



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

**PURIFICAÇÃO E PERFORMANCE DA REUTILIZAÇÃO DO
MAGNESOL USADO NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL COMO
PROPOSTA DE DIMINUIÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO**

Bruna Naidon Coelho

Química Industrial

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Julho de 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

**PURIFICAÇÃO E PERFORMANCE DA REUTILIZAÇÃO DO
MAGNESOL USADO NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL COMO
PROPOSTA DE DIMINUIÇÃO DOS CUSTOS DO PROCESSO**

Bruna Naidon Coelho

Química Industrial

ORIENTADOR: Prof. Dr. **Rogério Vescia Lourega**

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. **Marcus Seferin**

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Julho de 2016**

*A Química não é apenas uma
ciência a ser estudada, é uma
paixão a ser vivida.
(Bruna Naidon Coelho)*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que sempre colocaram minhas necessidades acima de tudo me apoiando e incentivando para que tudo que sonhei pudesse ser realizado.

E a todos aqueles que confiaram em minha capacidade e caminharam comigo, mesmo quando o caminho insistia em cada dia ficar um pouco mais complicado.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Rogerio Vescia Lourega e Marcus Seferin, por todo o esforço, dedicação, apoio, orientação e carinho dedicado a mim.

Aos bolsistas Bettina Nogueira, Pedro da Rocha e Victoria Cardoso, que se dedicaram e contribuíram na confecção deste trabalho, oferecendo sempre apoio e amizade.

A minha família por sempre acreditarem e apostarem no meu potencial, nunca me deixando ficar abalada quando algo não estava conforme o planejado.

Ao Fernando Lagni, por estar sempre comigo, me dando apoio moral e intelectual sempre que foi necessário.

Ao amigo Flavio Orlandin, criador da ideia de recuperação do Magnesol.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	04
AGRADECIMENTOS	05
SUMÁRIO	06
Lista de Figuras	08
Lista de Tabelas	09
Lista de Símbolos	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Biodiesel no Brasil	19
3.1.1 Controle de qualidade e especificações	20
3.2 Impactos Ambientais e Econômicos	18
3.2.1 Óleo de fritura	23
3.3 Transesterificação Alcalina	24
3.4 Purificação do Biodiesel	25
3.4.1 Via úmida	27
3.4.2 Via seca – adsorvente Magnesol	29
3.4.3 Outros purificadores de biodiesel	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Produção de Biodiesel	35
4.2 Verificação dos Parâmetros do Biodiesel	36
4.3 Purificação do Biodiesel	37
4.4 Recuperação e Purificação do Silicato de Magnésio	38

4.4.1 Testes I	36
4.4.2 Testes II	39
4.4.3 Testes III	40
4.4.4 Testes IV	40
4.5 Comparação entre o Magnesol Virgem, Contaminado e Recuperado	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
8. ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Dados do consumo brasileiro de Gasolina, Diesel, GLP, QAV e Etanol desde 2000 até 2013 [1].....	15
Figura 3.1 Reação de transesterificação do óleo, sendo R1, R2, R3 e R4, cadeias carbônicas que contêm n carbonos.....	24
Figura 3.2 Fluxograma da purificação via úmida do biodiesel [29].....	27
Figura 3.3 Fluxograma de purificação via seca do biodiesel [29].....	29
Figura 3.4 Imagens do Magnesol obtidas pelo MEV [35].....	31
Figura 3.5 Comparação entre purificações com adsorventes, água, glicerol e resina de extração [36].....	32
Figura 4.1 Usina de biodiesel em escala de bancada.....	35
Figura 4.2 Fluxograma do processo de recuperação do Magnesol.....	39
Figura 4.3 Processo de recuperação do Magnesol.....	40
Figura 4.4 Análises realizadas para a verificação da eficiência da purificação do Magnesol.....	43
Figura 8.1 Gráfico da influência de 1% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura e com óleo virgem no parâmetro de índice de sabão.....	66
Figura 8.2 Gráfico da influência de 1,5% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura e biodiesel com óleo de soja no parâmetro de índice de sabão	67
Figura 8.3 Gráfico da influência de 1% de Magnesol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura e biodiesel a partir do óleo de soja no parâmetro de índice de acidez.....	67
Figura 8.4 Gráfico da influência de 1,5% de Magnesol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura e biodiesel a partir do óleo de soja no parâmetro de índice de acidez.....	68

