de cerca de 62,2 ml. Em seguida efetuou-se vácuo no sistema e iniciou-se o bombeamento contínuo do biodiesel com razões mássicas de metanol, temperaturas e tempos de residência estabelecidos para cada experimento demonstrado nas Tabelas 6 e 7 abaixo.

Tabela 6: Condições experimentais utilizadas com as resinas SP112H e GF101, usando biodiesel R1 de acidez inicial de 3,15% e teor de metanol de 25% m/m.

Condições Experimentais	
SP112H	
Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
110	30
100	30
90	30
110	30
90	90
110	90
110	60
110	120
GF101	
90	30
100	30
110	30

Fonte: Autora

Tabela 7: Condições experimentais utilizadas com a resina GF101 e o Biodiesel B100 adicionado com diferentes concentrações de ácido graxo, temperatura de reação de 110°C e tempo de residência de 120 min.

Condições experimentais		
	Biodiesel B100	Metanol (% m/m)
Acidez inicial	80%	10
Acidez inicial	80%	30
Acidez inicial	10%	10
Acidez inicial	10%	30
Acidez inicial	4%	10
Acidez inicial	4%	30

Fonte: Autora

Após a mistura reacional percorrer toda a extensão da coluna, a coleta das amostras fez-se em frascos de amostragem após decorrido um tempo de residência da mistura na zona reacional. Ao final de cada tempo de residência foi coletado amostra para fazer as análises de acidez, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Em

seguida a coleta da amostra efetuou-se à evaporação do metanol e da água em um rota evaporador a vácuo na temperatura de 95 °C por aproximadamente 30 minutos ou até se observar a completa evaporação.

Para os experimentos usando resinas em série (SP112H+SP112H e SP112H+GF101) o procedimento de condicionamento das resinas foi o mesmo mencionado anteriormente. Posteriormente foi realizada a passagem do biodiesel pelas duas colunas com resina SP112H em série e SP112H+GF101 em série com as razões mássicas de metanol, temperaturas e vazões estabelecidas em casa experimento mostradas nas Tabelas 8 e 9. Ao final de cada tempo de residência foi retirado amostra para fazer as análises conforme procedimento descrito anteriormente.

Tabela 8: Condições experimentais utilizadas com as resinas SP112H e GF101 e o Biodiesel B100 de acidez inicial 3% e teor de metanol de 25% m/m.

Condições experimentais	
Temperatura (°C)	Tempo de Residência (min)
90	30
100	30
110	30
110	60

Fonte: Autora

Tabela 9: Condições experimentais utilizando as resinas SP112H +SP112H com o Biodiesel B100 adicionado ácido graxo, com o biodiesel R1 e com a matéria prima da Gelnex com temperatura de 110°C e tempo de residencia de .

Condições experimentais		
B100 + 10%AG		Metanol (% m/m)
Acidez inicial	10%	10
Biodiesel R1		
Acidez inicial	3,15%	25
Biodiesel G		
Acidez inicial	17,95%	15

Fonte: Autora

4.2.3 Experimentos em coluna utilizando as enzimas Novozym N435 e NS88011.

Para a realização dos experimentos em coluna usando as enzimas primeiramente foi efetuado o preenchimento da coluna com a enzima Novozym 435 (porosidade estimado de 0,74). Em seguida realizou-se a passagem do biodiesel B100, biodiesel G e o biodiesel R1 com razões molares de metanol de 1:9 e temperatura de 50°C para todos os experimentos. As vazões foram estabelecidas para cada experimento conforme demonstrado na tabela 10 abaixo.

Tabela 10: Condições experimentais utilizando a enzima N435 com o Biodiesel B100 contaminado com ácido graxo, e o biodiesel G.

	Entrada	Tempo Residência (min)
Biodiesel G		
Acidez inicial	2,81%	60
Acidez inicial	2,81%	15
Biodiesel B100		
Acidez inicial	3,34%	60
Acidez inicial	3,34%	15

Fonte: Autora

Ao final de cada tempo de residência retirou-se amostra para fazer as análises de acidez, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Ao final de cada tempo de residência foi coletada amostra e efetuou-se à evaporação do metanol e da água que ainda estavam presentes na amostra em um rota evaporador a vácuo na temperatura de 95 °C por aproximadamente 30 minutos ou até se observar a completa evaporação.

O mesmo procedimento foi utilizado para a enzima NS88011 onde as razões mássicas de metanol, temperaturas e vazões estabelecidas em cada experimento estão na Tabela 11.

Tabela 11: Condições experimentais utilizando a enzima NS88011 com o Biodiesel B100 contaminado com ácido graxo e com o biodiesel R1 com temperatura de 50°C e tempo de residência de 120 min.

Condições experimentais		
	B100	Metanol
Acidez inicial	2,0%	1:5 1:10
Acidez inicial	3,15%	1:5 1:10

Fonte: Autora

4.2.4 Experimentos em coluna utilizando a resina SP112H e o Magnesol R600

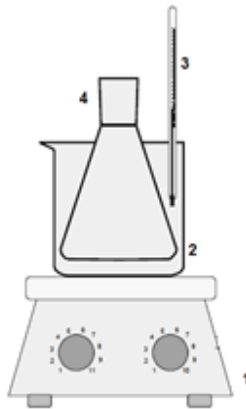
Os experimentos usando a resina SP112H e o Magnesol R600 foram conduzidos seguindo o mesmo procedimento do condicionamento da resina SP112H conforme descrito no item 4.2.2. O biodiesel passou inicialmente por uma coluna com a resina SP112H. Após foi realizado o condicionamento do magnesol R600 em outra coluna usando camadas com esferas de vidro (1/3 da quantidade de magnesol utilizada devido a dificuldade para trabalhar somente com ele na coluna). Em seguida, efetuou-se a passagem do biodiesel R1 pela resina SP112H e posteriormente realizou-se a passagem deste mesmo biodiesel pela coluna com o Magnesol. Passando pela coluna com uma acidez inicial de 0,8% em temperatura de 70°C por um tempo de residência de 30 min e também com acidez inicial de e 1,42% com temperatura de 70°C inicialmente com tempo de residência de 10 min passando para 5 min. As amostras foram rotaevaporadas para a realização das análises.

4.2.5 Experimentos em Batelada utilizando Magnésol R600

Todos os experimentos em batelada foram realizados em um aparato experimental conforme mostra a Figura 5.

Figura 5: Esquema do aparato experimental em batelada.

Onde: 1 – chapa de aquecimento e agitação; 2 – Becker com fluido térmico; 3 – termômetro; 4 – erlenmeyer.



Fonte: Autora

Os experimentos em batelada foram conduzidos a temperatura de 70°C em Erlenmeyer de 100 ml, com agitação utilizando chapa de aquecimento e agitador magnético com tempo total de 60 min e de 30 minutos. Realizaram-se experimentos com diferentes teores iniciais de acidez 0,65% e 0,8%, para verificar o comportamento do magnésol com relação a acidez. A massa de biodiesel utilizada foi de 100 g e 50 g conforme disponibilidade de matéria prima. Primeiramente o biodiesel R1 não purificado foi aquecido e agitado até atingir a temperatura. Em seguida adicionou-se a quantidade de magnésol relacionado com a massa de biodiesel e a acidez e mantido pelo tempo determinado. Os testes foram conduzidos levando em consideração a acidez inicial, sendo que para cada 0,33% de acidez foi usado 0,5 g de magnésol conforme indicação do fabricante. As amostras retiradas foram filtradas em filtro de papel para realização das análises.

4.2.6 Experimentos cinéticos em batelada utilizando Magnisol R600

Para os ensaios cinéticos em batelada utilizou-se biodiesel B100 com diferentes concentrações de ácido graxo (0,3; 0,5; 1 e 1,5% em massa) adicionado, usando Magnisol[®] para verificar seu comportamento em relação a acidez. Os experimentos foram conduzidos em Erlenmeyer de 100 ml em shaker agitador a temperatura de 70°C e rotação de 250 rpm. Os testes realizados levaram em consideração a acidez inicial, sendo que para cada 0,33% de acidez foi usado 0,5 g de magnisol conforme indicação do fabricante. Foram retiradas amostras de 10 min em 10 min para realização de análise de acidez até a estabilidade. As amostras retiradas foram centrifugadas para realização das análises.

4.2.7 Experimentos planta piloto

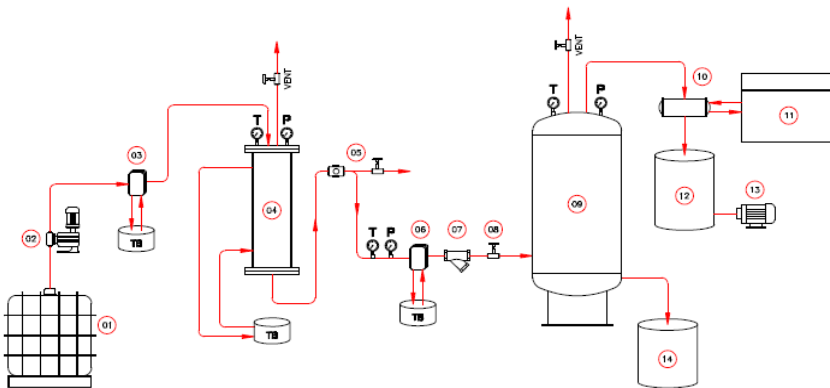
Para a realização das reações na planta piloto utilizou-se uma coluna de aço inox encamisado com 200 mm de diâmetro interno, comprimento de 950 mm (volume total de aproximadamente 29,85 litros). Para os ensaios em planta piloto com as resinas SP112H e GF101, foram utilizadas colunas de aço inoxidável encamisado de 200 mm ID e 950 mm de comprimento (volume total de 29,85 litros), como mostrado na Figura 6. Antes das colunas, dois trocadores de calor foram posicionados para pré-aquecer a alimentação de entrada. Após as colunas, um trocador de calor seguido por duas válvulas de medição ½ " (Swagelok, SS-1RS8, São Paulo, SP, Brasil) com intenção de aumentar a temperatura do biodiesel nas colunas, de modo a permitir a regulação do produto de reação e a pressão no sistema para que seja adequado para separação em um tanque de flash. Tal tanque de flash possui um sistema de vácuo com visor de nível que permite monitoramento do nível, temperatura e pressão na parte superior do tanque, sendo que válvulas na parte inferior e na parte superior permitem fazer a regulação de vácuo e a saída do produto. Uma bomba de alto desempenho em vácuo (Edwards modelo C56) e um conjunto de refrigeração foram montadas para se recuperar o metanol e armazenar o produto.

A coluna foi preenchida com 23 kg de resinas, o aquecimento com óleo quente foi então circulado através das jaquetas em torno da coluna atingindo uma temperatura de 135 ° C. O metanol foi bombeado (Bonfiglioli IEC EN 60034) para as colunas de leito em 15 Lt / h até

totalizar 4 volumes de leito. A porosidade do leito foi estimada como sendo aproximadamente 0,65, levando em conta a densidade, volume de leito total e as características de cada resina (Dalla Rosa et al., 2009). Posteriormente, o metanol foi removido por vácuo até verificação de que não havia pressão nas colunas e então iniciou-se o bombeamento do biodiesel. Após passar pela coluna foi coletada uma amostra de biodiesel para as análises. Foram realizados experimentos com e sem o uso de pressão. O equipamento encontra-se na empresa de inovação e tecnologia Transfertech em Erechim/RS.

Figura 6: Esquema de funcionamento geral da coluna.

Onde: 01-Tanque matéria prima com agitador (biodiesel + metanol); 02-Bomba dosadora; 03 -Trocador de calor; 04 - Coluna empacotada; 05 -Visor em linha com coletor de amostra; 06 -Trocador de calor; 07 - Filtro Y; 08 - Válvula agulha; 09- Tanque flash com sistema de vácuo e visor de nível; 10 - Condensador com sistema de refrigeração; 11 - Sistema de refrigeração; 12 - Tanque captação do metanol; 13 - Bomba de vácuo; 14 - Tanque de captação do biodiesel com visor de nível.



Fonte: Autora

4.3 ETAPA DE MODELAGEM

Para o estudo da purificação ou polimento do biodiesel, utilizou-se o software COMSOL *Multiphysics*, o qual utiliza o método de elementos finitos (MEF) para a resolução das equações referente ao

modelo considerado. O método consiste em diferentes métodos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de contorno descritos tanto por equações diferenciais ordinárias (EDOs) quanto por equações diferenciais parciais (EDPs).

Existem três etapas de simulação no COMSOL *Multiphysics* que são: o pré-processamento, o processamento e o pós-processamento. O pré-processamento define o problema e o domínio; o processamento é a aplicação de elementos finitos para a resolução do problema; o pós-processamento é a apresentação dos resultados e a visualização gráfica.

Os modelos matemáticos têm como função realizar a ligação da teoria com a prática, promovendo o entendimento dos fenômenos observados e a compreensão do mecanismo envolvido. A modelagem matemática reduz o número de experimentos necessários em escala piloto, sendo possível avaliar o desempenho do sistema em várias condições de operação sem que estas sejam realizadas experimentalmente. O modelo pode ainda ajudar a prever a resposta do sistema em condições que seriam difíceis de reproduzir. Assim, a modelagem matemática se torna uma ferramenta importante para o desenvolvimento de colunas e, reduzindo o tempo e o custo do projeto, visto que testes piloto são demorados e caros (WEBER e SMITH, 1987; WEBER e WANG, 1987).

O projeto consta de uma coluna preenchida com resinas de troca iônica SP112H e GF101. Estas partículas estão contidas dentro de uma estrutura empacotada onde irá passar o fluido (biodiesel), realizando o processo de purificação do mesmo. Neste capítulo estão detalhados a definição do modelo, geometria, condições iniciais, condições de contorno e malhas construídas. Todas as figuras foram geradas através do *software* COMSOL de modo a ilustrar os aspectos de interesse.

4.3.1 Definição do Modelo

A coluna utilizada nesse estudo tem geometria cilíndrica de 70 cm de comprimento e 1,2 cm de raio, com uma entrada de injeção de raio 2,115 mm e saída de 1,59 mm, as alturas da tubulação de entrada e saída são de 5 mm. Foi considerada geometria axissimétrica.

As hipóteses adotadas na modelagem matemática considerando uma melhor representação dos dados experimentais coletados previamente foram:

1. Sistema isotérmico;
2. Escoamento laminar;
3. Propriedades físicas variáveis (densidade, viscosidade).
4. Coordenadas cilíndricas;
5. Escoamento na direção do comprimento do leito e do raio;
6. A porosidade do leito é uniforme e constante;
7. Regime transiente.

4.3.1.1 Transferência de massa

Para descrever a transferência de massa na coluna, foi utilizado o modelo de convecção e difusão, o qual se baseia na Lei de Fick para descrever a componente difusiva. Como na coluna ocorre difusão intraparticular, ou seja, a difusão de uma espécie química dentro dos poros de um sólido, acompanhada de reação química na resina, o termo reacional aparecerá na equação da continuidade, sendo o sistema dito pseudo-homogêneo, o modelo envolve as Equações 2-5.

$$\epsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i + u \cdot \nabla C_i = R_i \quad (1)$$

$$N_i = \Gamma_i + u C_i = -D_{e,i} \nabla C_i + u C_i \quad (2)$$

$$D_{e,i} = \frac{\epsilon_b}{\tau_{F,i}} D_{F,i} \quad (3)$$

$$\tau_{F,i} = \epsilon_b^{-1/3} \quad (4)$$

onde: ϵ_b é a porosidade do leito, C_i é concentração (mol/m³), t é o tempo (s), u é a velocidade (m/s), R_i é o termo de reação, $D_{e,i}$ é o coeficiente de difusão efetiva (m²/s), $\tau_{F,i}$ é a tortuosidade, $D_{F,i}$ difusividade molecular do fluido.

Para a partícula de catalisador, considerou-se uma formulação unidirecional devido à simetria obtida através de um balanço de massa conforme as Equações 5-7. A vantagem da formulação em uma geometria em uma dimensão adimensional é que o raio da partícula pode ser alterado sem alterar os limites de geometria, ou seja, o raio adimensional sempre irá variar de 0 a 1, não importando o raio da partícula.

$$4\pi N \left\{ r^2 r_{pe}^2 \varepsilon_{pe} \frac{\partial c_{pe,i}}{\partial t} + \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{pe} \frac{\partial c_{pe,i}}{\partial r} \right) = r^2 r_{pe}^2 R_{pe,i} \right\} \quad (5)$$

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{pe}} \quad (6)$$

$$D_{peff,i} = \varepsilon_{pe}^{4/3} D_{pe,i} \quad (7)$$

onde: N é o número de partículas por unidade de volume de leite, r é a coordenada radial adimensional que vai de 0 (centro) para 1 (superfície da partícula), r_{pe} é o raio da partícula, ε_{pe} é a porosidade da partícula, ρ_b é a densidade do leite, ρ_{pe} é a densidade da partícula, $D_{peff,i}$ é o coeficiente de difusão efetivo na partícula e $D_{pe,i}$ é o coeficiente de difusão na partícula.

Foi considerada na superfície da partícula de resina uma condição de contorno do terceiro tipo (Biot de massa finito). O coeficiente de transferência de massa no filme externo (Km) pode ser calculado com base no número de Sherwood (Sh) que é um número adimensional que representa a razão de transferência de massa convectiva e difusiva (SANTACESARIA et al.,1982; RUTHVEN, 1984). É definido como:

$$Sh = \frac{Km \cdot d}{Dif} \quad (8)$$

Onde: d é um comprimento característico (m); Dif é a difusividade de massa ($m^2 \cdot s^{-1}$); Km é o coeficiente de transferência de massa ($m \cdot s^{-1}$).

O número de Sherwood pode ser calculado através da correlação de Frössling aplicada para transferência de massa para o fluxo em torno de uma partícula esférica

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (9)$$

Onde: Sc é o número de Schmidt calculado em função da viscosidade da mistura (μ_m), da densidade do fluido (ρ_l) e da difusividade molecular (D_m).

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_l D_m} \quad (10)$$

O número de Reynolds (Re) é calculado através da Equação 11.

$$Re = \frac{\rho_l v_s d_p}{\mu_m} \quad (11)$$

Onde: (v_s) é a velocidade superficial do fluido.

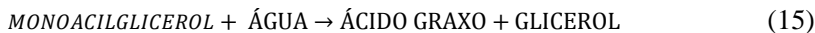
Aplicou-se a condição de simetria no centro da coluna e da partícula.

Dentro das partículas de catalisador ocorre a reação de esterificação e as reações de hidrólise. A reação de esterificação está apresentada na Equação 12, onde ácido graxo livre reage com o metanol formando éster e água, sendo uma reação reversível.



Segundo Moquin e Temelli (2008), o processo da hidrólise acontece em uma sequência de três reações reversíveis, em que di e monoglicerídeos são formados de forma intermediária. A sequência pode ser considerada da seguinte forma: o triacilglicerol reage com a água, formando diacilglicerol como produto, que reage com o excesso de água, obtendo como produto o monoacilglicerol. Finalmente, o monoacilglicerol reage com a água excedente até a formação do glicerol como produto final. Em cada etapa da reação, um mol de ácido graxo é produzido para cada mol de água consumido. Para o sistema analisado, foi considerado que a reação direta é muito mais favorável que a inversa, portanto, para este caso foi considerado reações de hidrólise irreversíveis. O mecanismo cinético pode ser representado pelas seguintes reações:





Foi empregado um modelo de desativação da resina com base na quantidade de ácido injetado ao longo do tempo e da distância da entrada da coluna, a equação empregada é Equação 16.

$$td = 1 - A * C_{acido_{inj}} * Q * \left(t - \frac{d}{U}\right) \quad (16)$$

Onde: td : taxa de desativação, A : constante da desativação, $C_{acido_{inj}}$: concentração de ácido na injeção (mol/m^3), Q : vazão (m^3/s), t : tempo (s), d : distância do início da coluna e U : magnitude de velocidade.

As taxas das reações podem ser expressas em termos da variação da quantidade de reagentes ou produtos com o tempo. Essas expressões estão relacionadas pela estequiometria da equação química. Para a equação química da reação de esterificação, apresentada acima temos que para cada molécula de ácido graxo, consome-se uma molécula de metanol, formando-se uma molécula de éster e uma molécula de água. A taxa de reação está apresentada na Equação 17:

$$r_1 = td \cdot k_{1d}(C_{AG} \cdot C_{ME}) - td \cdot k_{1i}(C_E \cdot C_{H2O}) \quad (17)$$

Onde: td : taxa de desativação, r_1 : taxa de reação da esterificação ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$), k_{1d} e k_{1i} : constante de velocidade direta e inversa, respectivamente ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$), C_{AG} e C_{ME} : concentrações dos reagentes ácido graxo livre e metanol, respectivamente (mol/m^3), C_E e C_{H2O} : concentrações dos produtos éster e água, respectivamente (mol/m^3).

As taxas de reação para as reações de hidrólise ocorrem similarmente a reação de esterificação, porém como foram consideradas irreversíveis, possuem apenas as constantes de reação direta multiplicando a concentração dos reagentes, logo, estão apresentadas nas Equações 18-20:

$$r_2 = td \cdot k_2 (C_{TG} \cdot C_{H2O}) \quad (18)$$

$$r_3 = td \cdot k_3 (C_{DG} \cdot C_{H2O}) \quad (19)$$

$$r_4 = td \cdot k_4 (C_{MG} \cdot C_{H2O}) \quad (20)$$

Onde: *td*: taxa de desativação, r_2, r_3 e r_4 : taxas de reação da hidrólise (mol/m³.s), k_2, k_3 e k_4 : constantes de velocidade diretas e inversas, respectivamente (m³/mol.s), $C_{TG}, C_{DG}, C_{MG}, C_G$: concentrações de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeo e glicerol, respectivamente (mol/m³).

Considera-se que no tempo inicial a coluna está carregado com metanol, para os demais componentes considerou-se concentração igual a zero. No fluido de injeção, há uma mistura de éster, metanol, ácido graxo livre, monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol. As concentrações iniciais e de injeção encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Concentração inicial e de injeção dos componentes.

Componentes	Concentração Inicial [mol/m ³]	Concentração de Injeção [mol/m ³]
Ácido Graxo Livre	0	38.3255
Metanol	24720	5325.81
Éster	0	2278.68
Água	0	0
Monoacilglicerol	0	10.08
Diacilglicerol	0	23.25
Triacilglicerol	0	6.19
Glicerol	0	0

Fonte: Autora

A difusividade mássica é utilizada na equação do balanço de massa e tem importância para o cálculo do perfil de concentração no fluido. O coeficiente de difusividade foi calculado através da Equação 21, de Wilke-Chang (WELTY,2008).

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\Phi_B M_B)^{0.5}}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (21)$$

onde D_{AB} : difusividade do componente A no solvente B (m²/s), M_B : peso molecular do solvente (kg/mol), T : temperatura (K), μ_B :

viscosidade da solução (kg/m.s), V_A : volume molar do soluto no ponto de ebulição normal (m³/kmol), Φ_B : constante de associação para o solvente.

A dispersão mecânica ou hidráulica de solutos é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, devido as variações da velocidade média de percolação no meio poroso (Folkes, 1982). Estas variações, em nível microscópico, podem estar relacionadas ao tamanho dos poros, ao comprimento da trajetória e a atrito no poro (Shackelford, 1993). Em escala macroscópica, admite-se que a dispersão possa ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes de heterogeneidades que são tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas.

Como a dispersão resulta de variações na magnitude da velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão mecânica é admitido frequentemente como função desta velocidade, conforme a Equação 22.

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (22)$$

Em que α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e β é uma constante, determinada empiricamente.

Na maioria das aplicações, convencionou-se modelar o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido (Freeze & Cherry, 1979), isto é, $\beta=1$. A dispersividade α_L tende a ser um valor dependente da escala. Uma regra geral usada para estimar a dispersão mecânica baseia-se na expressão da dispersividade longitudinal em função da distância de transporte L, como mostra a Equação 23.

$$\alpha_L = 0,1 L \quad (23)$$

A velocidade tem variação pontual, dessa forma em cada ponto e tempo diferente, possui uma dispersão mecânica diferente, conforme a Equação 24.

$$D_m = 0,1 L \cdot V_x \quad (24)$$

4.3.1.2 Transferência de quantidade de movimento

Para descrever a transferência de quantidade de movimento ao longo da coluna foi utilizado a Lei de Darcy e a extensão de Brinkman à Lei de Darcy. A Lei de Darcy é utilizada para meios porosos cujos poros são pequenos o suficiente para negligenciar os efeitos viscosos, contudo as equações de Brinkman incluem termos que descrevem a dissipação da energia cinética por cisalhamento viscoso, semelhante ao das equações de Navier-Stokes. Além disso, é possível modelar domínios com meio poroso e fluxo livre de forma justaposta.

O fluxo no meio poroso é governado pela combinação da equação da continuidade e equação do balanço do momento, como mostra as Equações 25 e 26.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-PI + \mu \frac{1}{\epsilon_b} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] - \mu k^{-1} u \quad (25)$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad (26)$$

onde: ρ : massa específica (kg/m³), u : vetor velocidade (m/s), t : tempo (s), P : pressão (Pa), I : vetor unitário, μ : viscosidade dinâmica (kg/m.s), ϵ_b : porosidade do leito, T : operação de transposição, k : permeabilidade no meio poroso (m²), Q_{br} : fonte de massa (kg/s.m³), F : termo de força (kg/m².s²)

Para os domínios em que não possuem meio poroso, as equações que governam a transferência de movimento são as Equações 27 e 28.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-PI + \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot u) I \right] \quad (27)$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad (28)$$

Condição inicial: em t=0, a velocidade é igual a zero em todos os pontos do interior da coluna.

Como condições de contorno: a velocidade de injeção do fluido é de 0,0028 m/s para o estudo com tempo de residência de 30 min e de 7,5831x10⁻⁴ m/s para o tempo de residência de 90 min; nas paredes da coluna, utilizou-se condição de velocidade é igual a zero.

Na saída ele usa uma condição de saída dada pela Equação 29.

$$\left[-P\mathbf{I} + \mu \frac{1}{\epsilon_b} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] \mathbf{n} = -P_0 \mathbf{n} \quad (29)$$

Onde: P : pressão (Pa), \mathbf{I} : unidade de vetor, μ : viscosidade dinâmica (kg / e.m), ϵ_b : porosidade do leito, T : transpor a operação, P_0 : pressão relativa (Pa), \mathbf{n} : vector normal.

4.3.2 Parâmetros utilizados nas modelagens matemáticas

Foram utilizadas as resinas SP112H e GF101 as quais são resinas esféricas macro porosas adequadas para a purificação de biodiesel, removendo ácidos graxos livres e por meio da esterificação convertendo em ésteres. Os parâmetros utilizados para as resinas encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros das resinas

Parâmetros	SP112H	GF101
Raio da Partícula (mm)	0,335	0,28
Densidade individual da partícula (g/cm ³)	1,18	1,15
Porosidade Microscópica (da partícula)	0,018	0,009
Densidade do Leito (g/cm ³)		0,7

Fonte: *Lanxess Energizing Chemistry* (2014)

A porosidade do leito foi calculada através da Equação 30:

$$\epsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{pe}} \quad (30)$$

Onde: ϵ_b : porosidade do leito, ρ_b : densidade do leito (kg/m³), ρ_{pe} : densidade da partícula (kg/m³).

4.3.2.1 Modelo de propriedades físicas variáveis

Com relação às propriedades, densidade e viscosidade, dos componentes envolvidos na reação, empregou-se um modelo de propriedades variáveis, pois estes são dependentes da concentração dos principais componentes ao longo da coluna. Foi desconsiderado a influência da densidade e viscosidade do monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol por estarem em uma concentração muito inferior aos outros componentes, como mostra a equação de média ponderada apresentada na Equação 31:

$$P_f = \frac{P_{fAC}C_{AC}PM_{AC} + P_{fME}C_{ME}PM_{ME} + P_{fE}C_E PM_E + P_{fAG}C_{AG}PM_{AG} + P_{fG}C_G PM_G}{C_{TG}PM_{TG} + C_{ME}PM_{ME} + C_E PM_E + C_{AG}PM_{AG} + C_G PM_G} \quad (31)$$

Onde: P_f : propriedade física a ser calculada; C: concentração (mol/m^3); PM: massa molecular (kg/kgmol). Sub-índices: AC: ácido graxo livre; ME: metanol; E: éster; AG: água; G: glicerol.

Os valores das massas moleculares, densidades e viscosidades para as temperaturas de 90°C e 110°C , são apresentados na Tabela 14. Para o ácido graxo foi considerado as propriedades do ácido oleico, ácido em maior quantidade na gordura animal.

Tabela 14: Massas moleculares, densidades e viscosidades dos componentes da reação.

	Massa Molecular (kg/kgmol)	Densidade (kg/m ³)		Viscosidade Dinâmica (10 ⁻⁴ Pa.s)	
		100°C	110°C	100°C	110°C
Ácido Graxo	282,46 ⁽¹⁾	840 ⁽³⁾	832,7 ⁽³⁾	40,3 ⁽⁴⁾	34,1 ⁽⁴⁾
Metanol	32,04 ⁽¹⁾	-	-	5,25 ⁽⁶⁾	5,075 ⁽⁶⁾
Éster	299,54	17,19 ⁽⁸⁾	404,79 ⁽⁸⁾	7,49 ⁽⁷⁾	6,56 ⁽⁷⁾
Água	18,02 ⁽¹⁾	958,05 ⁽¹⁾	955,55 ⁽¹⁾	2,821 ⁽⁹⁾	2,544 ⁽⁹⁾
Glicerol	92,07 ⁽¹⁾	1209,7 ⁽²⁾	1201,8 ⁽²⁾	146 ⁽²⁾	104,8 ⁽²⁾
Monoacilglicerol	881				
Diacilglicerol	618				
Triacilglicerol	355				

FONTES:

- (1) – PERRY e GREEN, 2008
- (2) – MINER; DALTON, 1953
- (3) – NOUREDDINI et al., 1992a
- (4) – NOUREDDINI et al., 1992b
- (5) – METHANEX, 2006
- (6) – PERRY e GREEN, 2008
- (7) – TAT E VAN GERPER, 1999
- (8) – TATE et al. 2006
- (9) – KESTIN et al., 1978

A densidade do éster foi calculada a partir da Equação 32, conforme Tate et al. (2006).

$$\rho_{\text{Éster}} = 879,71 - 1,24T \quad (32)$$

A viscosidade dinâmica do metanol foi calculada de acordo com as Equações 33-39 dadas por Perry e Green (2008).

$$\text{Log } \mu_{Me} = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - 3 \quad (33)$$

$$\Delta n_i = 10,606 - 0,276N \quad (34)$$

$$\Delta b_i = -589,44 + 70,519 N^\circ \quad (35)$$

$$N^\circ = N + \sum \Delta N_i \quad (36)$$

$$B_a = 24,79 + 66,885 N^\circ - 1,3173 (N^\circ)^2 - 0,00377 (N^\circ)^3 \quad (37)$$

$$B = B_a + \sum \Delta B_i \quad (38)$$

$$T_0 = 28,86 + 37,439 N^\circ - 1,3547(N^\circ)^2 - 0,02076 (N^\circ)^3 \quad (39)$$

onde: μ_{Me} : viscosidade dinâmica do metanol (Pa.s) e N: parâmetro N, sendo este igual a 1.

A viscosidade dinâmica do éster foi calculada utilizando a Equação 40 (TAT E VAN GERPER, 1999).

$$\nu_{\acute{E}ster} = 1 \times 10^{-6} e^{(0,7883 - \frac{1,638 \times 10^3}{T} + \frac{5,828 \times 10^5}{T^2})} \quad (40)$$

$$\nu_{\acute{E}ster} = \frac{\mu_{\acute{E}ster}}{\rho_{\acute{E}ster}} \quad (41)$$

onde: $\nu_{\acute{E}ster}$: viscosidade cinemática do éster (m^2/s); $\mu_{\acute{E}ster}$: viscosidade dinâmica do éster (Pa.s) e $\rho_{\acute{E}ster}$: densidade do biodiesel (kg/m^3).

4.3.3 Malha

As soluções são obtidas de maneira aproximada para um número determinado de elementos (malha), e quanto maior o número desses elementos, dependendo da precisão dos cálculos mais correta será a solução numérica. Porém, quando mais refinada a malha, maior

será o sistema de equações a ser resolvido, demandando maior esforço computacional e maior tempo.

Dessa forma, deve ser realizado um estudo de malhas a fim de encontrar um número de elementos ideal para a malha que possibilite uma solução satisfatória e que não apresente um processamento muito lento, além de garantir a estabilidade do método numérico. Logo, foram realizadas simulações considerando diferentes números de elementos: 6112; 3245; 1663 e 797.

A Tabela 15 apresenta os valores das simulações com os diferentes números de elementos, o tempo necessário para cada simulação rodar e o erro relativo de cada modelo, com base na simulação mais refinada.

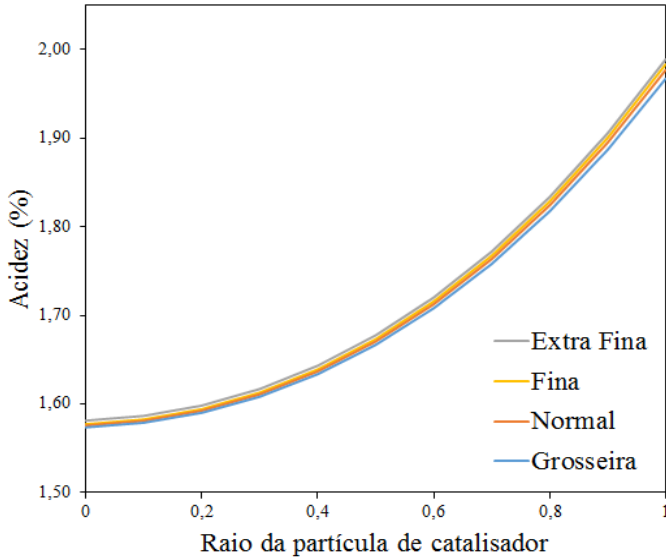
Tabela 15: Resultado do estudo de adequação da Malha.

Qualidade de Malha	Número de Elementos	Tempo de Simulação (s)	Erro (%)
Extra Fina	6112	7273	-
Fina	3245	3155	0,76
Normal	1663	1720	1,78
Grosseira	797	496	3,46

Fonte: Autora

Observando a Figura 7, nota-se que os perfis de acidez dentro da partícula de catalisador à meia distância no eixo axial ($z=0,1$ e $r=0$) não apresentam grande variação (0,76) com relação à malha. Dessa forma adotou-se a malha fina, por apresentar resultados semelhantes à extrafina e exigir um menor esforço computacional e, conseqüentemente, menor tempo para obtenção dos resultados.

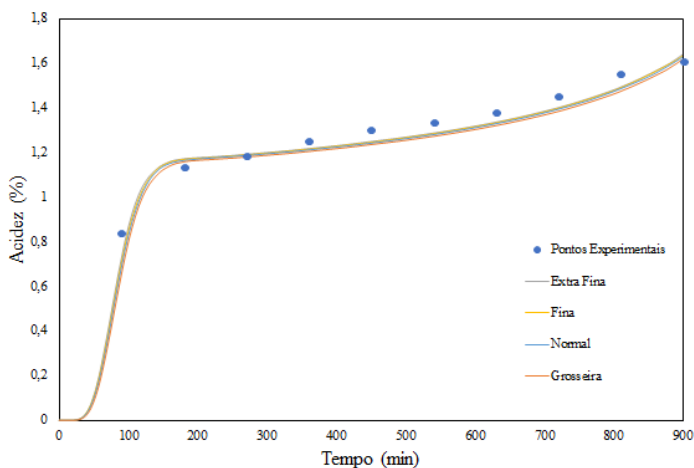
Figura 7: Perfis de acidez dentro da partícula para diferentes malhas.



Fonte: Autora

Verifica-se pela Figura 8, juntamente com o valor da porcentagem de erro apresentado na Tabela 15, que ao reduzir a qualidade da malha de “extra fina” para “fina” não houve um decréscimo significativo. O mesmo pode ser observado na figura 7 onde se compararam os resultados das diferentes malhas geradas com os pontos experimentais.

Figura 8: Perfis de acidez na saída da coluna ao longo do tempo para diferentes malhas.

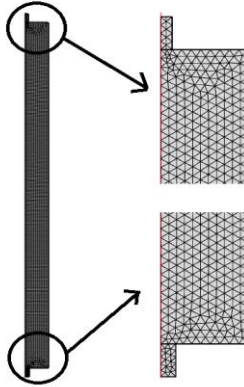


Fonte: Autora

Por outro lado, analisando as diferentes malhas testadas, a redução do número de elementos da malha implica em uma considerável queda no tempo de simulação, mas também um aumento no erro. Portanto, apesar de exigir um tempo superior de simulação, foi empregada em todos os estudos realizados a malha “fina”, pois esta apresentou o menor erro e um tempo de simulação viável para o *hardware* disponível (Intel Core i7 com 32 Gb de RAM).

A Figura 9 apresenta a malha gerada para a coluna, composta por 3245 elementos triangulares e 186874 graus de liberdade.

Figura 9: Malha gerada para a coluna.



Fonte: Autora

Para a geração da malha utilizaram-se os seguintes parâmetros. Tais parâmetros caracterizam a malha padrão “Extra Fina”.

- Fator de escala para o tamanho máximo do elemento de 0,0014. Sendo o valor padrão igual a 1, para o qual quanto menor o valor maior o refinamento da malha.
- Taxa de crescimento do elemento de 1,1. Este parâmetro determina a taxa máxima que o tamanho do elemento pode aumentar, a partir de uma região com elementos pequenos para uma com elementos maiores.
- Fator de curvatura da malha de 0,2. O valor padrão é de 0,6; sendo que quanto menor, mais fina a malha ao longo das fronteiras curvas.
- Resolução de regiões estreitas de 1. Este parâmetro controla o número de camadas de elementos que serão criados em regiões estreitas da geometria. Quanto maior o valor, maior o refinamento da malha.

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Determinação da acidez

A acidez corresponde à porcentagem de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo. A determinação do teor de ácidos graxos livres na solução da amostra foi realizada por titulação com KOH, seguindo o método IUPAC 2.201. A titulação é efetuada até o ponto de viragem da solução de fenolftaleína (2 gotas), ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente da amostra. Resumidamente, cerca de 3 g de solução e 3-4 gotas de fenolftaleína (1% em peso de fenolftaleína em etanol) foram diluídos em 50 mL de etanol anidro. Essa solução foi então titulada com 0,1 M KOH, sob agitação vigorosa, à persistência da cor rosada. A acidez da solução foi então determinada de acordo com a seguinte equação:

$$AGL(\%) = \frac{V \cdot M_{KOH} \cdot M_{AG}}{10 \cdot m_s} \quad (42)$$

Onde AGL (% em peso) indica o teor de ácidos graxos livres (a porcentagem em peso de ácidos graxos livres em solução), V é o volume de solução (ml) de KOH empregue na titulação, M_{KOH} é a molaridade da solução de KOH (mol / L), M_{AG} é a massa molar média de ácidos graxos (~ 282 g / gmol) e m_s é a massa da amostra (g).

4.3.2 Quantificação dos teores de monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG)

A determinação do teor de MAG, DAG, TAG nas amostras coletadas foi realizada em cromatógrafo gasoso (GC), – Shimadzu 2010, com injetor automático na coluna e detector de ionização de chama (FID), equipado com coluna capilar de 5% de fenil polidimetilsiloxano, comprimento de 10 a 15 m, diâmetro interno de 0,32 mm e filme de 0,1µm, injetor (on-colun), detector de ionização de chama e integrador (computador com software adequado). As condições de operação foram segundo a Norma nº 14105, do Comitê Europeu para Padronizações e método ASTM D 6584. Estas análises foram realizadas em cooperação com empresa Olfar Alimento e Energia.

4.3.3 Determinação do rendimento da lavagem alcalina

Após a centrifugação, o sobrenadante, majoritariamente composto por ésteres metílicos, foi separado com o auxílio de uma pipeta e pesado em balança de alta precisão (Ohaus modelo AR2140, 0,00001 g de precisão). O rendimento do processo de lavagem alcalina foi determinado em termos de peso final da fase sobrenadante por peso de biodiesel bruto carregado.

4.3.4 Determinação da área superficial e volume de poros pelo método BET

A sigla BET tem origem em Brunauer, Emmett e Teller, os nomes dos pesquisadores que, em 1938 propuseram este método. A análise de BET consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte, como o N_2 e pode ser feita por um único ponto ou por vários pontos da amostra. A área superficial, do volume e diâmetro de poros foram realizados através de análise BET que mede a adsorção física do gás N_2 (adsorção de nitrogênio a 77 K). Estas análises foram realizadas em um aparelho Quatachome, série 2200E.

4.3.5 Quantificação da concentração de metais

As amostras de biodiesel não purificado e purificado foram analisadas quanto a concentração de metais (Ca, K, Mg, Na e P) e sabão. A determinação de Ca, K, Mg e teor de Na foram realizadas pela norma EN 14538/2006 Fat oil and derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) utilizando análise espectral de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), a determinação do teor de fósforo por plasma indutivamente acoplado (ICP) pela norma EN14107 e o teor de sabão foi determinado pelo método AOCS Cc 17-19. As análises foram realizadas em parceria com a Olfar Alimento e Energia de Erechim/RS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

5.1 RESULTADOS DOS TESTES DA LAVAGEM ALCALINA

O objetivo dessa etapa foi testar um método tradicional de purificação do biodiesel onde partiu-se de uma acidez inicial de 2,81%. Primeiramente testou-se a temperatura de 35°C com o objetivo de qual a quantidade de NaOH:AGL seria melhor para utilizar nas temperaturas posteriores. Verificou-se que o melhor resultado da acidez foi com 1EQ de NaOH:AGL, 3% m/m de Solução de NaOH e teor de metanol de 1% obtendo uma acidez final de 0,19%. Para a temperatura de 45°C a melhor acidez foi de 0,23% nas condições de 1EQ de NaOH:AGL, 2% m/m de solução de NaOH e teor de metanol de 1%. Com temperatura de 55°C obteve-se a melhor acidez de 0,12% nas mesmas condições que a temperatura anterior. Para a temperatura de 65°C a melhor acidez foi de 0,7% com 1,3% m/m de Solução de NaOH, 1EQ de NaOH:AGL e teor de metanol de 1%. Tais resultados podem ser observados na Tabela 16.

Também pode ser observado na Tabela 16, que para várias condições testadas houve uma redução da acidez a valores inferiores a 0,50%, atingindo-se portanto a especificação. Para as amostras 2, 3 e 5 a 11 obteve-se valores de acidez inferiores a 0,50%, com temperaturas amenas de reação (35, 45 e 55 ° C) e, em contraste com o que acontece na lavagem ácida tradicional, foi usado uma pequena quantidade de água (2 - 3% em peso em relação ao biodiesel bruto). Além disso, para a redução de acidez foi gerada uma quantidade mínima de subprodutos. A utilização de metanol foi necessária para reduzir a acidez; como pode ser observado na amostra 13, onde não foi utilizado metanol para a purificação, a acidez não foi reduzida o suficiente para satisfazer as exigências da ANP e ASTM (acidez = 0,98%). Estes resultados estão em concordância com os resultados encontrados na literatura, onde autores realizaram neutralização de biodiesel bruto (teor de AGL inicial de 1,4% em peso), utilizando uma solução de (10,24 g de solução / 100 g de fase FAME) de hidróxido de sódio (3M) com 2% em peso de cloreto de sódio a 80°C, obtendo-se um teor de AGL final de 0,33% em peso.

Em relação à temperatura, pode ser observado que o aumento da temperatura conduziu a uma redução da acidez e os melhores

resultados são obtidos quando foram usadas as temperaturas de 45 e 55°C. No entanto, com um aumento de temperatura (65°C) a acidez foi bem acima do valor especificado pelas normas ficando 0,7, 0,98 e 0,93 para as amostras 12, 13 e 14, respectivamente. Isso pode ser justificado pelo fato de que uma temperatura mais elevada favorece a possível formação de AGL por hidrólise de ésteres na presença de água.

A lavagem alcalina é o método tradicional e bastante empregado na purificação do biodiesel, pois alcança resultados satisfatórios. Porém em alguns casos possui algumas desvantagens como altos gastos energéticos, alta geração de efluentes, remoção do catalisador e o tratamento da água alcalina residual se fazem necessária.

Como pode ser observada na Tabela 16, a maioria das amostras de biodiesel purificadas por lavagem alcalina tiveram um rendimento acima de 80%, exceto as de números 12 e 14. Essas amostras apresentaram o menor rendimento (cerca de 10%) o que era esperado, uma vez que a 65°C obtiveram-se os piores índices de redução de acidez. Provavelmente ocorreu a formação de AGL por hidrólise de ésteres na presença de água. As amostras 1, 2 e 3 apresentaram o maior rendimento (96,6; 96,2 e 96,7, respectivamente), podendo-se considerar as condições referentes as amostras 2 e 3 como ideais para o processo de purificação de biodiesel enzimático utilizando lavagem alcalina. Para estes casos, atingiram-se os parâmetros normais de especificação com elevado rendimento, em temperatura suave (35 ° C), e se utilizando apenas 3% em peso de solução aquosa em relação ao biodiesel bruto.