Figura 8.5 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos a 50°C pela análise termogravimétrica	68
Figura 8.6 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel a partir do óleo virgem em diferentes tempos a 50°C pela análise termogravimétrica	69
Figura 8.7 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura em diferentes tempos a temperatura ambiente pela análise termogravimétrica.....	69
Figura 8.8 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura em diferentes tempos a temperatura ambiente pela análise termogravimétrica.....	70
Figura 8.9 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnesol no biodiesel de óleo virgem em diferentes tempos e com temperatura ambiente.....	71
Figura 8.10 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnesol no biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos e a temperatura ambiente.....	72
Figura 8.11 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnesol no biodiesel a partir do óleo virgem em diferentes tempos e a temperatura de 50°C.....	73
Figura 8.12 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnesol no biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos e a temperatura de 50°C.....	74
Figura 8.13 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnesol no DOP em diferentes tempos e a temperatura ambiente.....	75
Figura 8.14 A) Residual da recuperação do Magnesol proveniente do biodiesel de óleo de fritura, B) Residual da recuperação do Magnesol proveniente do biodiesel de óleo virgem e C) Resíduo após extração do solvente utilizado na recuperação do Magnesol.....	76
Figura 8.15 A) Sabão produzido a partir do extraído da recuperação do Magnesol proveniente da purificação do biodiesel de óleo de fritura e B) Sabão produzido a partir do resíduo extraído no processo de purificação do Magnesol usado da purificação do biodiesel de óleo virgem.....	76

Figura 8.16 Cromatograma dos biodieseis e seus respectivos picos..... 77

Figura 8.17 Média das conversões dos Metil Ésteres..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Especificação do biodiesel [15].....	20
Tabela 3.2 Efeitos que as impurezas do biodiesel podem causar no motor [28].....	26
Tabela 3.3 Comparação entre diferentes purificações de adsorventes e lavagem ácida [10].....	34
Tabela 4.1 Tabela resumida das condições de recuperações do Magnesol.....	41

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Agência Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists's Society</i> (Sociedade Americana de Óleo-Química)
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono (Gás carbônico)
EN	<i>European Norm</i> (Norma Européia)
FFA	<i>Free Fatty Acids</i> (Ácidos Graxos Livres)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier)
GLP	Gás liquefeito de Petróleo
ICP/OES	<i>Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
KOH	Hidróxido de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira
nm	Nanômetros
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
PVC	Policloreto de Vinila
QAV	Querosene de Aviação
SO _x	Óxidos de Enxofre
TGA	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
Zn	Zinco

RESUMO

COELHO, BRUNA. Purificação e Performance da Reutilização do Magnesol Usado no Processo de Purificação do Biodiesel Como Proposta de Diminuição dos Custos do Processo. Faculdade de Química. Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais. 2016. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Novas procuras por tecnologias que permitam obter-se combustíveis com a mesma eficiência dos combustíveis fósseis, porém, com matéria prima renovável estão cada vez mais em pauta no cenário mundial. O biodiesel, proveniente de óleos vegetais ou animais, encaixa-se perfeitamente neste contexto, sobretudo, o biodiesel proveniente de óleo de fritura que ainda traz à tona a resolução de um grande problema ambiental: o despejo incorreto de óleos que são prejudiciais ao meio ambiente. Porém, em sua transesterificação, são encontrados alguns subprodutos indesejáveis e que podem acarretar problemas no motor do automóvel, sendo necessária a purificação deste biocombustível. A purificação pode ser realizada por duas vias: úmida e seca, sendo a úmida mais comumente utilizada na indústria. Neste tipo de purificação é utilizado água para a lavagem do biodiesel e, após a purificação, esta água contaminada também acarreta em outro problema ambiental: um efluente altamente poluído. A purificação via seca faz a utilização de um adsorvente que gera menos efluentes e, após sua utilização, costuma ser descartado em aterros sanitários pelos seus usuários. Neste trabalho foi estudado a recuperação de um adsorvente que vem sendo muito utilizado, o Magnesol, bem como, sua reutilização, para fins de redução de custos no processo de purificação do biodiesel. Após a criação da metodologia de recuperação do Magnesol, alguns solventes foram testados e, com a análise elementar de carbono, foi verificado qual solvente apresentou melhor performance na recuperação do adsorvente, sendo THF o destaque deste trabalho. As análises de FTIR, TGA e MEV mostraram que a recuperação do adsorvente foi eficiente, já a análise de cromatografia gasosa mostrou que o desempenho da purificação do biodiesel com Magnesol recuperado deverá ser mais trabalhada para que o mesmo possa ser mais eficiente tal qual quando utilizado ainda virgem.

Palavras-Chaves: Magnesol, recuperação, biodiesel.