Tabela 16: Resultados da lavagem alcalina usando o biodiesel G.

Amostra	T (°C)	MeOH (%)	NaOH:AGL (EQ)	Solução de NaOH (% m/m)	AGL final (% m/m)	Rend (%)
1	35	1	0,5	3,0	1,07	96,6
2	35	1	1,0	3,0	0,19	96,2
3	35	1	1,3	3,0	0,21	96,7
4	45	1	1	1,5	0,93	89,4
5	45	1	1	2,0	0,23	85,6
6	45	1	1	2,5	0,32	86,2
7	45	3	1	2,5	0,23	80,8
8	55	1	1	1,5	0,14	84,2
9	55	1	1	2,0	0,12	80,5
10	55	1	1	2,5	0,19	83,1
11	55	3	1	2,5	0,23	80,3
12	65	1	1	1,5	0,70	10,0
13	65	0	1	1,5	0,98	91,0
14	65	1	1	1,5	0,71	10,0

EQ - "equivalente", a relação estequiométrica entre base e ácido; T - temperatura; MeOH - metanol; Rend. - rendimento

Fonte: Autora

5.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E DIÂMETRO DE POROS PELO MÉTODO BET

A Tabela 17 apresenta a área superficial, o volume médio de poros e o diâmetro médio dos poros das resinas e do magnesol utilizados. Contata-se que o magnesol R600 possui uma elevada área superficial específica comparada com as resinas utilizadas, o que provavelmente irá reter maiores quantidades de impurezas e adsorver o ácido graxo livre presente na matéria prima, devido a sua estrutura de poro, permitindo o acesso de todas as impurezas a sua superfície interna sem apresentar muita dificuldade. Isto agrega especial interesse para o presente trabalho, no que tange a redução dos teores de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima.

Tabela 17: Resultados das análises de BET

Amostras	Área superficial específica (m ² /g)	Volume médio de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Magnesol R600	371,625	0,326	17,588
SP112H	4,867	0,0180	74,075
GF101	7,860	0,0177	45,042

Fonte: Autora

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e acidez das matérias primas utilizadas no trabalho.

Tabela 18: Resultado de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e acidez das matérias primas utilizadas.

Matéria Prima	Monoacilgliceróis (m/m)	Diacilgliceróis (m/m)	Triacilgliceróis (m/m)	Acidez (%)
B100	0.230	0.137	0.035	0.17
Bio R1	1,010	2,330	0,620	3,15

Fonte: Autora

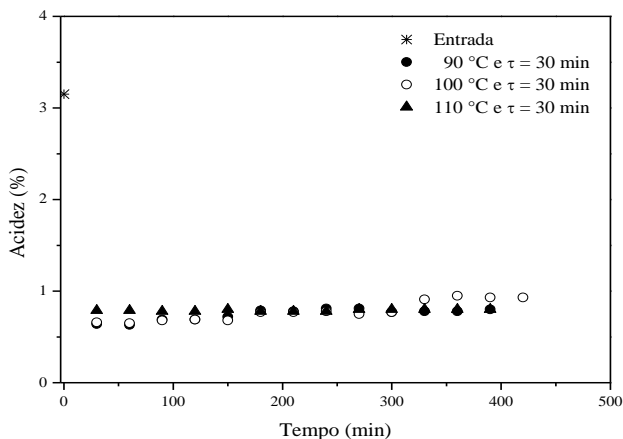
5.4 ENSAIOS EM COLUNA UTILIZANDO A RESINA SP112H

Os resultados em coluna usando a resina SP112H aplicado ao Biodiesel R1 estão apresentados nas Figuras 10, 11 e 12. Esse biodiesel é produzido via rota enzimática com acidez inicial de 3,15% m/m. Pode-se observar de modo geral, que em todas as condições operacionais houve uma redução da acidez no primeiro tempo de residência, seguido de uma estabilidade que demonstra eficiência do sistema de reação. No entanto, mesmo sendo eficientes na redução da acidez, os resultados finais não chegaram aos índices exigidos pela ANP (AGL <0,25%).

Tais valores elevados não podem garantir a estabilidade à oxidação, pois o produto pode ser seriamente afetado pela presença de

ácidos graxos livres, bem como a formação de sabões e corrosão sendo considerado bastante indesejável. O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância, pois é um dos parâmetros mais críticos de qualidade do biodiesel. A acidez é utilizado para se determinar o nível de ácidos graxos livres ou produtos de degradação que podem estar presentes nas amostras. A elevada acidez tem efeito negativo, podendo catalisar reações intermoleculares dos trigliceróis, influenciar na oxidação e na hidrólise do biodiesel levando à formação de sabão, depósitos e corrosão indesejável (Berrios e Skelton, 2008). De acordo com Teixeira (2010) um fato relevante que também deve ser levado em consideração são as condições de armazenamento do produto, especialmente em relação à presença de água.

Figura 10: Acidez utilizando biodiesel R1 com acidez inicial de 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H com tempo de residência de 30 min.

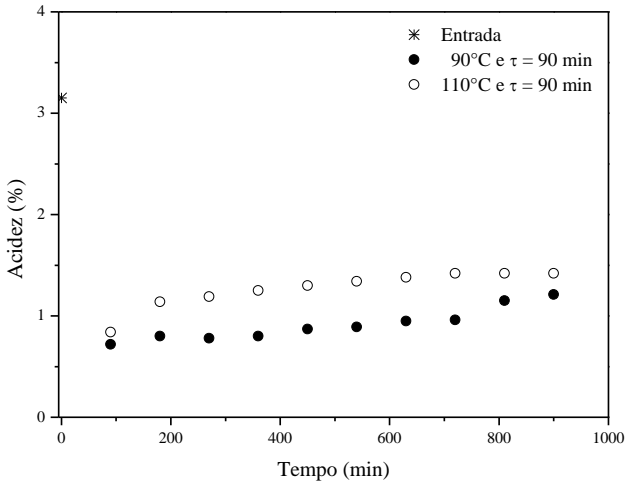


Fonte: Autora

A Figura 11 apresenta a evolução da acidez ao longo do tempo, com temperaturas de 90°C e 110°C e tempo de residência de 90 min. Pode-se observar que logo no início do processo de purificação houve uma redução acentuada da acidez, seguido de um aumento gradual da acidez até o final do processo. Isso pode ser explicado devido à presença de umidade no interior da coluna, uma vez que os ésteres

formados podem sofrer hidrólise causando um aumento na acidez do biodiesel.

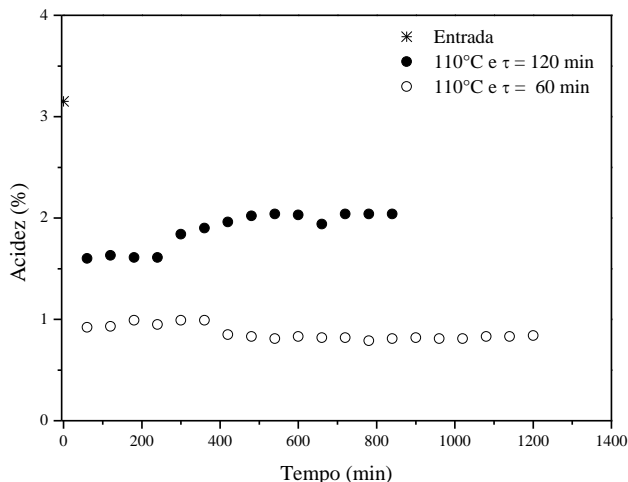
Figura 11: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H com tempo de residência de 90 min.



Fonte: Autora

Na Figura 12, para tempo de residência de 120 min, observou-se inicialmente uma redução da acidez seguida de um aumento no quinto tempo de residência, mantendo-se após em equilíbrio estável ao longo do processo. Para tempo de residência de 60 min, no sétimo tempo de residência houve uma leve redução da acidez, seguida de equilíbrio. Analisando todos os resultados obtidos, pode-se verificar que a temperaturas mais elevadas (110°C) e tempos de residência menores (30 min) o desempenho foi melhor. Isso pode ocorrer devido as vazões de alimentação mais elevadas arrastarem a água formada devido a reação de esterificação ao longo do leito da coluna, impedindo a um certo ponto a reação de hidrólise. Como mostrado na Fig. 10, o melhor resultado encontrado neste caso foi de 110 °C e tempo de residência de 30 minutos, resultando em um valor final de cerca de 0,8% m/m de acidez.

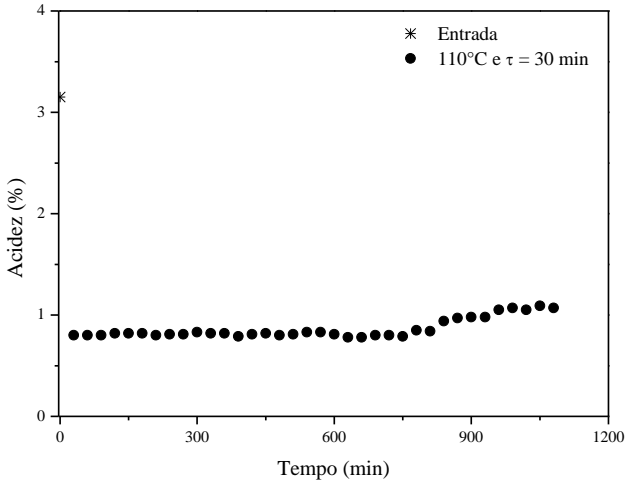
Figura 12: Acidez das reações de esterificação do biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m, utilizando a resina SP112H com temperatura de 110°C.



Fonte: Autora

Para verificar o ponto de saturação da resina SP112H, realizaram-se dois testes conforme as Figuras 13 e 14. Para esses testes, com tempos de residência de 30 e 60 min e 110°C, o tempo de operação estendeu-se até se observar uma perda progressiva no desempenho da resina. Observa-se na Figura 13 que no primeiro tempo de residência houve uma acentuada redução da acidez a aproximadamente 0,8% seguida de certa estabilidade até o trigésimo primeiro tempo de residência. A partir desse ponto, nota-se um leve aumento da acidez o que demonstra que a resina começa perder capacidade com redução da sua eficiência.

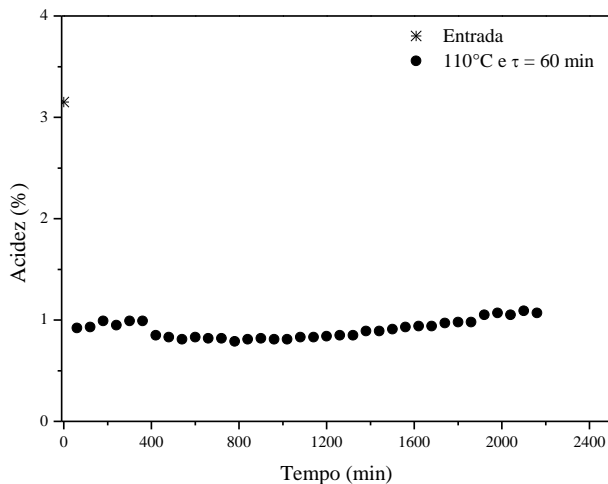
Figura 13: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H.



Fonte: Autora

Na Figura 14 observa-se uma redução da acidez logo no início, seguida de uma pequena redução no sétimo tempo de residência se mantendo a partir daí em equilíbrio a uma acidez de aproximadamente 0,84% até o vigésimo quarto tempo com posterior aumento gradual da acidez até o final do processo.

Figura 14: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina SP112H.



Fonte: Autora

As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados de concentração para monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG), triacilglicerídeos (TAG) para as diferentes amostras com temperaturas e tempos operacionais estabelecidos. Pode-se observar na Tabela 19 que com temperaturas mais elevadas os resultados foram melhores. Partiu-se de 1,010; 2,330 e 0,620 de MAG, DAG e TAG respectivamente, obtendo ao final do processo 0,152 de MAG; 0,722 de DAG e 0,420 TAG com a maior temperatura testada (110°C e 30 min).

Tabela 19: Resultados de concentração de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.

Amostras	MAG %(m/m)	DAG %(m/m)	TAG %(m/m)
Biodiesel R1	1,010	2,330	0,620
90°C e $\tau = 30$ min	0,280	2,254	0,185
100°C e $\tau = 30$ min	0,275	2,147	0,407
110°C e $\tau = 30$ min	0,152	0,722	0,420

Fonte: Autora

Também pode-se observar na tabela 20 onde utilizou-se tempos de residência maiores, que com a temperatura de 110°C e com tempo de residência de 120 minutos obteve-se os melhores resultados. Partiu-se de 1,010; 2,330 e 0,620 de MAG, DAG e TAG chegando a 0,174; 0,586 e 0,500 respectivamente. Pode-se notar, que a temperatura e o tempo de residência utilizados influenciam na eficiência da resina, fazendo com que em temperatura e tempos de residência maiores o desempenho da resina melhore atingindo resultados satisfatórios.

Por se tratar de resinas iônicas catiônicas uma explicação para os resultados encontrados é que essas resinas possuem grupos funcionais ativos capazes de adsorver cátions de uma solução e também os substituírem por quantidades equivalentes de outros íons de mesma carga de acordo com uma escala de seletividade ou preferência iônica.

Tabela 20: Resultados de concentração de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.

Amostras	MAG %(m/m)	DAG %(m/m)	TAG %(m/m)
Biodiesel R1	1,010	2,330	0,620
110°C e $\tau = 60$ min	0,189	0,674	0,425
90°C e $\tau = 90$ min	0,446	1,980	0,191
110°C e $\tau = 90$ min	0,167	0,709	0,158
110°C e $\tau = 120$ min	0,174	0,586	0,500

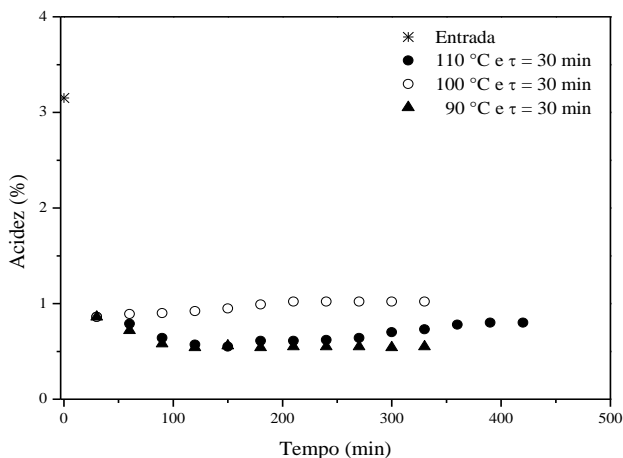
Fonte: Autora

5.5 ENSAIOS EM COLUNA UTILIZANDO A RESINA GF101

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos usando a resina GF101 e biodiesel R1. A temperatura recomendada pelo fabricante para

essa resina é de 90 a 110°C. Devido a isso, as condições reacionais testadas foram com temperaturas de 90, 100 e 110°C, tempo de residência de 30 min e todos com 25% m/m de metanol. Observou-se que houve uma redução da acidez se mantendo ao longo do experimento, mas, mesmo assim não atingiu a especificação recomendada para o biodiesel (Acidez 0,5% ou AGL 0,25%). Esse resultado já era esperado, pois o foco da utilização dessa resina é reduzir glicerídeos. O fabricante indica que é uma resina ideal para usar como catalisador heterogêneo para reações orgânicas. Pois, a estrutura de poros é grande e possui um elevado grau de reticulação e boa estabilidade mecânica que permitem utilizar este catalisador em meios polares e não polares.

Figura 15: Acidez das reações de esterificação utilizando biodiesel R1 de acidez inicial 3,15%, teor de metanol de 25% m/m e a resina GF101 com tempo de residência de 30 min.



Fonte: Autora

Pela Tabela 21 pode-se concluir que a resina Lewatit GF-101 apresentou bons resultados com relação a monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG) e triacilglicerídeos (TAG). Todas as condições testadas mostraram uma melhora significativa, sendo que, os melhores resultados foram com a maior temperatura utilizada (110°C), onde,

inicialmente os resultados de MAG, DAG e TAG eram de 1,010; 2,330 e 0,620 chegando ao final com 0,167; 0,650 e 0,272 respectivamente.

Segundo o fabricante Lanxess, essa resina é usada para esterificação de ácidos graxos como catalisador para a remoção de triglicerídeos. Os ácidos graxos livres são removidos através da esterificação com metanol para os ésteres correspondentes. O que vem a explicar os resultados obtidos.

É importante chamar a atenção para o fato de que ocorre reação de esterificação entre ácido graxo livre e metanol, como também a hidrólise de MAG, DAG e TAG está em curso dentro da coluna quando usadas às resinas SP112H e GF101.

Após as reações, e quantidade de cerca de 4 volumes de leito de metanol foi passada pela coluna, recolhidas e evaporadas em evaporador rotativo de modo a verificar se MAG, DAG e TAG teria sido preso de alguma forma nas resinas, em vez de serem hidrolisados de coluna, mas nenhum material restante foi detectado para todos os casos, indicando assim a hidrólise dos acilgliceróis. Isto pode ser uma das razões que contribuem para o equilíbrio da reação em que a acidez menor do que aproximadamente 0,8% m/m não pode se atingida.

Tabela 21: Resultados de concentração final dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 e a resina GF101.

Amostras	MAG %(m/m)	DAG %(m/m)	TAG %(m/m)
GF90	0,212	1,375	1,056
GF100	0,178	0,850	0,294
GF110	0,167	0,650	0,272

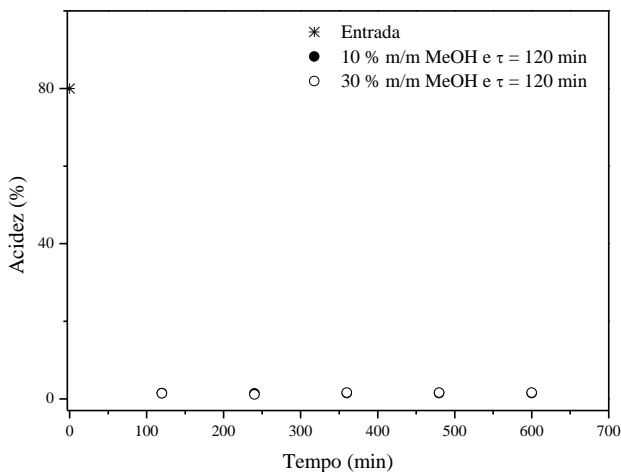
Fonte: Autora

5.6 ENSAIOS EM COLUNA COM BODIESEL B100 COM ÁCIDO GRAXO ADICIONADO UTILIZANDO A RESINA GF101.

Experimentos usando biodiesel B100 com adição de ácido graxo foram realizados em tentativa de compreender melhor o papel da resina GF101 (catalisador heterogêneo) na reação de esterificação e permitir uma comparação com planilhas enviadas pelo fabricante

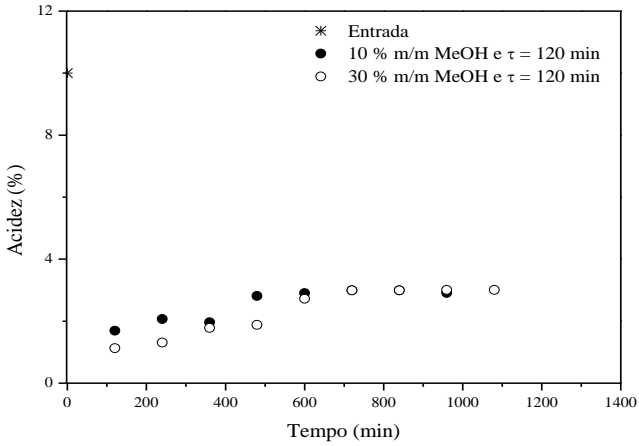
Lanxess. Os resultados dos ensaios em coluna usando Biodiesel B100 contaminado com 80%, 10% e 4% de ácido graxo utilizando a resina GF101, podem ser observados nas figuras 16, 17 e 18. Observou-se na Figura 16 quando a acidez inicial é de 80% uma redução acentuada da acidez para um valor final de 1,5% independente da quantidade de metanol utilizada na reação 10% m/m e 30% m/m. Tais resultados estão de acordo com o relatório do fabricante Lanxess, 1,6% m/m, para ambos os conteúdos de metanol. Os melhores valores encontrados para 10% m/m e 30% m/m de metanol foram de 1,4% m/m e 1,1% m/m, respectivamente. Pode-se notar que os resultados foram parecidos com os encontrados por eles. O mesmo não acontece quando a acidez inicial foi de 10% onde, inicialmente a acidez diminuiu e logo apresentou um leve aumento de acidez até a estabilidade, chegando à acidez final em torno de 3%. Mesmo comparando-se com a melhor acidez encontrada ao longo do experimento 2,34% m/m (10% m/m de metanol) e 2,54% m/m (30% m/m de metanol) não obteve-se resultados próximos aos encontrados pela Lanxess que foram de 1,6% m/m para ambas.

Figura 16: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado de 80% de ácido graxo e a resina GF101 com tempo de residência de 120 min.



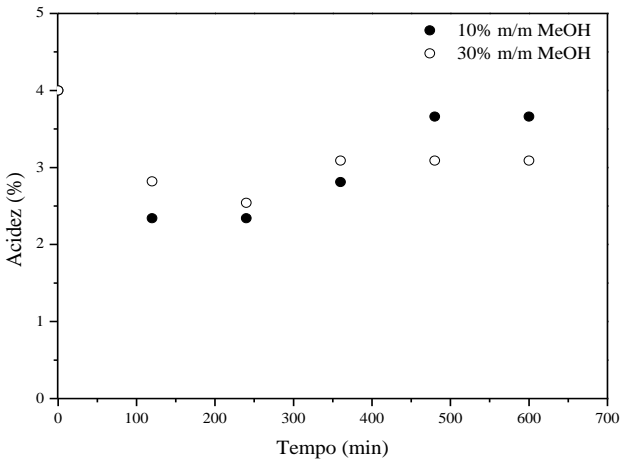
Fonte: Autora

Figura 17: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado de 10% de ácido graxo e a resina GF101 com tempo de residência de 120 min.



Fonte: Autora

Figura 18: Acidez utilizando biodiesel B100 adicionado 4% de ácido graxo e a resina GF101 e tempo de residência de 120 min.



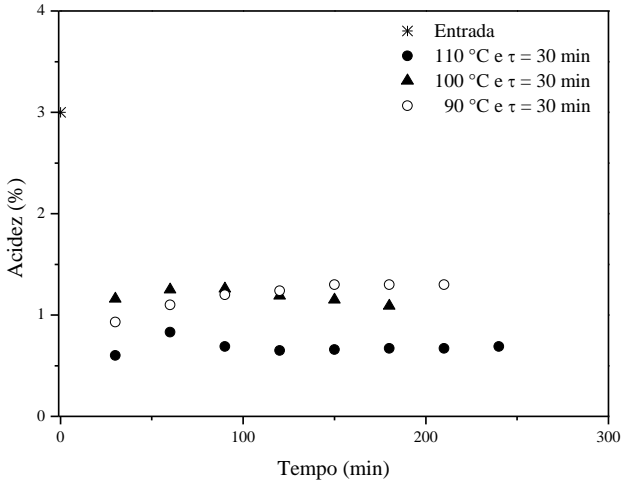
Fonte: Autora

Berrios e Skelton (2008) também estudaram os efeitos de resinas de troca iônica (PD206 e BD10 Dry) na purificação de biodiesel a partir de diferentes fontes, na sequência da Rohm & Hass receitas. Os autores analisaram amostras a cada 120 min e demonstraram que ambas as resinas foram capazes de reduzir o glicerol e remover consideravelmente a quantidade de sabões. A acidez do produto, bem como MAG, DAG e TAG foram também analisados com um ligeiro aumento de acidez de 0,18 mg de KOH/g a 0,21 mg KOH/g, explicada em termos da forte acidez das resinas. Eles também notaram que o conteúdo do MAG, DAG e TAG praticamente permaneceu o mesmo dos das matérias-primas testadas. Os resultados obtidos neste trabalho mostram diferenças importantes entre matéria-prima e parâmetro do produto especialmente pelo fato da acidez inicial ser de 3,15% m/m e MAG, DAG e TAG iniciais de 1,010% m/m, 2,330% m/m e 0,620% m/m, respectivamente, atingindo para SP112H 0,152% m/m, 0,722% m/m e 0,420% m/m, respectivamente, enquanto que para a resina GF101 verificou-se 0,167% m/m, 0,650% m/m e 0,272% m/m, respectivamente, para MAG, DAG e TAG.

5.7 ENSAIOS EM COLUNA COM BODIESEL B100 COM ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BODIESEL R1 UTILIZANDO AS RESINA SP112H E GF101 EM SÉRIE.

O próximo passo no sentido de aumentar a eficiência do processo foi à utilização de uma coluna de leito empacotado de SP112H em série com uma coluna GF101, utilizando biodiesel B100 com adição de 3% m/m de AGL e biodiesel R1, cujos resultados são mostrados nas Figuras 19 e 20. Infelizmente, o comportamento da acidez do produto observado foi similar ao verificado usando somente uma resina. Para 3% m/m de AGL obteve-se 1,3% m/m com temperatura de 90°C, 1,09% m/m a temperatura de 100°C e 0,67% m/m com temperatura de 110°C.

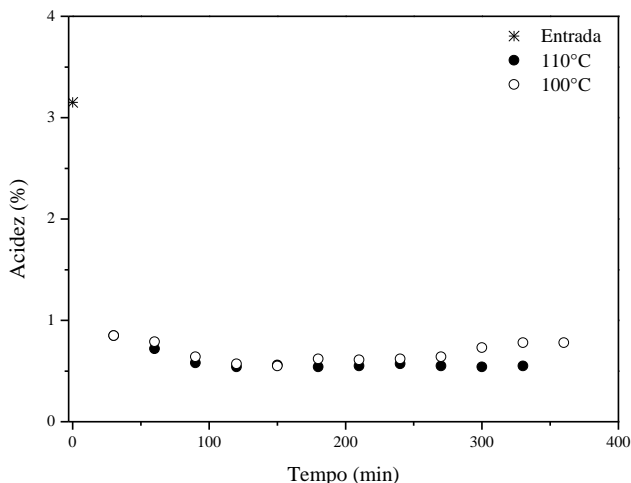
Figura 19: Acidez do biodiesel B100 utilizando as resinas SP112H e GF101 com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.



Fonte: Autora

Pela Figura 20, pode-se observar os resultados do uso do biodiesel R1 e temperatura de 110°C. Partiu-se de uma acidez de 3,15% obtendo uma estabilização da acidez ao final do processo com acidez de 0,78%. Podemos observar que os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados usando o biodiesel B100 e aos resultados encontrados usando somente uma resina. Também, pode-se perceber mais uma vez que a temperatura mais elevada de reação e a maior quantidade de partida de ácido graxo livre afetam positivamente o desempenho da resina.

Figura 20: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando as resinas SP112H e GF101 com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.



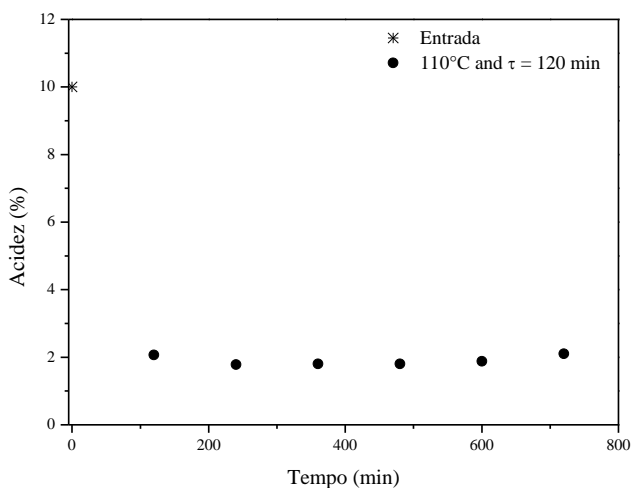
Fonte: Autora

5.8 ENSAIOS EM COLUNA COM BODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BODIESEL R1 UTILIZANDO AS RESINAS SP112H E SP112H EM SÉRIE.

Foi testada a resina SP112H em série utilizando o biodiesel B100 com 10% de ácido graxo e biodiesel R1 cujos resultados estão nas Figuras 21 e 22. Verificou-se que o comportamento da acidez foi semelhante aos resultados usando somente uma resina como no caso anterior. Obteve-se para o biodiesel B100 com ácido graxo de acidez inicial 10% uma acidez final de 2% com temperatura de 110°C e tempo de residência de 120 min. Com o biodiesel R1 partiu-se de uma acidez de 3,15% obtendo-se 1,17% com temperatura de 110°C conforme apresentado na Figura 22. Os resultados não foram satisfatórios se comparados com os resultados obtidos usando somente uma coluna podendo ser observado nos resultados citados anteriormente, isso demonstra que essa resina mesmo sendo usada em série não é muito

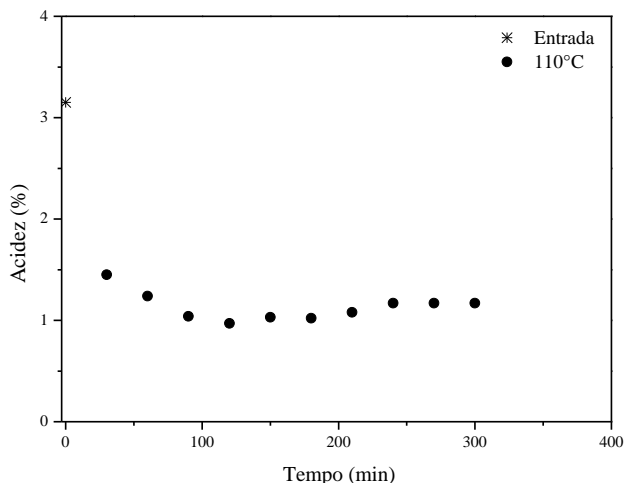
eficaz para a diminuição da acidez. Devido a isso, observou-se que para obtenção de um bom resultado de acidez será necessário o uso de outras alternativas. Essas alternativas englobam o uso em conjunto de resinas diferentes e do magnésol, onde cada uma desenvolve um papel diferente na purificação do biodiesel.

Figura 21: Acidez do biodiesel B100 adicionado de 10% ácido graxo com tempo de residência de 120 min e temperatura de 110°C utilizando as resinas SP112H e SP112H.



Fonte: Autora

Figura 22: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando as resinas SP112H e SP112H com tempo de residência de 30 min e teor de metanol de 25% m/m.



Fonte: Autora

5.9 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO, BIODIESEL G E BIODIESEL R2 UTILIZANDO A ENZIMA N435

Neste processo Novozym 435 foi utilizada na tentativa de reduzir a acidez de duas cargas de matérias-primas (B100 contaminado 3,34% m/m de amostra de ácido graxo e Biodiesel G com 2,8% m/m de acidez inicial) utilizando dois caudais de alimentação a 65 ° C fixo (valor clássico para esta enzima), e como pode ser visto a partir das Figuras 23 e 24 as diferenças relativas ao teor de ácido graxo não foram importantes para os dois tempos de residência empregados (60 min e 15 min) e a enzima não foi eficaz uma vez que os valores de acidez mais baixos foram de cerca de 1% m/m, o que está longe de ser a norma ANP, 0,25% m/m. No entanto, em termos de MAG, DAG e TAG, Tabela 22 mostra que bons resultados foram alcançados em comparação com as matérias-primas de partida, e equivalentes aos encontrados para as resinas. Deve-se notar os excelentes valores obtidos para o tempo de

residência de 60 minutos, todos eles dentro do padrão de ANP (0,7% m/m, 0,2% m/m e 0,2% m/m, para MAG, DAG e TAG, respectivamente).

Como o foco principal deste trabalho é a redução de ácidos graxos e considerando a capacidade da enzima Novozym 435 para realizar reações de transesterificação, amostras de Biodiesel G e B100 contaminados foram escolhidos, evitando os altos valores de acilglicerídeos presentes na amostra de Biodiesel R1. É interessante observar a partir da Tabela 22, o aumento do monoacilglicerídeos com tempo de residência de 15 min em comparação com o valor original, 0,652% m/m em comparação com 0,430% m/m, em relação a de di e triacilgliceróis, que parece corroborar com o fato de que transesterificações em conjunto com reações de hidrólise enzimática estão ocorrendo dentro da coluna.

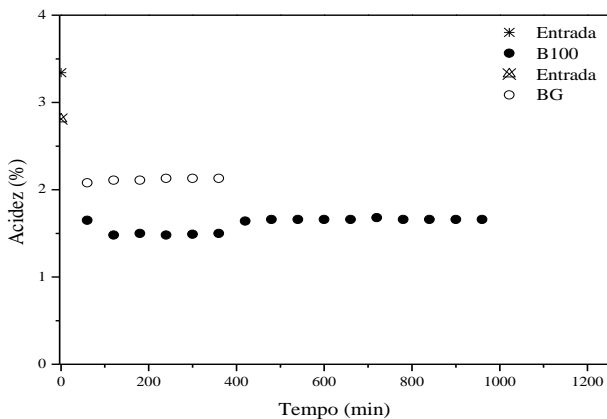
Tabela 22: Resultados dos monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel BG usando a enzima N435.

Amostra	MAG %(m/m)	DAG %(m/m)	TAG %(m/m)
Biodiesel BG	0,430	0,750	0,230
BG 15 min	0,652	0,551	0,049
BG 60 min	0,140	0,184	0,054

Fonte: Autora

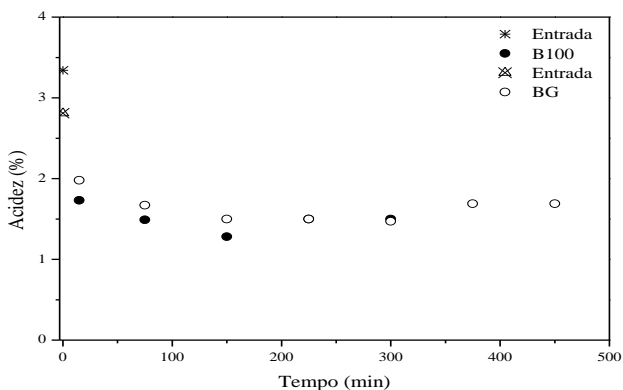
De acordo com Scriban (1985), existe uma zona de temperatura para a qual a atividade enzimática é máxima. De modo geral, um aumento na temperatura conduz a um aumento da velocidade das reações, por aumentar a energia cinética das moléculas no sistema. Em reações enzimáticas, esse efeito é observado em uma faixa de temperatura compatível com a manutenção da estrutura espacial, pois devido a sua natureza proteica, quando a enzima é exposta a temperaturas elevadas, ocorre sua desnaturação. O que deve ser levado em consideração, pois a desnaturação ocorre devido ao rompimento das pontes de hidrogênio, desencadeando uma série de modificações estruturais que alteram a conformação da enzima. Estas modificações reduzem gradativamente a atividade enzimática até o ponto onde ocorre sua completa inativação (BAILEY; OLLIS, 1986).

Figura 23: Acidez dos biodieseis B100 e BG em função do tempo utilizando a enzima N435 nos ensaios em coluna com tempo de residência de 60 min, temperatura de 50°C e 1:9 razão molar de metanol.



Fonte: Autora

Figura 24: Acidez dos biodieseis B100 e BG em função do tempo utilizando a enzima N435 nos ensaios em coluna com tempo de residência de 15 min, temperatura de 50°C e 1:9 razão molar de metanol.



Fonte: Autora

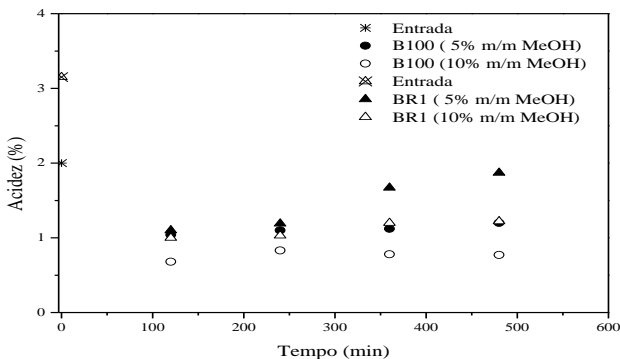
5.10 ENSAIOS EM COLUNA COM BODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO E BODIESEL R1 UTILIZANDO A ENZIMA NS88011

Para os ensaios em coluna utilizando a enzima NS88011 pode-se observar na Figura 25 que a acidez diminuiu nos primeiros 120 minutos seguindo de um leve aumento logo em seguida em todos os biodieseis testados. Pode-se notar que com relação à acidez não atingiu bons resultados não chegando à especificação.

Pela Tabela 23 observou-se que os resultados de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos foram melhores quando utilizado 1:10 de metanol. Esta etapa serviu para avaliar melhor a eficiência do processo quando este é submetido a um aumento da razão mássica de Metanol avaliando também o comportamento da enzima nessas condições.

Partiu-se de 1,145 de monoacilglicerídeos, 2,681 de diacilglicerídeos e 1,694 de triacilglicerídeos obtendo no final da reação 0,298 de monoacilglicerídeos, 0,704 de diacilglicerídeos e 0,410 de triacilglicerídeos. Esse resultado pode ser explicado, devido à quantidade de metanol que ajuda na esterificação dos ácidos graxos reduzindo assim a quantidade de mono, di e triacilglicerídeos e aumentando a eficiência da enzima no processo.

Figura 25: Acidez do biodiesel R1 em função do tempo utilizando a enzima NS88011 nos ensaios em coluna.



Fonte: Autora

Tabela 23: Resultados de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 usando a enzima NS88011.

Amostras	MAG %(m/m)	DAG %(m/m)	TAG %(m/m)
Biodiesel R1	1,145	2,681	1,694
NS88011 5%	0,558	1,250	0,279
NS88011 10%	0,298	0,704	0,410

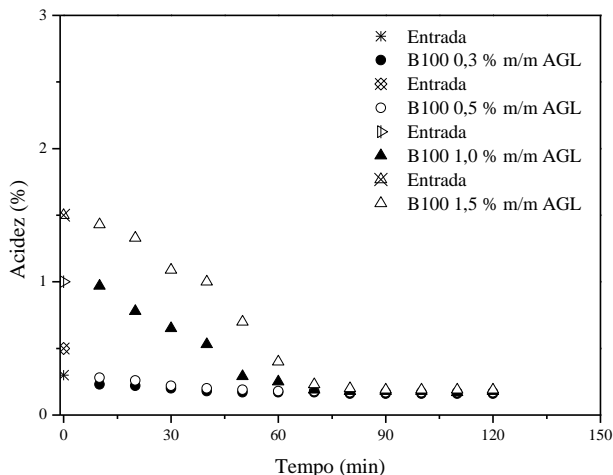
Fonte: Autora

5.11 ENSAIOS CINÉTICOS EM BATELADA COM BODIESEL B100 COM TEORES DE ÁCIDO GRAXO ADICIONADO UTILIZANDO MAGNESOL R600

Foram realizados ensaios cinéticos em batelada utilizando biodiesel com diferentes concentrações de ácido graxo (0,3; 0,5; 1,0 e 1,5% m/m) utilizando o adsorvente comercial Magnesol R600 para verificar seu comportamento em relação a acidez.

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos em termos de acidez, como uma função de tempo de contato de (adsorção), onde pode ser observado que na maioria dos casos, valores inferiores a 0,25% m/m foram alcançados em tempos relativamente curtos. Assim, o Magnesol R600 mostrou ser um meio eficaz para reduzir drasticamente a acidez das acusações testados, compreendendo uma ferramenta atraente e segura no sentido de lavagem a seco do biodiesel (Manique et al, 2012; Serqueira, 2014).

Figura 26: Resultado dos ensaios cinéticos em batelada com Biodiesel B100 adicionado ácido graxo utilizando Magnesol com temperatura de 70°C e tempo de residência de 10 min.



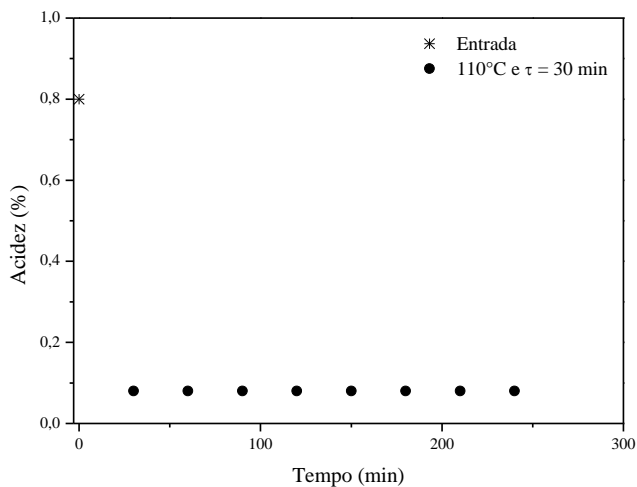
Fonte: Autora

5.12 ENSAIOS EM COLUNA COM BIODIESEL R1 UTILIZANDO A RESINA SP112H SEGUIDA DO MAGNESOL R600

Realizou-se ensaios com o Biodiesel R1 passando primeiramente por uma coluna com a resina SP112H e posteriormente por outra coluna com magnesol R600. Os resultados podem ser observados nas figuras 27 e 28. A acidez com que saiu da coluna com a resina SP112H foi de 0,8% e 1,42% sendo a acidez inicial com que entrou na coluna com o magnesol R600. O comportamento ao longo do tempo foi semelhante nos dois casos, onde no primeiro tempo de residência houve a maior redução seguindo de uma estabilidade ao longo do tempo. No primeiro passo, os experimentos foram realizados como mencionado anteriormente, e foram produzidos biodiesel com acidez de 0,8% m/m (110°C e $\tau = 30\text{min}$) e outro com 1,42% m/m (110°C e $\tau = 90\text{min}$). Antes de passar pela coluna de Magnesol, as cargas foram evaporadas em evaporador rotativo para eliminar a água e metanol. Os resultados para a coluna com Magnesol são mostradas nas

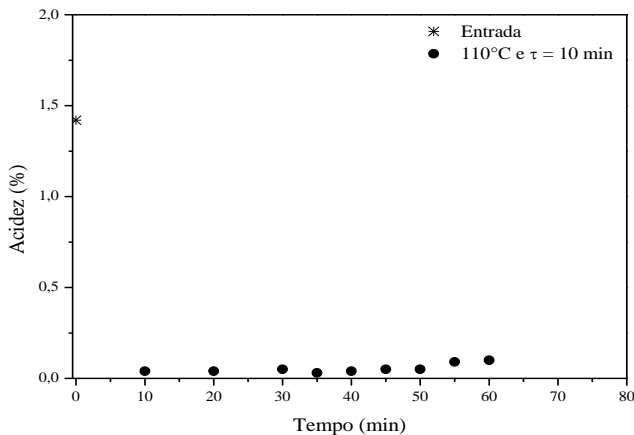
Figuras 27 e 28 onde, pode-se perceber que foram obtidos valores estáveis de cerca de 0,1% m/m. Esses resultados demonstram mais uma vez que o magnésol é eficiente na redução da acidez do biodiesel podendo ser usado no final do processo de polimento fazendo com que se consiga chegar à especificação.

Figura 27: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo a resina SP112H e Magnésol com tempo de residência de 30 min.



Fonte: Autora

Figura 28: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo a resina SP112H e Magnesol com tempo de residência de 10 min.



Fonte: Autora

Os resultados de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos podem ser observados na Tabela 24. Para ambos os experimentos houve uma diminuição desses glicerídeos comparados com os resultados da matéria prima utilizada. Observou-se que essa combinação da resina seguida do magnesol foi importante tanto para a redução da acidez como para MAG, DAG e TAG. Isso pode ser um caminho para possíveis rotas de purificação usando diferentes catalisadores para se chegar a um conjunto de resultados importantes principalmente levando em consideração a especificação exigida.

Tabela 24: Resultados de concentração final de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos dos experimentos com biodiesel R1 usando a resina SP112H seguida do Magnesol.

Amostra	MAG	DAG	TAG
	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)
Biodiesel R1	1,145	2,681	1,694
Acidez de 0,8%	0,622	3,017	0,303
Acidez de 1,42%	0,697	3,086	0,328

Fonte: Autora

5.13 ENSAIOS EM BATELADA COM BIODIESEL DA R1 UTILIZANDO O MAGNESOL

Pelos estudos e observações feitas, verificou-se que o magnesol é bastante eficaz para a redução da acidez, principalmente partindo de acidez iniciais menores. Além disso, o manuseio do mesmo seria menos complicado se utilizássemos o método em batelada, fugindo de alguns problemas que o fluxo contínuo apresentou. Diante disso, para a realização dos experimentos em batelada com o magnesol, utilizou-se biodieseis com acidez menores, geralmente esses biodieseis passaram antes por um processo com resina. Os testes de acidez foram realizados em duplicata. Pode-se observar pela Tabela 25 que os resultados observados foram muito bons, todos eles ficaram dentro do padrão ANP, mesmo para o menor tempo utilizado.

Tabela 25: Resultados da acidez dos experimentos em batelada com biodiesel R1 usando o Magnesol na temperatura de 70°C.

Biodiesel R1	Média da acidez final %	Tempo de Residência (min)
Acidez inicial	0,65%	60
	0,65%	30
	0,80%	60
	0,87%	30

Fonte: Autora

Essa tecnologia também foi estudada por alguns autores.