ABSTRACT

COELHO, BRUNA. Purification and Performance of the Reuse of Magnesol used in the Biodiesel Purification Process as a Proposed Decrease in the Costs of the Process. Chemistry College. Institute of Petroleum and Natural Resources. 2016. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

New searches for technologies that allow to obtain fuels with the same efficiency of fossil fuels, however, with renewable raw material are increasingly on the agenda in the current world scenario. Biodiesel, derived from vegetable or animal oils, fits perfectly in this context, above all, biodiesel from frying oil that still brings to the surface the resolution of a major environmental problem: the incorrect disposal of oils that are harmful to the environment. However, in its transesterification, some undesirable by-products are found that can to cause problems in the automobile engine. For result this problem requires the purification of this biofuel. Purification can be obtented by two routes: wet and dry, the wet being most commonly used in industry. In this type of purification where the water is used for the washing of biodiesel, after purification, this contaminated water also entails another environmental problem: a highly polluted effluent. On the other hand, the dry purification makes use of an adsorbent that generates less effluent and, after use, is usually grounded by its users. In this work studed the recovery of an adsorbent that has been widely used, the Magnesol, and him reuse has been studied for cost reduction purposes in the biodiesel purification process. After the creation of the methodology of recuperation of Magnesol, some solvents were tested and, with the elemental analysis of Carbon, it was verified which solvent presented better performance in the adsorbent recovery, being THF the highlight of this work. The analysis of FTIR, TGA and MEV showed that the adsorbent recovery was efficient, and the chromatography analysis showed that the performance of biodiesel purification with recovered Magnesol should be more worked so that it can be more efficient as it is when used virgin.

Key-words: Magnesium silicate, recuperation, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das principais fontes energéticas do mundo e através de seu processamento obtém-se vários produtos, entre eles, o óleo diesel, nome dado em homenagem a Rudolph Diesel, que criou um motor onde a ignição é provocada pela compressão, que faz elevar a temperatura do ar na câmara de combustão de tal modo que esta atinja o ponto de auto-inflamação do combustível [1]. Este combustível é o mais comercializado entre todos os combustíveis no mercado brasileiro, segundo a ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, como mostra a Figura 1, onde pode-se observar não somente o crescimento do diesel, como também a disparidade dele perante os demais combustíveis fósseis.

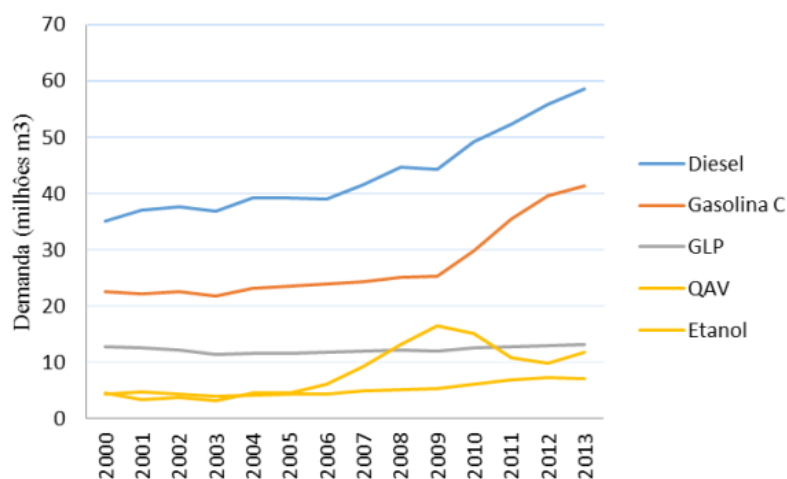


Figura 1.1 Dados do consumo brasileiro de Gasolina, Diesel, GLP, QAV e Etanol desde 2000 até 2013 [2].

Como dito anteriormente, diferentemente dos outros combustíveis, o diesel é utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, empregado nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões

[3]. Apesar de sua grande relevância econômica, o óleo diesel é um combustível de origem fóssil e gera enormes danos ao meio ambiente, devido à emissão de materiais particulados e gases tóxicos emitidos na sua utilização, tais como: CO, CO₂, SO_x, NO_x, hidrocarbonetos aromáticos (HA) e outros. Com isso, estudos alternativos começaram a ser mais procurados com o intuito de minimizar o impacto ao meio ambiente. Entre uma das alternativas possíveis para diminuir a utilização deste combustível fóssil é o uso de óleos de origem vegetal (virgem ou de cocção), ou ainda óleo de origem animal, onde suas moléculas de triacilglicerídeos são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das ligações duplas. Porém, devido a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, este óleo acarretara problemas nos motores [4].