Faccini e colaboradores (2011) investigaram a purificação de biodiesel utilizando os adsorventes Magnesol®, gel, Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206®. Estes autores relataram a melhor acidez de 0,17 mg de KOH/g a partir do valor inicial de 0,33 mg de KOH/g e a quantidade de MAG, DAG e TAG encontrado usando 1% m/m Magnesol era: 0,09% m/m, 0,06% m/m e 0,11% m/m, respectivamente, a partir de uma matéria-prima apresentando 0,14, 0,12 e 0,19, já dentro do padrão ANP. Note-se que tal situação é bastante diferente do que

aqueles tratados no presente trabalho, tanto para acidez quanto para o teor de acilgliceróis.

Berrios e Skelton (2008) também testaram o uso de Magnesol em diversas concentrações: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00% m/m a 60°C, usando uma coluna batelada. No final do processo de purificação, a acidez diminuiu de 0,18 mgLOH/g para 0,11 mgKOH/g. A quantidade de MAG, DAG e TAG praticamente não mudou partindo de 0,46 de MAG; 0,21 de DAG e 0,43 de TAG obtendo 0,41 de MAG; 0,21 de DAG e 0,35 de TAG usando o magnesol.

Manique et al. (2012) utilizaram cinzas de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo utilizado em fritura, e compararam os resultados com a purificação, do mesmo óleo, feita com Magnesol®. As amostras de biodiesel, purificado e não purificado, foram analisadas, quanto ao teor de ácido, metanol, glicerina livre, glicerina total, água e potássio. Para o teor de ácido ou acidez partiram de 0,33 mgKOH/g obtendo 0,19 mgKOH/g para lavagem ácida, 0,25 mgKOH/g para o magnesol utilizando 1%, 0,19 mgKOH/g utilizando 1% cinzas de casca de arroz e 0,13 mgKOH/g com 4% de cinzas de casca de arroz. Comparando os resultados encontrados pelos autores com os encontrados nesse trabalho, pode-se notar que foram semelhantes.

Apesar dos bons resultados proporcionados pela utilização de Magnesol, não tem sido encontrada na literatura informações sobre a sua utilização em grande escala. Seria muito útil se uma análise econômica comparativa e sua eliminação e recuperação estivessem disponíveis para os investigadores.

5.14 ESTRATÉGIAS DE POLIMENTO DO BODIESEL

Com base no estudo realizado, para conseguir uma boa especificação do biodiesel, foram testadas estratégias de polimento fazendo a junção dos métodos estudados que podem ser observados nas Figuras 29 e 30. Para a realização das estratégias foi utilizado o biodiesel R1 cuja especificação inicial é 3,15% de acidez, 1,010 de monoacilglicerídeos, 2,330 de diacilglicerídeos e 0,620 de triacilglicerídeos.

Conforme o esquema demonstrado na Figura 29, o objetivo da primeira etapa usando a resina SP112H ($\tau = 120$ min) foi de reduzir monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Seguida da segunda etapa usando a mesma resina com tempo de residência de 30 min, para diminuir ácidos graxos livres e por fim uma última etapa com

o magnesol para diminuir a acidez. No decorrer da estratégia antes de passar para o passo seguinte efetuou-se flash para retirada de umidade e metanol que poderiam estar presentes no biodiesel. Acompanhou-se a acidez ao longo do tempo, na primeira etapa partiu-se de uma acidez de 3,15% chegando a 2,04%, na segunda etapa obteve-se 1,16% e, na terceira etapa usando o magnesol 0,18% de acidez chegando à especificação. Com relação à MAG, DAG e TAG partiu-se de 1,010% (m/m) de monoacilglicerídeos, 2,330% (m/m) de diacilglicerídeos e 0,620% (m/m) de triacilglicerídeos obtendo depois da passagem pelas colunas com a resina SP112H 0,152; 0,722 e 0,420% (m/m) de MAG, DAG e TAG. Pode-se notar que no final da estratégia usando o magnesol obteve-se 0,152% (m/m) de monoacilglicerídeos, 0,760% (m/m) de diacilglicerídeos e 0,418% (m/m) para triacilglicerídeos mantendo praticamente os mesmos resultados das etapas anteriores.

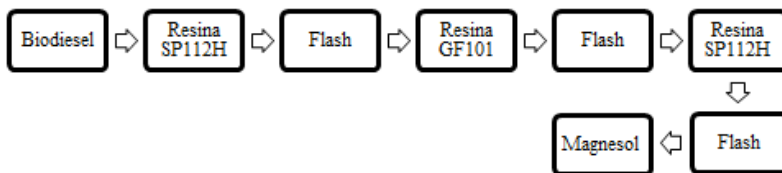
Figura 29: Esquema da primeira estratégia de polimento do biodiesel.



Fonte: Autora

Seguindo o mesmo pressuposto da estratégia anterior, o objetivo da primeira etapa usando a resina SP112H ($\tau = 120$ min) foi de reduzir monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos seguida da segunda etapa usando a resina GF101 ($\tau = 60$ min) para diminuir ácidos graxos livres. Posteriormente uma terceira etapa usando novamente a resina SP112H ($\tau = 30$ min) com o mesmo objetivo inicial e por fim a última etapa com o magnesol para diminuir a acidez. No decorrer da estratégia antes de passar para o passo seguinte efetuou-se flash para retirada de umidade e metanol que poderiam estar presentes no biodiesel. A acidez foi acompanhada ao longo do tempo. Na primeira etapa partiu-se de uma acidez de 3,15% chegando a 1,08%, na segunda etapa obteve-se acidez de 1,15%, na terceira etapa 0,9% e na última etapa usando o magnesol 0,16% de acidez chegando à especificação. Com relação à MAG, DAG e TAG partiu-se de 1,287% (m/m) de monoacilglicerídeos, 6,225% (m/m) de diacilglicerídeos e 1,448% (m/m) de triacilglicerídeos obtendo no final da estratégia depois da passagem pelas colunas com as resinas e com o magnesol 0,141; 0,248 e 0,166% (m/m) de MAG, DAG e TAG.

Figura 30: Esquema da segunda estratégia de polimento do biodiesel.

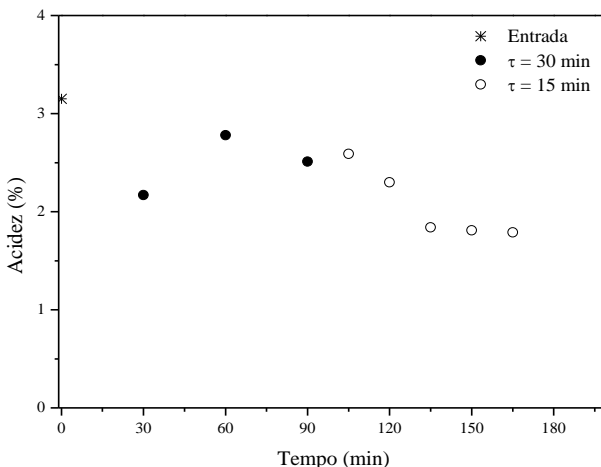


Fonte: Autora

5.15 RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS NA PLANTA PILOTO

Os resultados obtidos na planta piloto estão apresentados nas figuras 31, 32 e 33. Pode ser observado pela Figura 31 que quando usamos pressão no sistema, a acidez no primeiro momento se manteve a mesma da entrada 2,26%, em seguida aumentou e depois diminuiu ficando estável no final. Mesmo a acidez tendo diminuído não chegou a valores consideráveis ficando em torno de 1,8%.

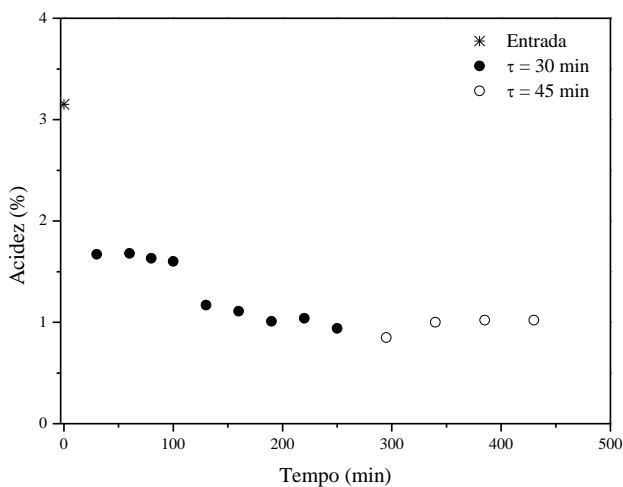
Figura 31: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna em função do tempo utilizando o adsorvente GF101 com uso de pressão.



Fonte: Autora

Realizaram-se ensaios sem o uso de pressão no sistema e também alternando os tempos de residência. Os resultados do processamento da amostra de Biodiesel R1 (acidez inicial 3,15% m/m) operando em coluna no modo contínuo utilizando a resina GF101 estão apresentados nas figuras 32 e 33. No primeiro caso, dois tempos de residência foram testados, 30 min e 45 min no mesmo experimento, apenas mudando a velocidade de fluxo de entrada, mantendo fixa a temperatura de 110°C e 25% m/m de metanol. Pode-se observar um decréscimo de ácido graxo no início seguido de uma ligeira diminuição cerca de 1% m/m de acidez. No entanto, quando o caudal é reduzido, isto é, o tempo de residência foi aumentado para 45 min, um pequeno, mas perceptível aumento do teor de ácido graxo foi observado. Este comportamento está de acordo com o mencionado acima onde uma quantidade de água formada pela reação de esterificação entre os ácidos graxos livres e o metanol não está sendo arrastado da coluna devido à baixa velocidade superficial da entrada.

Figura 32: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna com teor de metanol de 25% m/m utilizando o adsorvente GF101 sem uso de pressão.

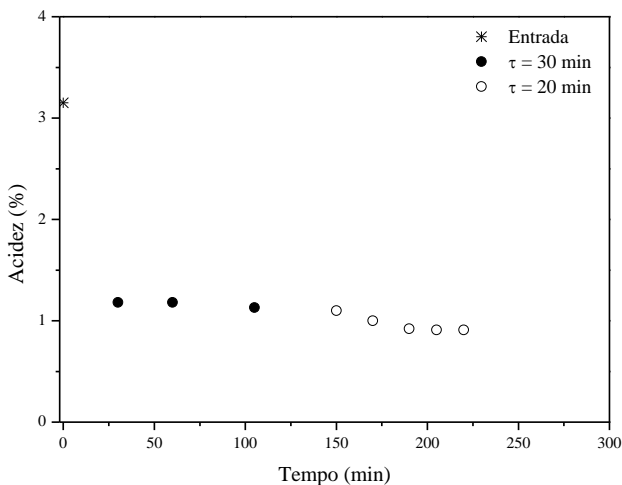


Fonte: Autora

De fato, a Figura 33 mostra que, quando o tempo de residência é alterado de 30 min para 20 min, a acidez é reduzida, atingindo 0,91% m/m. Alguns outros testes experimentais estão em andamento na planta piloto para reduzir o teor de ácido graxo no produto final para se chegar ao mais próximo possível do nível exigido na regulamentação. É claro, no entanto, que o teor de água a partir da matéria-prima pode ser inferior a 0,02% em peso (200 ppm).

O objetivo desses experimentos ampliando a escala de trabalho foi de validar o que já havia sido testado em escala laboratorial, produzindo maiores quantidades de biodiesel tratado com acidez menor e posteriormente ser usado como matéria prima para o tratamento com o magnesol finalizando o processo de purificação. Podemos perceber que o uso da pressão no sistema não foi muito promissor para esse tipo de experimento, pois não conseguimos atingir acidez menores.

Figura 33: Acidez do biodiesel R1 na saída da coluna com teor de metanol de 25 % m/m, utilizando o adsorvente GF101 sem uso de pressão.



Fonte: Autora

5.16 ENSAIOS REALIZADOS COM A RESINA SP112H PARA VERIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE METAIS

Na Tabela 26 encontram-se os resultados da caracterização inicial da amostra do biodiesel antes do processo de purificação e os resultados da concentração de metais após o processo de purificação. Pode-se notar pela tabela que tanto com temperatura de 30°C como de 50°C, os resultados melhores foram com tempos de residência maiores (150min). Isso pode ser explicado pela maior interação e contato do biodiesel com a resina utilizada.

Tabela 26: Caracterização da biodiesel antes do processo de purificação e depois do processo de purificação com a resina SP112H sem condicionamento com metanol.

Condições experimentais	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	P (ppm)
Sem tratamento	0,952	0,195	1,358	0,698	6,985
30°C e $\tau = 30$ min	1,850	0,849	0,750	0,800	6,480
30°C e $\tau = 90$ min	1,750	0,080	1,320	0,250	2,950
30°C e $\tau = 150$ min	0,987	0,022	0,540	0,161	4,136
50°C e $\tau = 30$ min	1,853	0,153	1,929	0,308	6,863
50°C e $\tau = 90$ min	0,841	0,148	1,368	0,457	6,763
50°C e $\tau = 150$ min	0,535	0,170	0,681	0,257	6,881

Fonte: Autora

ULLMANN'S et al.,1996 explicam que as resinas de troca iônicas sejam elas catiônicas ou aniônicas são a base de um grande número de processos químicos o qual pode ser dividido em três categorias:

Substituição onde o íon de importância pode ser recuperado da solução e trocado por um de menos valor.

Separação ocorre quando uma solução contendo um número de diferentes íons passa através da coluna contendo grânulos de resina de troca iônica e os íons são separados em ordem de maior afinidade com a resina.

E por remoção pelo uso de uma combinação de resinas catiônicas (na forma de H^+) e resina aniônica (na forma de OH^-), todos os íons são removidos e trocados por água (H^+OH^-).

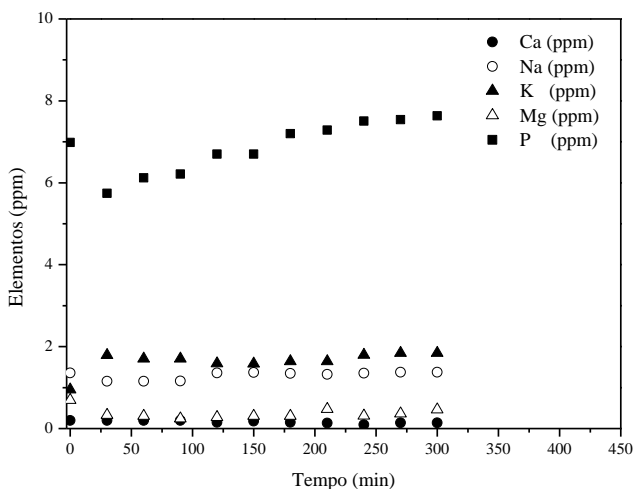
Por se tratar de resinas iônicas catiônicas uma explicação para os resultados encontrados é que essas resinas possuem grupos

funcionais ativos capazes de adsorver cátions de uma solução e os substituírem por quantidades equivalentes de outros íons de mesma carga de acordo com uma escala de seletividade ou preferência iônica. Devido a isso em algumas condições testadas o teor ou concentração de certos metais aumentou enquanto outros diminuíram.

Após passar por um processo de purificação usando a resina SP112H foram analisados a concentração de metais no biodiesel ao longo do tempo em alguns experimentos realizados. Os resultados estão apresentados nas Figuras a seguir.

Pela Figura 34 usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min pode-se observar que a concentração de cálcio e magnésio se manteve praticamente constante e houve uma diminuição ao longo do tempo. O mesmo não aconteceu para as concentrações de sódio, potássio e fósforo onde notou-se um aumento ao longo do tempo de reação.

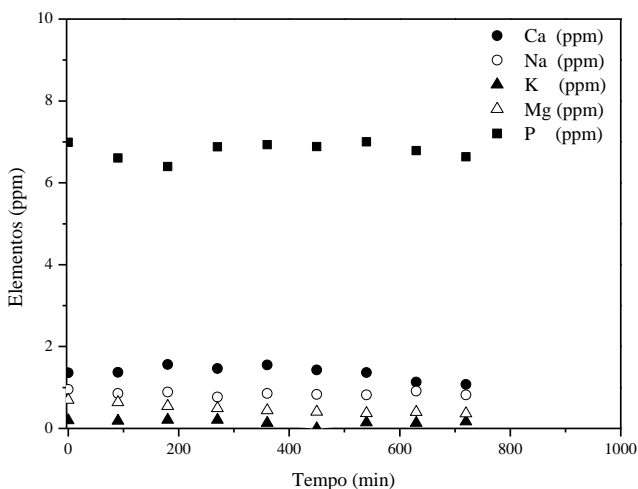
Figura 34: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min.



Fonte: Autora

Analisando a Figura 35 notou-se que as concentrações de todos os metais reduziram ao longo do tempo na condição com temperatura de 50°C e tempo de residência de 90 min. Partiu-se de 1,358 ppm de Ca; 0,952 ppm de Na; 0,195 de K; 0,698 de Mg e 6,985 de P obtendo-se 1,074; 0,820; 0,168; 0,364 e 6,631ppm respectivamente ao final do processo.

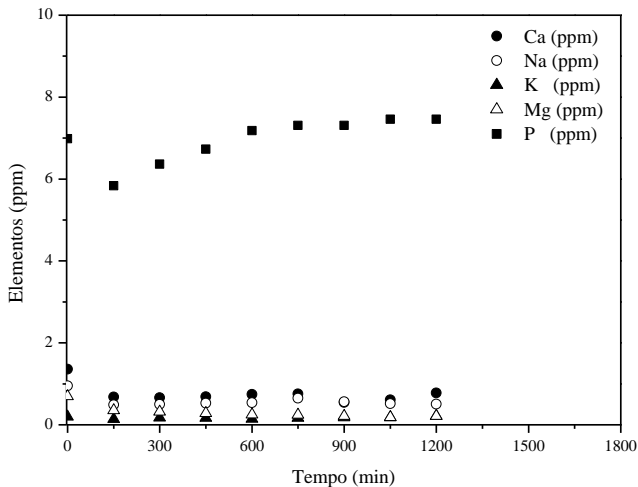
Figura 35: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 90 min.



Fonte: Autora

Com tempo de residência de 150 min e temperatura de 50°C observou-se demonstrado na Figura 36, a concentração de P fósforo diminuiu no começo da reação seguida de um aumento gradual ao longo do tempo, partindo de 6,985 ppm e estabilizando a 7,18 ppm nos últimos tempos de residência. Já as concentrações dos outros metais analisados apresentaram redução ao longo do tempo. Partiu-se de 1,358 ppm de Ca; 0,952 ppm de Na; 0,195 ppm de K e 0,698 ppm de Mg chegando a 0,777; 0,503; 0,216 e 0,213 ppm respectivamente. Notou-se que com tempos de residência maiores os resultados foram melhores provavelmente devido a maior interação e contato do biodiesel com a resina.

Figura 36: Caracterização da amostra de biodiesel BC depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 150 min.



Fonte: Autora

Packer e colaboradores (2014), realizaram análises de metais com biodieseis produzidos de cinco matérias primas diferentes, entre eles biodiesel produzido de gordura animal semelhante ao utilizado nesse trabalho. Os autores não analisaram diferentes condições experimentais e sim métodos de análise diferentes. Os resultados apresentados por eles usando o mesmo método de análise que utilizamos mostram que o proposto método foi adequado para monitoramento da qualidade da amostra de biodiesel.

Considerando a concentração máxima de Na, os resultados obtidos pelos autores para a amostra de biodiesel foi maior (13,5 mg/kg) do que o máximo permitido. Para a concentração de Ca obtiveram 2,5 mg/kg, para Mg 0,142 mg/kg e para P 0,931 mg/kg ficando dentro do que a legislação permite. Os autores explicam que a alta concentração de Na e K encontrada nos cinco biodieseis analisados é provavelmente resultante do processo de produção.

Os resultados do processo de purificação condicionando a resina com metanol antes da utilização estão apresentados na Tabela 27. De maneira geral observou-se que usando temperaturas maiores os

resultados foram melhores tanto com tempos de residência menores como com tempos de residência maiores.

Tabela 27: Caracterização do biodiesel antes do processo de purificação e depois do processo de purificação com a resina SP112H com condicionamento de metanol.

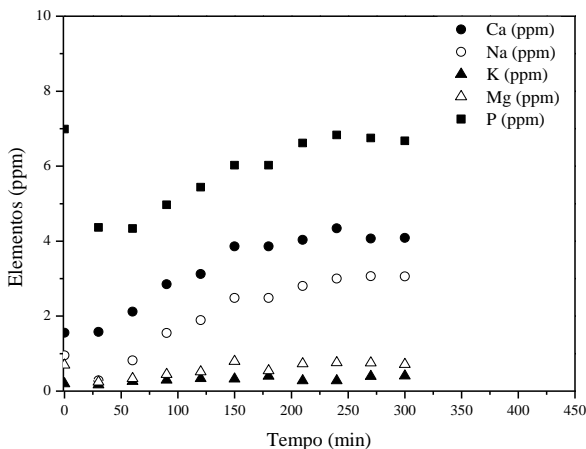
Condições experimentais	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	P (ppm)
Sem tratamento	0,952	0,195	1,358	0,698	6,985
30°C e $\tau = 30$ min	2,036	0,313	0,309	0,584	5,582
30°C e $\tau = 150$ min	2,182	0,010	0,196	0,010	0,713
40°C e $\tau = 90$ min	0,762	0,200	0,099	0,008	2,770
50°C e $\tau = 30$ min	0,607	0,007	0,282	0,111	0,734
50°C e $\tau = 150$ min	1,067	0,010	0,068	0,029	0,545

Fonte: Autora

Após passar pelo processo de purificação usando a resina SP112H foi analisada a concentração de metais no biodiesel ao longo do tempo em alguns experimentos realizados condicionando a resina com metanol. Os resultados estão apresentados nas figuras a seguir.

Pela Figura 37 usando temperatura de 30°C e tempo de residência de 30 min pode-se observar que a concentração de potássio e magnésio se manteve praticamente constante ao longo do tempo. O mesmo não aconteceu para as concentrações de sódio, cálcio e fosforo onde notou-se uma diminuição da concentração no início evoluindo gradativamente ao longo do tempo de reação.

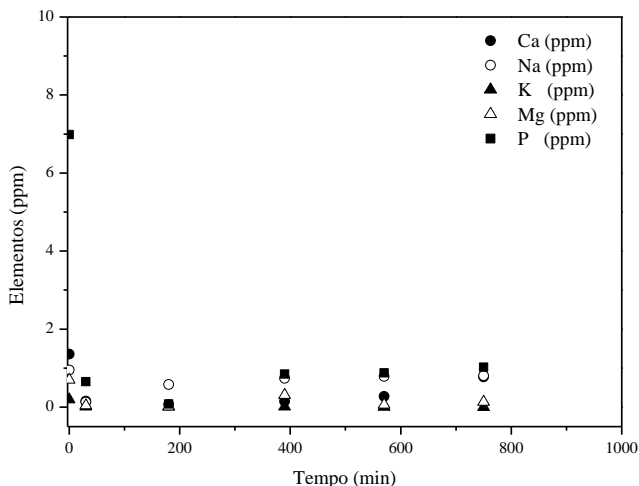
Figura 37: Caracterização da amostra de biodiesel depois do processo de purificação usando temperatura de 30°C e tempo de residência de 30 min e condicionamento da resina com metanol.



Fonte: Autora

Analisando a Figura 38 notou-se que as concentrações de todos os metais reduziram ao longo do tempo na condição com temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min. Partiu-se de 1,358 ppm de Ca; 0,952 ppm de Na; 0,195 de K; 0,698 de Mg e 6,985 de P obtendo-se 0,282 ppm; 0,607 ppm; 0,007 ppm; 0,111 ppm e 0,734 ppm respectivamente ao final do processo. Observou-se de maneira geral que com temperatura maior os resultados foram melhores.

Figura 38: Caracterização da amostra de biodiesel depois do processo de purificação usando temperatura de 50°C e tempo de residência de 30 min e condicionamento da resina com metanol.



Fonte: Autora

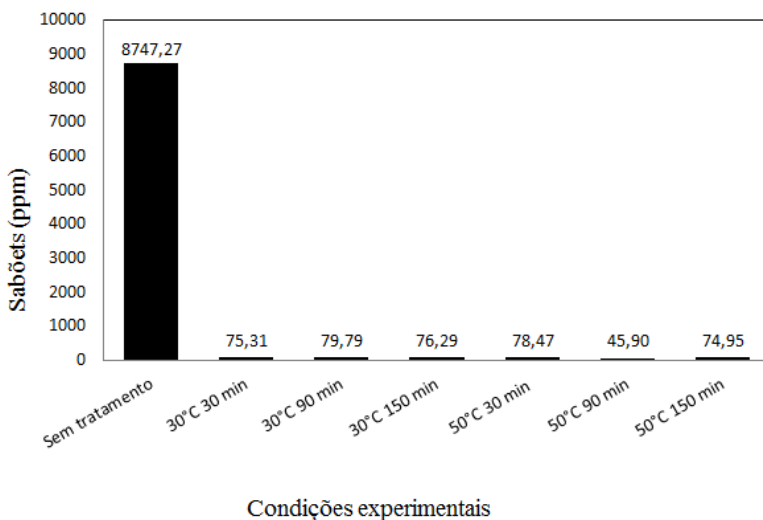
5.17 ENSAIOS REALIZADOS COM A RESINA SP112H PARA VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SABÕES.

Também foi analisada a concentração de sabões em todos os experimentos tanto com condicionamento quanto sem condicionamento. Usando a resina SP112H sem condicionamento inicial conforme mostra a Figura 39, partiu-se de 8747,27 ppm de sabões para o biodiesel não purificado, obtendo resultados em torno de 75 a 80 ppm para a maioria das condições testadas, com exceção da condição de temperatura de 50°C e tempo de residência de 90 min que ficou 45,90 ppm abaixo desses valores.

Usando a resina SP112H com condicionamento inicial, partiu-se de 8747,27 ppm de sabões para o biodiesel não purificado obtendo resultados que variaram até 83,09 ppm após a purificação nas condições testadas, podendo ser observados na Figura 41.

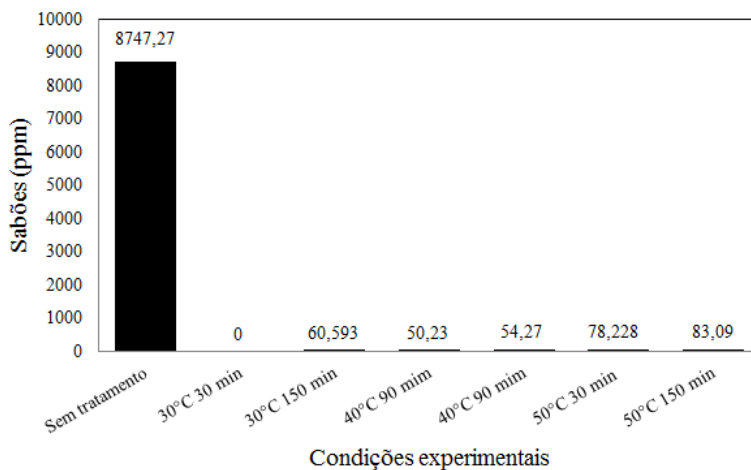
Pelas Figuras 39 e 40 podemos observar de maneira geral que para todas as condições testadas com e sem condicionamento da resina os resultados foram promissores havendo uma redução de sabões após o processo de purificação, o que demonstra uma boa eficiência da resina utilizada.

Figura 39: Teor de sabões para as amostras não purificada e purificadas com diferentes condições experimentais sem condicionamento inicial da resina SP112H.



Fonte: Autora

Figura 40: Teor de sabões para as amostras não purificada e purificadas com diferentes condições experimentais com condicionamento inicial da resina SP112H.



Fonte: Autora

Faccini e colaboradores (2011) realizaram um estudo com objetivo de investigar a utilização de matrizes inorgânicas (Magnesol® e sílica) e resinas Amberlite BD10 Dry® e Purolite PD 206® no processo de purificação de biodiesel. Compararam a quantidade de sabões fazendo uma comparação do biodiesel não purificado e após a purificação. Os autores partiram de 1670,05 ppm do biodiesel não purificado e obtiveram com 1% de Amberlite 152,03 ppm, 2% Amberlite 182,62 ppm, 1% purolite 212,87 ppm e 2% Purolite 243,33 ppm. As condições para purificação não foram muito semelhantes as usadas em nosso trabalho pois realizaram um processo em batelada com temperatura de 65°C durante 20 min. Também, os resultados obtidos foram maiores que os obtidos em nosso trabalho, mas da mesma forma foram resultados bons e bastante significativos nesse segmento.

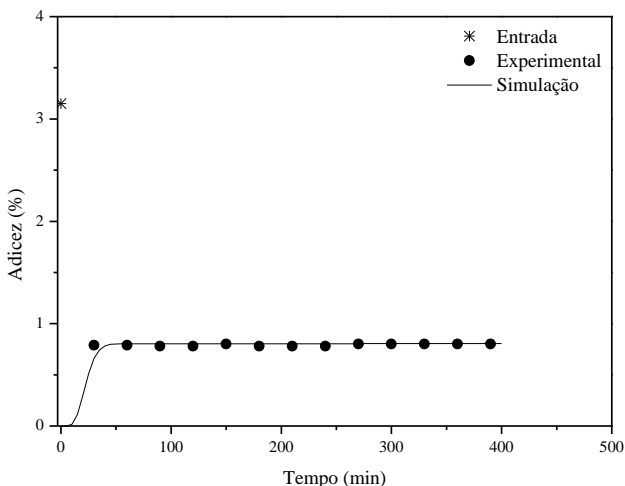
Embora a legislação não defina o limite de contaminação de sabão em biodiesel para uso comercial, este contaminante pode estar presente nas reações de transesterificação e pode causar danos nos motores, devido a isso quanto menor a quantidade de sabões presentes melhor à qualidade final e menos problemas irão causar.

5.18 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO

5.18.1 Resina SP112H com tempo de residência de 30 min e temperatura de 110°C

A Figura 41 apresenta a comparação dos pontos experimentais com a simulação realizada. Observa-se que os resultados foram semelhantes. Demonstrando que a simulação representou os resultados experimentais com êxito. A curva localizada no tempo de 20 até 40 min é devido às reações de hidrólise e a curva de equilíbrio, a partir de 40 min, é por causa da desativação da resina ou catalisador, ficando linear até o final do tempo estudado, devido à desativação atuar levemente, desativando apenas 3.56% de toda a resina na coluna.

Figura 41: Comparação dos pontos experimentais com a simulação



Fonte: Autora

A Tabela 28 apresenta os valores de concentração inicial, final experimental e final da simulação de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. Observa-se que em ambos os casos houve uma diminuição com relação ao valor inicial

Tabela 28: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol.

Concentração (% m/m)	Inicial	Final Experimental	Final Simulação
Monoacilglicerol	1.010	0,152	0,180
Diacilglicerol	2,330	0,722	0,800
Triacilglicerol	0.620	0,420	0,300

Fonte: Autora

Com base nos pontos experimentais, foram obtidas as taxas de reação para a esterificação e para as reações de hidrólise conforme tabela 29.

Tabela 29: Parâmetros assumidos na simulação

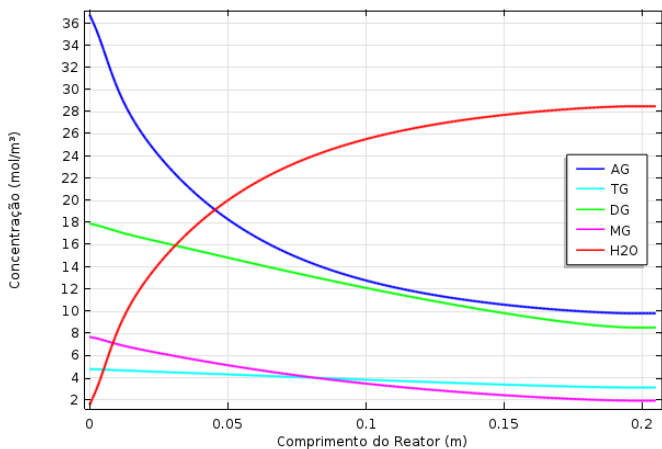
Parâmetros	
k_{1d} (m ³ /mol.s)	$2,7778 \times 10^{-6}$
k_{1i} (m ³ /mol.s)	$1,5432 \times 10^{-6}$
k_2 (m ³ /mol.s)	$2,2222 \times 10^{-5}$
k_3 (m ³ /mol.s)	$5,5556 \times 10^{-5}$
k_4 (m ³ /mol.s)	$3,3333 \times 10^{-4}$
A	1

Fonte: Autora

Onde: k_{1d} constante de velocidade direta (m³/mol.s); k_{1i} constante de velocidade inversa (m³/mol.s); k_2, k_3 e k_4 constantes de velocidade diretas e inversas, (m³/mol.s); A constante de desativação

A Figura 42 apresenta os perfis de concentração de ácido graxo (AG), triacilglicerol (TG), diacilglicerol (DG), monoacilglicerol (MG), e água (H₂O) ao longo da coluna, considerando o eixo central, no tempo de 300 min, para a reação utilizando a resina SP112H em uma temperatura de 110°C e tempo de residência de 30 min. Observou-se que o biodiesel apresenta 74,44% de redução de ácido graxo para o tempo de 300 min. Monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol também apresentaram redução ao longo da coluna. Já a concentração de água aumentou, pois ocorre a produção da mesma na reação de esterificação que é muito maior que o seu consumo nas reações de hidrólise.

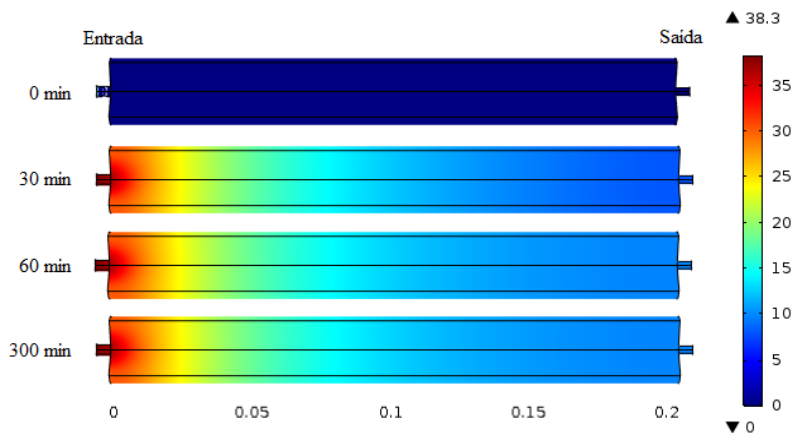
Figura 42: Perfis de concentração ao longo da coluna no tempo de 300 min



Fonte: Autora

A distribuição de concentração de ácido graxo na coluna pode ser observada na Figura 43, para os tempos de 0, 30, 60 e 300 min. No tempo inicial, vê-se que a coluna está sem ácido; notou-se também que de 30 min até 300 min há pouca variação na distribuição da concentração de ácido graxo desde a entrada até a saída.

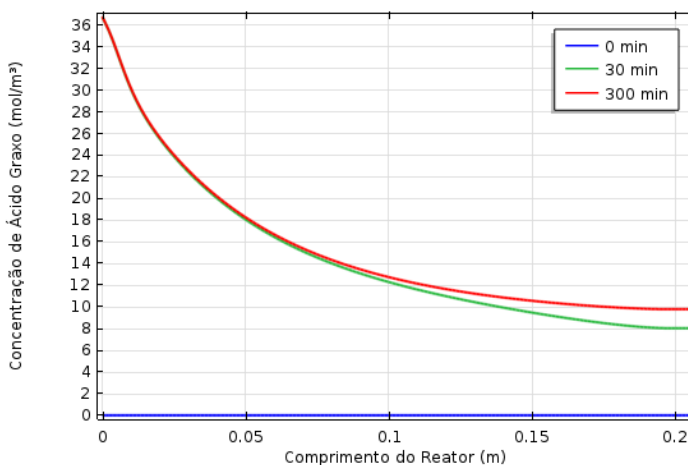
Figura 43: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo



Fonte: Autora

A Figura 44 apresenta a concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do comprimento da coluna sobre o eixo central. Nota-se que em 0 min não há ácido na coluna. Na primeira passagem pelo leito (30 min) a conversão é de 79,01%; na segunda passagem do leito (60 min) diminui para 74,49%; apresentando a partir daí pequena variação chegando ao final de dez passagens pelo leito (300 min) com conversão de 74,44%.

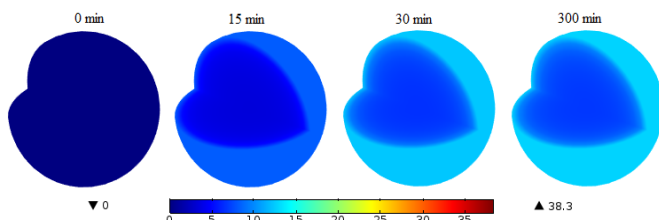
Figura 44: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do eixo central da coluna.



Fonte: Autora

A evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina, situada no centro da coluna ($r=0$, $z=0,1$ m), pode ser observada na Figura 45, para os tempos de 0 min, 15 min, 30 min e 300 min. Nessa posição, pode-se observar que a resina não chegou a saturar no tempo máximo de reação adotado.

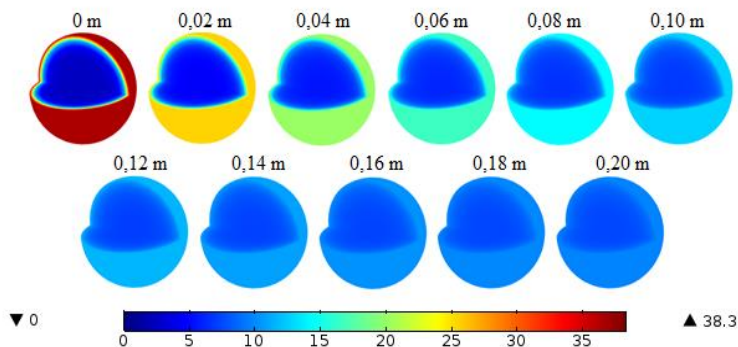
Figura 45: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina no centro da coluna.



Fonte: Autora

A Figura 46 apresenta a variação de concentração de ácido graxo na partícula de catalisador para o tempo de 300 min. A partícula foi analisada segundo sua posição sobre o eixo central e da altura da coluna em que ela se encontra, considerando o raio sempre no eixo central. Pode-se observar que a concentração de ácido nas partículas varia gradualmente ao longo da coluna (eixo central), com valores máximos na superfície e gradientes positivos em relação à coordenada radial com origem no centro da partícula. Porém em nenhuma das partículas de resinas ocorre a saturação, podendo as mesmas continuarem ainda a serem efetivas na remoção da acidez.

Figura 46: Variação da concentração de ácido graxo na resina ao longo da coluna sobre o eixo central.

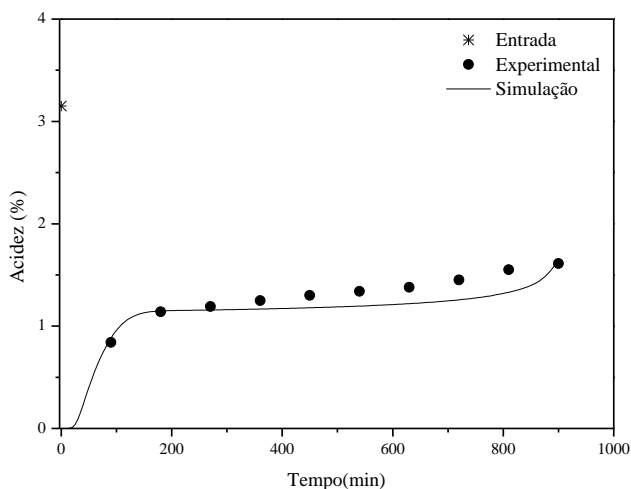


Fonte: Autora

5.18.2 Resina SP112H com tempo de residência de 90 min e temperatura de 110°C

A Figura 47 compara a simulação realizada com os pontos experimentais. Observa-se que a simulação está em razoável sintonia com os resultados experimentais. A primeira parte da curva até 100 min tem forte influência das reações de hidrólise, seguindo-se um longo período onde a acidez volta a aumentar gradativamente devido à desativação da resina ou catalisador, tendo no final de 900 min desativado 96.18% da resina.

Figura 47: Comparação entre simulação e os pontos experimentais.



Fonte: Autora

A Tabela 30 apresenta os valores de concentração inicial, final experimental e final da simulação de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. Observa-se que, tanto para a simulação quanto para o experimento, houve redução da acidez final com relação ao valor inicial.

Tabela 30: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol

Concentração (% m/m)	Inicial	Final Experimental	Final Simulação
Monoacilglicerol	1,010	0,167	0.230
Diacilglicerol	2,330	0,709	0.695
Triacilglicerol	0,620	0,158	0.230

Fonte: Autora

Com base nos resultados experimentais, foram obtidas as taxas de reação para a esterificação e para as reações de hidrólise e a constante de desativação, as quais estão apresentadas na Tabela 31. Comparando a constante de desativação para o tempo de residência de 90 min com a de 30 min, observa-se que a constante é muito maior devido que em 90 min possui maior tempo de contato do biodiesel com a resina do que em 30 min.

Tabela 31: Parâmetros assumidos na simulação

Parâmetros	
k_{1d} (m ³ /mol.s)	$2,7778 \times 10^{-6}$
k_{1i} (m ³ /mol.s)	$1,5432 \times 10^{-6}$
k_2 (m ³ /mol.s)	$2,2222 \times 10^{-5}$
k_3 (m ³ /mol.s)	$5,5556 \times 10^{-5}$
k_4 (m ³ /mol.s)	$3,3333 \times 10^{-4}$
A	47

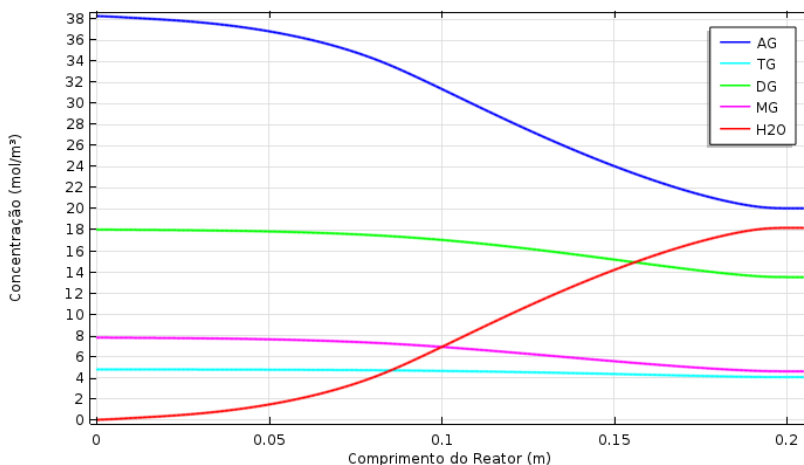
Fonte: Autora

Onde: k_{1d} constante de velocidade direta (m³/mol.s); k_{1i} constante de velocidade inversa (m³/mol.s); k_2, k_3 e k_4 constantes de velocidade diretas e inversas, (m³/mol.s); A constante de desativação

A Figura 48 apresenta os perfis de concentração de ácido graxo (AG), triacilglicerol (TG), diacilglicerol (DG), monoacilglicerol (MG), e água (H₂O) ao longo da coluna no tempo de 900 min, para a reação utilizando a resina SP112H em uma temperatura de 110°C e tempo de residência de 90 min. Observou-se que o ácido graxo apresenta aproximadamente 48% de redução no tempo de 900 min. Monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol também apresentaram

redução ao longo da coluna. A concentração de água aumentou na coluna, devido a sua produção na reação de esterificação que é muito maior que o seu consumo nas reações de hidrólise.

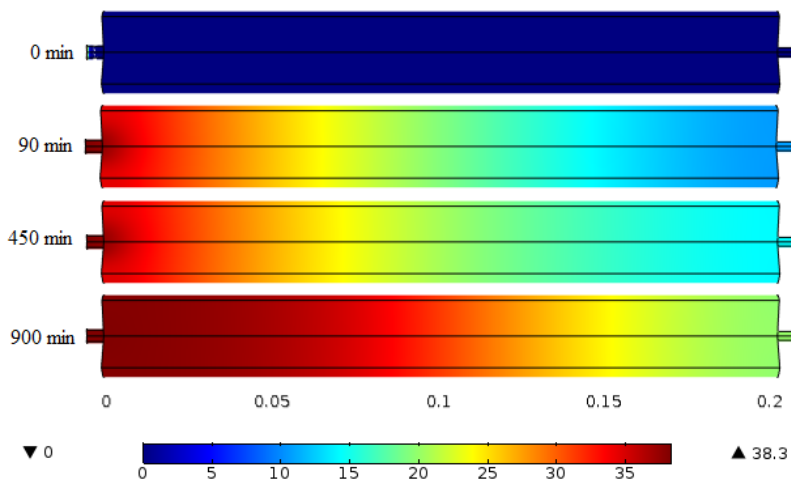
Figura 48: Perfis de concentração ao longo da coluna sobre o eixo central para o tempo de 900 min.



Fonte: Autora

A distribuição de concentração de ácido graxo na coluna pode ser visualizada na Figura 49, para os tempos de 0, 90, 180 e 900 min. No tempo inicial percebe-se que a coluna está sem ácido; em 90 min (passagem de um tempo de residência), o ácido que entra na coluna está reagindo em quase sua totalidade; em 180 min (2 tempos de residência), o início da coluna está começando a saturar; em 900 min (10 tempos de residência) a coluna não apresenta mais significativa variação da concentração de ácido nos primeiros 0,05 m de coluna.

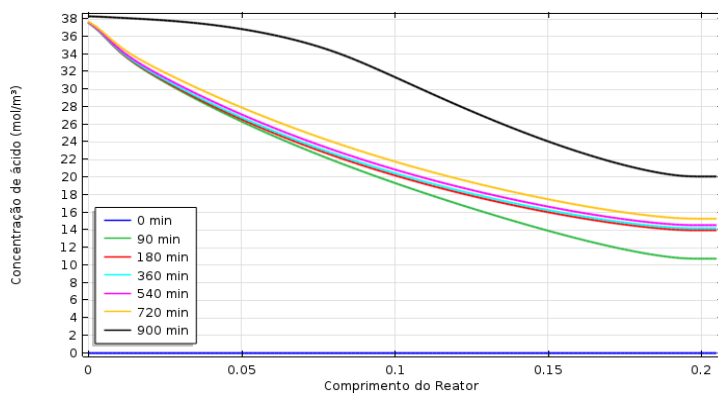
Figura 49: Distribuição da concentração de ácido ao longo da coluna para diferentes tempos



Fonte: Autora

A Figura 50 apresenta a concentração de ácido graxo para diferentes tempos e ao longo do eixo central da coluna. Inicialmente não há ácido na coluna. No primeiro tempo de residência (90 min) a conversão é de 71,85%; no segundo tempo (180 min) diminui para 63,38%; ao final do quarto tempo de residência a conversão foi de 62,76%; no oitavo a conversão foi de 60,05% e no décimo tempo de residência a conversão caiu para 53,00%.

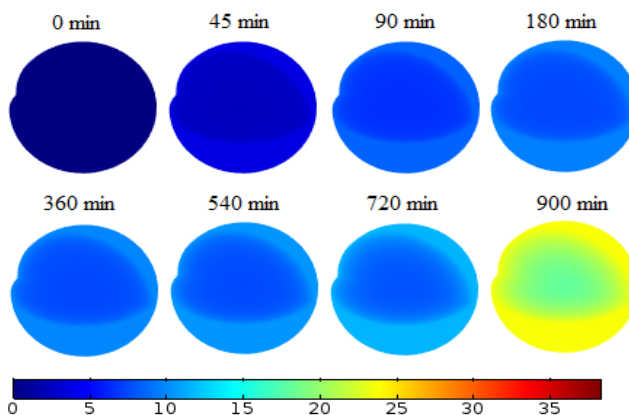
Figura 50: Perfil de concentração de ácido graxo ao longo do eixo central da coluna para diferentes tempos.



Fonte: Autora

A evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina, situada no centro da coluna ($r=0$, $z=0,1$ m), pode ser visualizada na Figura 51, para os tempos de 0 min, 45 min, 90 min, 180 min, 360 min, 540 min, 720 min e 900 min. Nessa posição, observa-se que a resina satura de fora para dentro e no final do tempo estudado ainda não apresenta completa saturação.

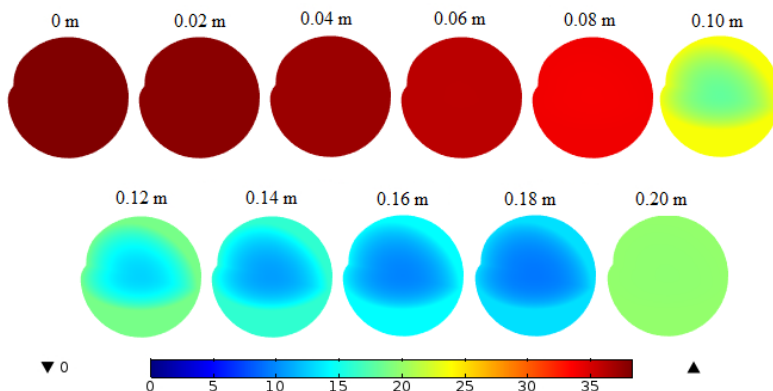
Figura 51: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina localizada no centro da coluna.



Fonte: Autora

A Figura 52 apresenta a distribuição de concentração de ácido graxo nas partículas de resina para o tempo de 900 min e diferentes posições ao longo da coluna sobre o seu eixo central. Pode-se observar que desde as partículas de resinas situadas no início da coluna até as localizadas em 0.06 m estão saturadas, portanto não ocorrem mais as reações de esterificação e hidrólise, até esse ponto e em 900 min, por causa da desativação das resinas. As resinas situadas após 0.06 m ainda estão aptas a ocorrer as reações, porém com uma eficiência baixa. Observa-se que a resina situada no final da coluna (0.20 m) está mais saturada de ácido do que as localizadas entre 0.12 m e 0.18 m, essa saturação é devido o raio da saída da coluna ser menor.

Figura 52: Variação de concentração de ácido graxo nas partículas de resina ao longo da coluna sobre o eixo central para 900 min.

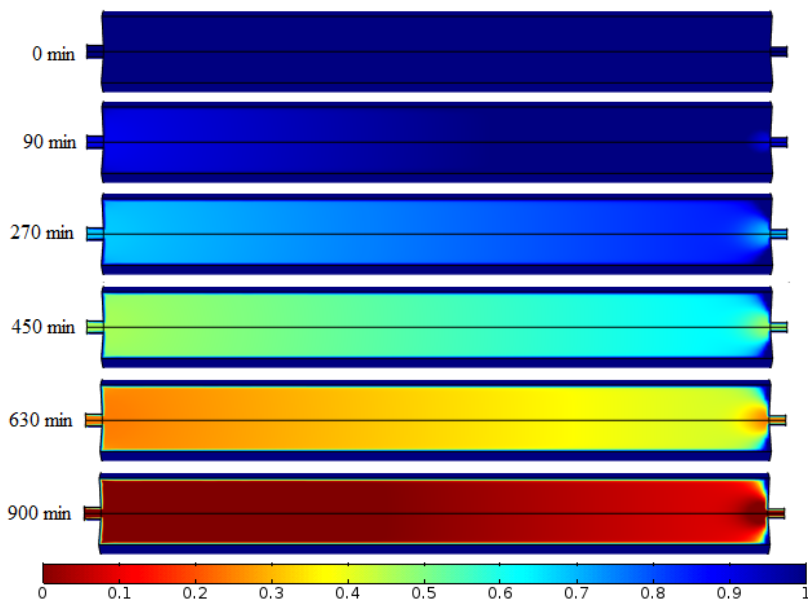


Fonte: Autora

A taxa de desativação da resina para a condição de 90 min ao longo da coluna e do tempo pode ser visualizada na Figura 53. Onde 1 corresponde a resina em sua absoluta eficiência, e 0 corresponde a resina completamente desativada. Observa-se que em 10 tempos de residência (900 min) a resina está 96.18% desativada. Avaliando a desativação que ocorre no final da coluna, observa-se que no centro ocorre uma maior desativação por ter uma velocidade maior devido a

saída da coluna, enquanto nas paredes, onde há uma velocidade menor, a desativação ocorre mais lentamente.

Figura 53: Desativação da resina na coluna para o tempo de residência de 90 min

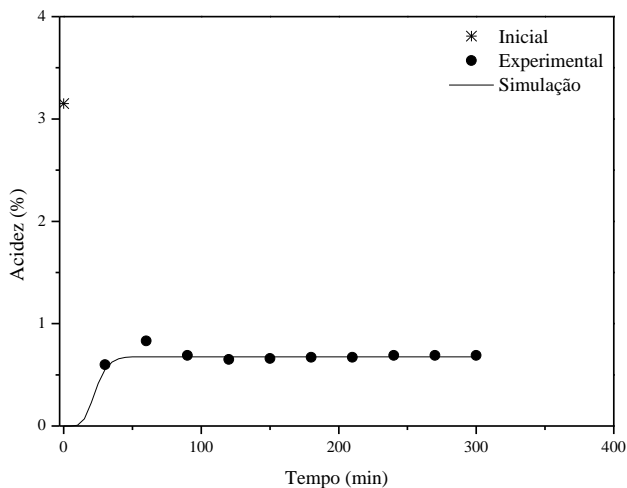


Fonte: Autora

5.18.3 Resina GF101 com tempo de residência de 30 min e temperatura de 110°C

A Figura 54 compara a simulação com os pontos experimentais, observando-se boa correspondência entre os valores. Da mesma forma que mencionado anteriormente, a curva simulada até o tempo de 40 min apresenta forte influência das reações de hidrólise, seguindo-se a partir daí um longo período de estabilidade onde o efeito de desativação ocorre levemente, desativando 2,5% de toda a resina na coluna, permanecendo a curva razoavelmente constante até o final do tempo estudado.

Figura 54: Comparação dos pontos experimentais com a simulação.



Fonte: Autora

A Tabela 32 apresenta os valores de concentração inicial, final experimental e final da simulação de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. Observa-se que em ambos os casos houve uma redução em relação ao valor inicial. De um modo geral, os resultados de simulação foram satisfatórios.

Tabela 32: Concentração inicial e final do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol

Concentração (% m/m)	Inicial	Final Experimental	Final Simulação
Monoacilglicerol	1,010	0,167	0,200
Diacilglicerol	2,330	0,650	0,680
Triacilglicerol	0,620	0,272	0,320

Fonte: Autora

Com base nos pontos experimentais, foram obtidas as taxas de reação para a esterificação e para as reações de hidrólise conforme tabela 33.

Tabela 33: Parâmetros assumidos na simulação

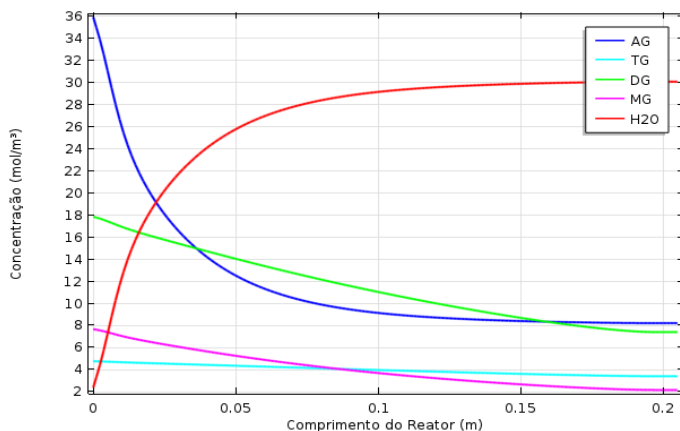
Parâmetros	
k_{1d} (m ³ /mol.s)	$9,7222 \times 10^{-6}$
k_{1i} (m ³ /mol.s)	$5,4011 \times 10^{-6}$
k_2 (m ³ /mol.s)	$1,5278 \times 10^{-5}$
k_3 (m ³ /mol.s)	$7,5000 \times 10^{-5}$
k_4 (m ³ /mol.s)	$3,3333 \times 10^{-4}$
A	1

Fonte: Autora

Onde: k_{1d} constante de velocidade direta (m³/mol.s); k_{1i} constante de velocidade inversa (m³/mol.s); k_2 , k_3 e k_4 constantes de velocidade diretas e inversas, (m³/mol.s); A constante de desativação

A Figura 55 apresenta os perfis de concentração de ácido graxo (AG), triacilglicerol (TG), diacilglicerol (DG), monoacilglicerol (MG), e água (H₂O) ao longo da coluna no tempo de 900 min, para a reação utilizando a resina GF101 em uma temperatura de 110°C e tempo de residência de 30 min. Observou-se que o ácido graxo apresenta aproximadamente 77,59% de redução de concentração no tempo de 300 min. Monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol também apresentaram redução ao longo da coluna. A concentração de água aumentou na coluna, pois ocorre a produção de água na reação de esterificação que é muito maior que o consumo de água nas reações de hidrólise.

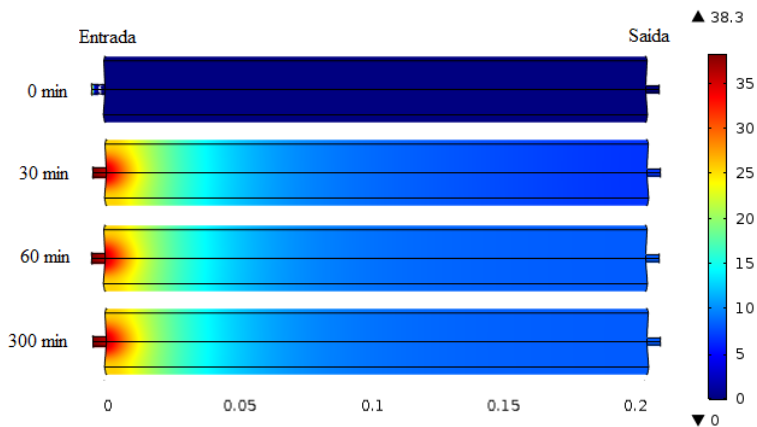
Figura 55: Perfis de concentração ao longo da coluna no tempo de 300 min



Fonte: Autora

A distribuição de concentração de ácido graxo na coluna é apresentada em cores na Figura 56, para os tempos de 0, 30, 60 e 300 min. No tempo inicial percebe-se que a coluna está isenta de ácido, nota-se também que há pouca variação de concentração de ácido graxo a partir de 30 min até 300 min.

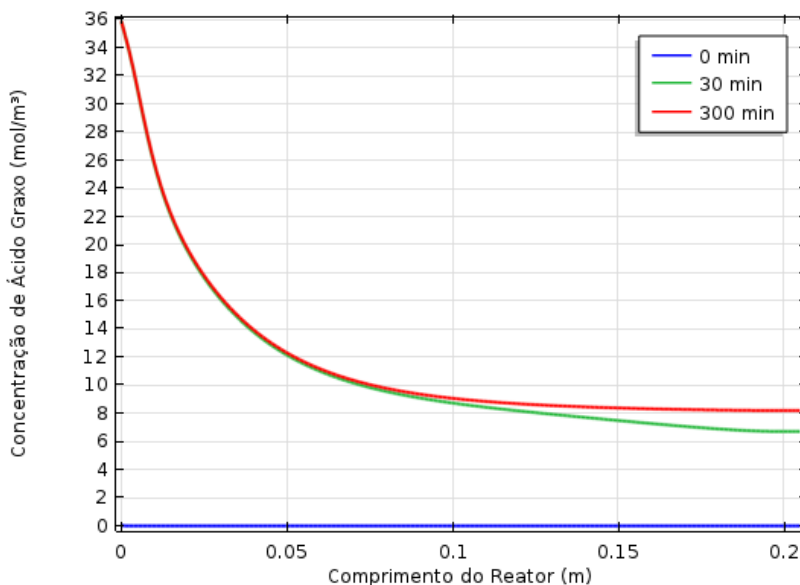
Figura 56: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo



Fonte: Autora

A Figura 57 apresenta os perfis de concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do eixo central da coluna. No tempo de 0 min a coluna tem concentração zero de ácido. No primeiro tempo de residência (30 min) a conversão é de 82,45%; no segundo tempo de residência (60 min) e no terceiro tempo de residência (90 min) diminui para 78,56%; no quarto tempo de residência (120 min) praticamente não houve mudança ficando em 78,58%; no oitavo tempo de residência (240 min) apresentou uma pequena redução de 78,57% e permanecendo igual no décimo tempo de residência (300 min). Essa conversão se refere ao biodiesel que está saindo naquele minuto específico e não a conversão de todo o biodiesel que saiu até aquele momento.

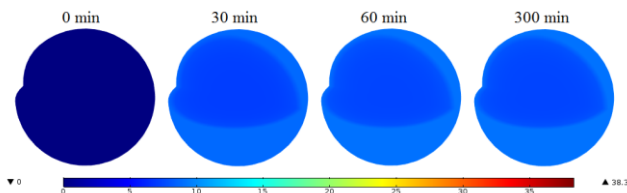
Figura 57: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do comprimento da coluna.



Fonte: Autora

A evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina, situada no centro da coluna ($r=0$, $z=0,1$ m), é apresentada em cores Figura 58, para os tempos de 0 min, 30 min, 60 min, e 300 min. Nessa posição, pode-se observar que a resina não chegou a saturar para o tempo total de operação.

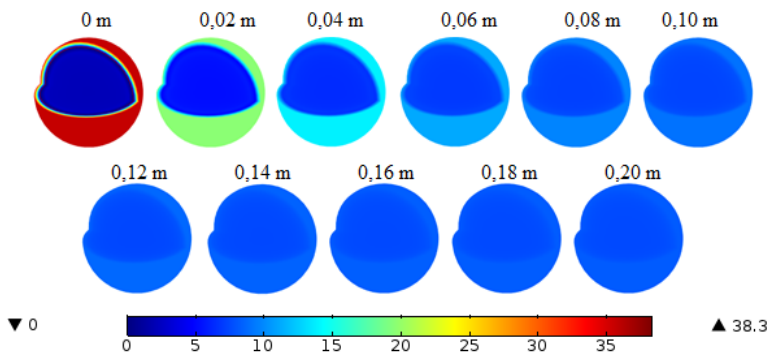
Figura 58: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina.



Fonte: Autora

Na Figura 59 as partículas de catalisador para o tempo de 300 min foram analisadas segundo suas posições na coluna ao longo do eixo central, desde a entrada até a saída. As maiores alterações de concentração ocorrem nas camadas mais superficiais das partículas, porém o centro da partícula é pouco ou nada afetado, concluindo-se que as resinas não se saturam no tempo de 300 min para essa condição operacional adotada.

Figura 59: Variação de concentração de ácido graxo na partícula de resina ao longo da coluna sobre o eixo axial.

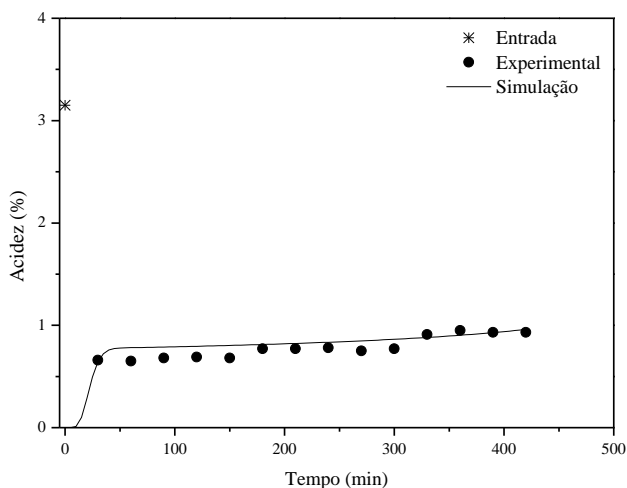


Fonte: Autora

5.18.4 Resina GF101 com tempo de residência de 30 min e temperatura de 100°C

A Figura 60 compara a simulação com os pontos experimentais. Observa-se razoável sintonia de comportamento e de valores entre os resultados, atestando a pertinência do modelo. A curva simulada até 40 min traz forte influência das reações de hidrólise, seguindo-se um longo período onde se pode notar a gradativa desativação da resina, tendo no final de 300 min desativado 48% da resina.

Figura 60: Comparação da simulação com os pontos experimentais.



Fonte: Autora

A Tabela 34 apresenta os valores de concentração inicial, final experimental e final da simulação de monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol. Observa-se que em ambos os casos houve uma redução com relação aos valores iniciais. Os resultados da simulação foram praticamente coincidentes com os resultados experimentais, comprovando a adequação do modelo.

Tabela 34: Concentrações iniciais e finais do monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol

Concentração (% m/m)	Inicial	Final Experimental	Final Simulação
Monoacilglicerol	1,010	0,167	0,180
Diacilglicerol	2,330	0,650	0,670
Triacilglicerol	0,620	0,272	0,280

Fonte: Autora

Com base nos pontos experimentais, foram obtidas as taxas de reação para a esterificação e para as reações de hidrólise conforme tabela 35.

Tabela 35: Parâmetros assumidos na simulação

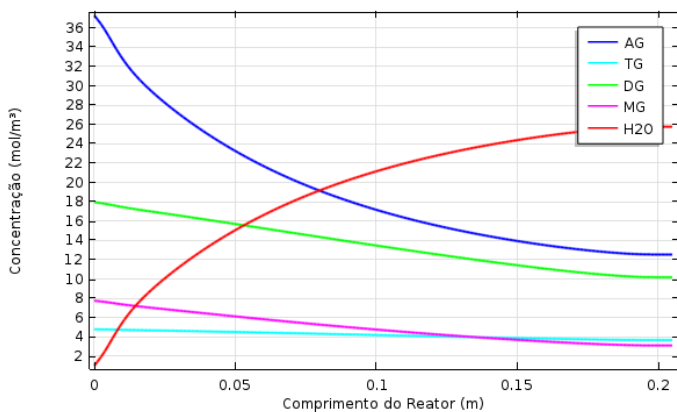
Parâmetros	
k_{1d} (m ³ /mol.s)	5,5556x 10 ⁻⁶
k_{1i} (m ³ /mol.s)	3,086 x 10 ⁻⁶
k_2 (m ³ /mol.s)	5.5556 x 10 ⁻⁵
k_3 (m ³ /mol.s)	1.8889 x 10 ⁻⁴
k_4 (m ³ /mol.s)	8.8889 x 10 ⁻⁴
A	19

Fonte: Autora

Onde: k_{1d} constante de velocidade direta (m³/mol.s); k_{1i} constante de velocidade inversa (m³/mol.s); k_2, k_3 e k_4 constantes de velocidade diretas e inversas, (m³/mol.s); A constante de desativação

A Figura 61 apresenta os perfis de concentração de ácido graxo (AG), triacilglicerol (TG), diacilglicerol (DG), monoacilglicerol (MG), e água (H₂O) ao longo da coluna no tempo de 900 min, para a reação utilizando a resina GF101 em uma temperatura de 110°C e tempo de residência de 30 min. Observou-se que o ácido graxo apresenta aproximadamente 77,59% de redução no tempo de 300 min. Monoacilglicerol, diacilglicerol, triacilglicerol também apresentaram redução ao longo da coluna. A concentração de água aumentou na coluna, pois ocorre a produção de água na reação de esterificação que é muito maior que o consumo de água nas reações de hidrólise.

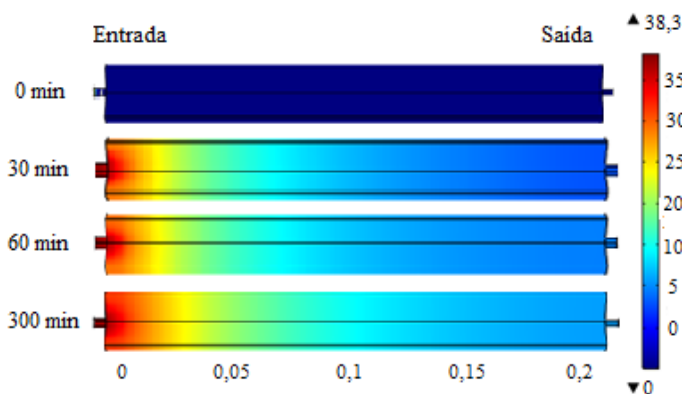
Figura 61: Perfis de concentração ao longo da coluna para o tempo de 300 min.



Fonte: Autora

A distribuição de concentração de ácido graxo na coluna é apresentada em cores na Figura 62, para os tempos de 0 min, 30 min, 60 min e 300 min. Inicialmente a coluna está isenta de ácido. Nota-se também que há pouca variação na concentração de ácido graxo a partir de 30 min até o tempo final de operação de 300 min.

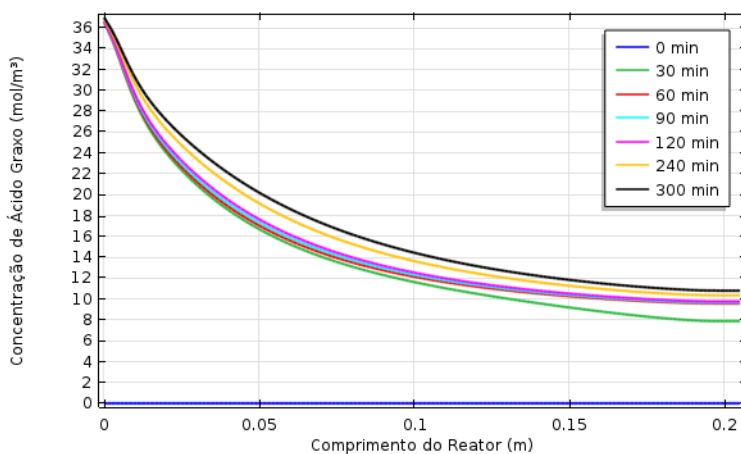
Figura 62:: Variação da concentração de ácido ao longo da coluna e do tempo



Fonte: Autora

A Figura 63 demonstra a concentração de ácido graxo ao longo do tempo e sobre o eixo central da coluna. Nota-se que em 0 min a coluna está sem ácido, no primeiro tempo de residência (30 min) a conversão é de 79,43%; no segundo tempo de residência (60 min) e no terceiro tempo de residência (90 min) diminui para 74,80%; no quarto tempo de residencia (120 min) praticamente não houve mudança ficando em 74,50%; no oitavo tempo de residencia (240 min) apresentou uma pequena redução para 73,00% e no décimo tempo de residencia (300 min) reduziu para 71,80% . Essa conversão se refere ao biodiesel que está saindo naquele minuto específico e não a conversão de todo o biodiesel que saiu até aquele momento.

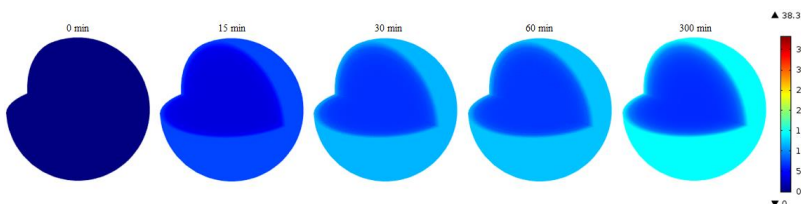
Figura 63: Concentração de ácido graxo ao longo do tempo e do eixo central da coluna.



Fonte: Autora

A evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina, situada no centro da coluna ($r=0$, $z=0,1$ m), é apresentada em cores na Figura 64, para os tempos de 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, e 300 min. Nessa posição, comprova-se que a resina não chegou a saturar para o tempo total de operação.

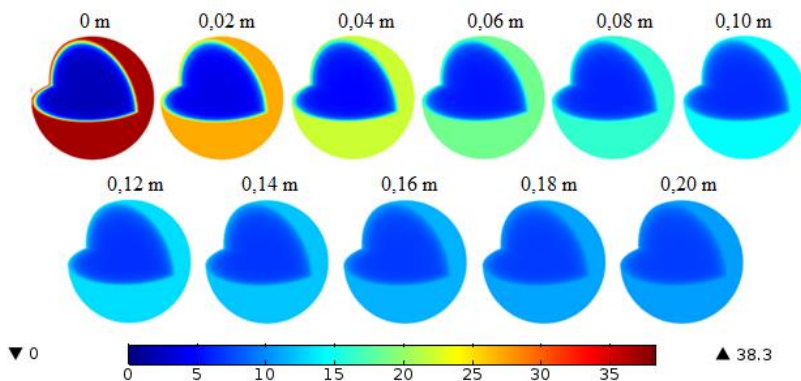
Figura 64: Evolução da distribuição de concentração de ácido graxo no interior da partícula de resina.



Fonte: Autora

Na Figura 65 as partículas de resina no tempo de 300 min foram analisadas segundo a posição de cada uma ao longo do eixo da coluna, desde a entrada até a saída. Pode-se observar que a concentração externa da partícula de resina varia conforme a posição na coluna, porém a concentração no centro da partícula fica praticamente inalterada. Pode-se assim afirmar que as resinas não se saturam para o tempo de 300 min para as condições de operação adotadas.

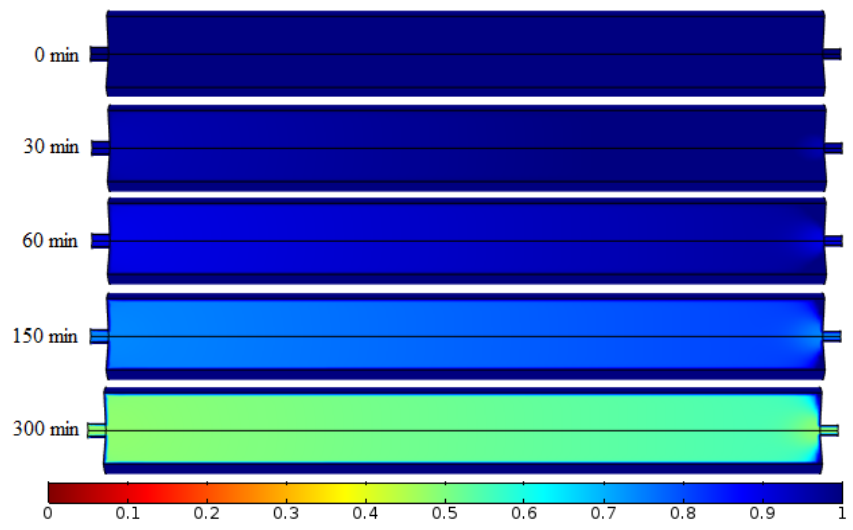
Figura 65: Variação de concentração de ácido graxo na partícula de resina ao longo da coluna sobre o eixo central para o tempo de 300 min.



Fonte: Autora

A taxa de desativação da resina para a condição de 100°C ao longo da coluna e do tempo pode ser visualizada na Figura 66. Observa-se que para as resinas localizadas nas laterais da saída da coluna ocorre uma desativação mais lenta do que no restante das resinas. No final de 300 min, a resina possui 52% de sua funcionalidade inicial.

Figura 66: Desativação da resina na coluna para a temperatura de 100°C.



Fonte: Autora

6 CONCLUSÕES

Como parte do que se propôs nos objetivos, a partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que:

- A lavagem alcalina proporcionou resultados satisfatórios que pode ser usado no processamento em larga escala. O melhor resultado obtido foi com temperatura mais branda resultando num teor de ácido graxo livre final 0,19% m/m e cerca de 96% de rendimento do produto.
- Em geral, a utilização das resinas demonstrou ser uma via promissora para reduzir a acidez, mas que exige um baixo conteúdo inicial de água para ser eficaz. O mesmo foi observado quando se utilizam resinas (SP112H e GF101) e enzimas onde, em ambos os casos, foi possível chegar a aproximadamente 0,8% m/m de ácidos graxos livres.
- A utilização de Magnesol R600 se mostrou ser eficiente para remover esses ácidos graxos livres do biodiesel, obtendo-se níveis inferiores ao limite estipulado pela legislação, ou seja, menor do que 0,25% m/m de AGL.
- Constatou-se que a combinação de técnicas com fluxo de processo otimizado pode ser vantajosa. Devido ao baixo custo dos materiais utilizados, sua recuperação, eliminação, o tempo de vida útil de resinas e enzimas e sua possível reutilização, juntamente com as questões energéticas que devem ser consideradas, essa abordagem para um possível processo de lavagem a seco do biodiesel torna-se atrativa.
- Na purificação do biodiesel para retirada de metais e sabões, concluiu-se que a metodologia empregada tanto com ou sem condicionamento inicial em metanol das resinas produziu mudanças na concentração de metais, mas os resultados não se mostraram muito promissores. Já para os sabões se obteve boa redução de seus teores ao final do processo de purificação.
- Por fim e relevante para o fechamento deste estudo, o modelo fenomenológico para simulação dos resultados experimentais se mostrou apto a reproduzir os resultados tanto para a acidez como para MAG, DAG e TAG.
- O modelo é capaz de realçar vários aspectos funcionais do sistema de padrões de fluxo em meios porosos constituídos por resinas, reações de esterificação e hidrólise, bem como a desativação das mesmas

reações e a adição, difusão interpartícula e intrapartícula e dispersão para o leito da espécie envolvidos.

- Portanto, acredita-se que essa abordagem permite um estudo mais aprofundado dos fenômenos envolvidos no processo de purificação e é uma ferramenta adequada para ajudar na otimização do funcionamento correspondente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Testar outras resinas e adsorventes para o processo de purificação do biodiesel, bem como diferentes configurações das unidades de processamento;
- ✓ Investigar outros processos alternativos para redução de acidez em cargas de biodiesel como, por exemplo, o emprego de membranas;
- ✓ Simulação do processo de purificação de biodiesel em sistema batelada para comparação com o sistema em fluxo contínuo;
- ✓ Testar a reutilização dos catalisadores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n. 45, de 25/08/2014 - DOU 26.08.2014.

AROUA, M.K.; ATADASHI, I.M.; AZIZ, ABDUL A. Biodiesel separation and Purification: A Review. **Renewable Energy**, v.36. 2011

ATADASHI IM, AROUA MK, AZIZ ARA, SULAIMAN NMN. Membrane biodiesel production and refining technology: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 5051–62, 2011.

ATADASHI IM, AROUA MK, AZIZ ARA, SULAIMAN NMN. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v.88, p. 4239–51, 2011.

BAGLEV, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H. e MCDONALD, J. F.; Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from an IDI diesel engine. **Environmental Science & Technology**, v.32, p. 1183-1191, 1998.

BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. **Biochemical Engineering fundamental**. New York: McGraw-Hill, 2a Ed, 1986.

BALAT, M. B. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management** , v.49, p.2727-2741, 2008.

BERRIOS M, SKELTON RL. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p.459–65, 2008.

BERTRAM, B.; ABRAMS, C.; COOKE, B.; American Patent US 2005/0081436-A1, 2005

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa . Viçosa, MG, 2008.

CASEY, J.; MACRAE, A. R. Biotechnology and the oleochemical industry. **Information**, v. 2, p. 203- 207,1992.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade) – Programa de Pós graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, RS/Brasil. 92 f., 2008.

CASTRO, H. F.; ANDERSON, W.A. Fine chemicals by biotransformation using lipase. **Química Nova**, v. 18, p. 544 –554, 1995.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação**. *Química Nova*, v.27, n.1, p.146-156, 2004.

CAVALLARI PI. **Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca**. Lorena (SP): Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo; 2012.

CHAVES, E. S.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; CURTIUS, A. J.; VANHAECKE, F. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution. **Spectrochimica Acta, Part B**, v.66, p.733–739, 2011.

CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v.96, p.71, 2010.

CHAVES, E.S.; SAINTPIERRE, T.D.; DOS SANTOS, E.J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V.L.A.F.; CURTIUS, A.J. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.19, p.856–861, 2008.

CLAUSS, J. Interesterificação de óleo de palma. **Revista Óleos & Grãos**, v.5, n.28, p.31-37, 1996.

COOKE, B. S., ABRAMS, S.; BERTRAM, B.; *US pat. 0509959P* 2003.

COSTA A E. **Purificação de Biodiesel com o Uso de Adsorventes Alternativos.** Florianópolis (SC): Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina; 2010.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, p.531, 2000.

DA LUZ JR., G. E.; GUIMARÃES NETO, J. M.; MOITA NETO, J. M.; Ação adsorvente da bauxita sobre óleo isolante novo. **Química Nova**, v.28, p.535; 2005.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used flying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**., v. 88, p.513, 2007.

FACCINI CS. **Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja.** Porto Alegre (RS): Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.

FACCINI, C. S.; DA CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, No. 3, p.558-563, 2011.

FARIA, M. M. **Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta.** Dissertação de Mestrado. Escola de Química – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro . Rio de Janeiro, 2004.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. **Groundwater.** Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1979.

FELIZARDO P., CORREIA M. J. N., RAPOSO I., MENDES J. F., BERKEMEIER R., BORDADO J. M., Production of biodiesel from waste frying oils, **Waste Management**, v.26, p.487-494, 2006.

FOLKES, D.J. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the use of liners. **Canadian Geotechnical Journal**, v.19, p. 320-344, 1982.

GIOIELLI, L. A.; PITOMBO, R. N. M.; VITOLO, M.; BARUFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N.; MORENO, P. C. Enzymatic hydrolysis of oil and fats- Riv. **Ital. Sostanze Grasse**, Milano, v. 72, p. 115-117, 1995.

GOMES, M.M.R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química - EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

GOMES, M. C. S., ARROYO, P. A. A., PEREIRA, N. C. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration, Federal University of Technology of Paraná-UTFPR, Paraná, Brazil. **Journal of Membrane Science** v.496, p. 242 – 249, 2015.

GRAFZIOLA, F., SOLIS, V. S., & CURI, R. Estrutura química e classificação dos ácidos graxos. In: **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**, p. 7-23, 2002.

GRAMPONE, M. A. Propriedades dos óleos vegetais modificados por hidrogenação, interesterificação e fracionamento. **Revista Óleos & Grãos**, v.5, p. 5-9, 1993.

HAAS, M.J., MC ALOON e SCOTT, K. Production of Fatty acid esters by direct alkaline transesterification: process optimization for improved economics. Abstracts of the 95 th Annual meeting & Exp, **American Oil**. 2004

HAMMOND, E. G.; GLATZ, B. A. EM. Food Biotechnology; Kling, R. D.; Cheetham, P. S. J., eds.; **Elsevier Publishers Limited**, v. 2, p. 173-217, 1988.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K.B.; TUTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. **Energy Andamp Fuels**, v.10, n.4, p. 890-895, 1996.

KESTIN, J. Viscosity of Liquid Water in the Range - 8°C to 150°C. **Journal of Physical Chemistr.**, Rhode Island, v. 7, n. 3, p.941-948, 1978.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher Editora, 2006.

KUCED, K.; APARECIDA, M.; OLIVEIRA, C.; WILHELM, M.H.; RAMOS, L.; Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of American Oil Chemists Society**, 84: 385-392. 2007.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 123 f. 2004.

LEERUANG U, PENGPRECHA S. Purification of biodiesel by adsorption with activated low silica bentonite. **In: Proceedings of the international conference on chemical processes and environmental issues (ICCEEI'2012)**; 2012. Singapore.

LIMA NETO, A.F., SANTOS, L.S.S., MOURA, C.V.R. **Biodiesel de mamona obtido por via etilica**, 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em: 04 nov. 2015.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS, JR; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (Orbignya Sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.

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

LOPES, T.J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas. Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 121 f, 2002.

LOPES, T.J. **Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 146 f, 2006.

LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; DE CASTRO, E. V. R. J. Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.24, p.1262, 2009.

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

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 84, n. 2, p. 189-195, 2007.

MANIQUE M.C. **Caracterização e Utilização da Cinza de Casca de Arroz como Adsorvente na Purificação de Biodiesel de Óleo de Fritura.** Porto Alegre (RS): Dissertação mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.

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

MATH, M.C.; KUMAR, S.P.; CHETTY, S.V.; Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review. **Energy for Sustainable Development**, v.14, p.339-345, 2010.

MAZZIERI, V. A.; GRAU, J. M.; YORI, J. C.; VERA, C. R.; PIECK, C. L. Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysis. **Applied Catalysis A**, v.354, p.161–168, 2009.

MEHER, L. C.; VIDYA, S. D. e NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248–268, 2006.

METHANEX. Technical Information & Safe Handling Guide for Methanol. **Vancouver**, v. 3, p.1-34, 2006.

MINER, C. S.; DALTON, N. N. **Glycerol: Chemical Properties and Derivatives of Glycerine**. Reinhold Publishing Corporation, 1953.

MITTELBACH, M. & P. TRITTHART: Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 65, n° 7, p. 1185- 1187, 1988.

MOQUIN, P.H.L.; TEMELLI, F. Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media. **J.Supercrit. Fluids**. V.45, p.94–101, 2008.

MORETTO, E., & FETT, R. **Tecnologia de óleos de gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, Varela, v.150, 1998.

NEVES, A. A. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto**. Dissertação de Mestrado - Universidade do Porto . Porto, 2008.

NOUREDDINI, H. et al. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **Chemical And Biomolecular Engineering Research And Publications**, Nebraska, v. 69, n. 12, p.1184-1186, 1992a.

NOUREDDINI, Hossein et al. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **Chemical And Biomolecular Engineering Research And Publications**, Nebraska, v. 69, n. 12, p.1189-1191, 1992b.

OLIVEIRA, A.P. DE; VILLA, R.D.; ANTUNES, K.C.P.; MAGALHÃES, A.; SILVA, E.C. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation, **Fuel**, v.88, p. 764–766, 2009.

OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; DALLA ROSA, C.; BENDER, J.P.; LIPKE, N.; MENONCIM, S.; AMROGINSKI, C.; , J.V.

Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium. **Applied biochemistry and biotechnology**, p. 771–780, 2004.

PASSOS, João Paulo Rocha dos. **Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido oléico/Beta Caroteno**. Dissertação (Mestrado) -, Universidade Federal do Pará, Belém, 119 f, 2007.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227-233, 2013.

PAULA AJA, KRÜGEL M, MIRANDA JP, ROSSI LFS. COSTA NETO. PR Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel. **Química Nova**, v.34. p.91–95, 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8 ed. McGraw-Hill. p. 2559, 2008.

PREDOJEVIC. ZLATICA. J. The production of biodiesel from waste Frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**. v. 87, p. 3522-3528, 2008.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T. e WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, DF, v. 31, p. 28-37, 2003.

RAMOS, L.P. Qualidade da matéria prima para produção de biodiesel (Raw material quality for biodiesel production) – Part 2, <http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm> accessed at 25/09/2015.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K.; An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v.99, p.3975–3981, 2008.

ROSSI, L.; COSTA NETO, P. **Estudo da utilização do biodiesel de óleo de fritura usado, em motores de combustão interna, [199-]**. Disponível em: <http://www.facabiodiesel.com.br>. Acesso em: 14 jul. 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI M.; SERVIDA A.; STORTI G.; CARRA S. . Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their Interpretation. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Developmen**, v. 21, p. 446-451, 1982.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. 1, p. 408, 1989.

SCRIBAN E. **Biotecnologia**. Editora Malone: São Paulo. p.498, 1985.

SERQUEIRA, D.S. **Avaliação da estabilidade oxidativa de misturas binárias de biodieseis metílicos obtidos a partir de óleos de soja, algodão, canola, girassol, milho e residual**. Uberlândia (MG). Dissertação mestrado – Universidade Federal de Uberlândia. 83f., 2014.

SHACKELFORD, C.D. **Geotechnical practice for waste disposal**. Capítulo 3. Chapman & Hall, Londres, p. 33-65, 1993.

SHAHID, E.M.; JAMAL,Y.; Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 4732- 4745, 2011.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T.; Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 416 – 421, 2007.

SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.9, p.199-210, 1998.

SILVA GM, QUADRI MB, COSTA AE, DIAS R. Avaliação da Remoção do Glicerol Livre do Biodiesel por Adsorção. **In: Proceedings of the VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.** Uberlândia, Brazil; 2009.

SILVA, C. C. **Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador.** Dissertação de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SNAPE, J. B.; NAKAJIMA M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal Food Engineering**, v.30, p. 1-4, 1996.

SOLOMONS, G., & FRYHLE, C. **Química Orgânica.** Rio de Janeiro: LTC, 7ª Edição, 2001.

TAT, M.E.; VAN GERPER, J.H.; The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.76, n. 12, 1999.

TATE, R.E.; WATTS, K.C.; ALLEN, C.A.W.; WILKIE, K.I.; The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300°C, **Fuel**, v.85, p. 1004-1009, 2006.

TEIXEIRA, G.A.A., Queiroz, N., Souza, A. L., Garcia, I. M., Maia, A. S. & Souza, A. G. 2010. Avaliação dos Parâmetros de Qualidade para o Biodiesel Metílico Obtido de Misturas de Óleos Vegetais e Gordura Animal durante Armazenamento. **In: 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Belo Horizonte. Anais. v. 3, p. 1287-1288, 2010.

TURATTI, J. M., GOMES, R., & ATHIÉ, I. **Lipídeos: aspectos fundamentais e novas tendências.** Campinas : ITAL, 78, 2002.

TURKAY, S.; YUCEL, S.; TOLAY, M.; ERDAQ, S.; American patent US 2006/0269464-A1, 2006.

ULLMANN, F. et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, completely rev. 5ª ed . p. 477-489, 1988.

WANG, X; LIU, X; ZHAO, CM; DING, Y; XU, P. Biodiesel production in packed- bed reactors using lipase-nanoparticle biocomposite. **Bioresour Technol**, v. 102, p. 6352-6355, 2011.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z., Preparation of biodiesel from waste cooking oil via twostep catalyzed process. **Energy Conversion & Management**, v.48, p.184-188, 2007.

WEBER, JR., W. J., SMITH, E.H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science & Technology**, v. 21, p. 1050-1096, 1987.

WELTY, J. R., **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5. ed. Oregon: Wiley, 2008.

WOODS G. D.; FRYER F. I. Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.389, p.753, 2007.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação (mestrado). Universidade Regional de Blumenau: Blumenau, 2004.

YORI, J.C.; D'IPPOLITO, S.A.; PIECK, C.L.; VERA, C.R.; Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds. **Energy & Fuels**, v.21, p.347-353, 2007.

ZAGONEL, G. F. e RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.17, p.717, 2001.

ZHOU, W.; BOOCOCK, D.B.G., Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. **Journal of American oil chemist society**, v.83(12), p.1047-1052, 2006.