Algumas alternativas para diminuir a viscosidade do óleo foram estudadas, tais como: diluição, microemulsão com etanol e metanol, craqueamento catalítico. Porém, nenhuma delas é tão eficiente quando comparada a transesterificação [5]. A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos juntamente com um álcool de cadeia curta, podendo ser metanol, etano propanol ou butanol. O Metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) [6]. Portanto, na reação de transesterificação de triglicerídeos, os produtos formados são a glicerina e uma mistura de alquil ésteres, a qual é chamada de biodiesel [7].

Além do biodiesel ser uma fonte de matéria-prima renovável, também é benéfico na diminuição de gases tóxicos a atmosfera, quando comparado ao óleo diesel. O biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% das emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxidos de enxofre [8].

Com todos estes benefícios, no Brasil, por legislação, desde maio de 2006, o biodiesel passou a ser adicionado ao diesel em até 5% e, desde julho de 2014 todo óleo diesel automotivo comercializado no país recebe a adição de biodiesel na proporção de 7%. Porém, para que esta legislação seja cumprida, a ANP tem

algumas exigências de especificações que o biodiesel precisa ter para que possa ser vendido comercialmente [9].

Na transesterificação do óleo, alguns subprodutos não desejados são gerados e precisam ser removidos, tais como: triacilglicerol não reagidos, metanol, catalizador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água. Para isso, é necessário realizar uma purificação no biodiesel para que o mesmo fique dentro das especificações. Há duas formas de realizar a purificação do biodiesel: via úmida ou via seca. Na via úmida é utilizado água para a purificação do biocombustível e a consequência desta lavagem é a quantidade de efluente gerado, pois a relação m/m de água em relação ao biodiesel é de no mínimo 3:1 [10]. Em contrapartida, na purificação via seca é utilizado um adsorvente para a purificação do biodiesel. Neste último método é gerado menos efluentes, pois a quantidade de adsorvente utilizado é de 1% m/m em relação ao biodiesel, e um dos adsorventes possíveis sobre a realização desta purificação é o Magnesol. Hoje ainda há poucos estudos para a recuperação de adsorventes de biodiesel, sobretudo, o Magnesol, porém, cada vez mais o mundo está em busca de processos mais sustentáveis, o que faz tornar-se muito importante o estudo de recuperação/reciclagem e reutilização destes adsorventes.

Neste sentido, este trabalho visa a recuperação e reutilização do Magnesol proveniente da purificação do biodiesel para reduções de custos da purificação do biocombustível.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência da recuperação e reutilização do Magnesol na purificação do biodiesel proveniente do óleo de soja virgem e do biodiesel proveniente do óleo de fritura comparando-os com outros adsorventes e metodologias descritas na literatura onde foram verificados os pontos positivos e negativos para esta recuperação.

2.1. Objetivos Específicos

- Criar metodologia para a purificação do Magnesol utilizado na purificação do biodiesel;
- Comparar os biodieseis brutos com os biodieseis purificados I e purificados II;
- Comparar a eficiência do Magnesol virgem com Magnesol recuperado;
- Recuperar o solvente utilizado para posterior recuperação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel no Brasil

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia, no século 20, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), que nasceu na primeira crise do petróleo [11].

O Brasil tem potencial para ser líder na produção de biodiesel, pois nenhum outro lugar é tão apropriado para diferentes culturas de oleaginosas. O clima brasileiro é muito favorável e a disponibilidade de terras próprias para cultivo é muito alta [12].

A lei de nº 11.097/05, aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, introduz o biodiesel na matriz energética brasileira e desde este momento, a porcentagem do mesmo a ser introduzida no diesel vem crescendo. Em 2005, 2% de biodiesel foi introduzido ao diesel, passando para 5% em 2013 e agora, a partir de 2014 é obrigatório a introdução de 7% do biocombustível ao diesel. Para diferenciar as adições deste biocombustível, a nomenclatura utilizada é BXX, onde o B indica o biodiesel, e o XX é a porcentagem utilizada do mesmo. Um exemplo é o B2, a primeira mistura dos dois combustíveis indicava 2% de biodiesel para 98% de diesel [13].

Com a introdução do biocombustível, surgiu a necessidade da criação de normas que garantissem a qualidade do mesmo, pois algumas substâncias quando presentes em quantidades superiores permitidas pela legislação, podem causar sérios danos ao motor e ao meio ambiente, como por exemplo, a glicerina que pode criar uma mistura viscosa e pode entupir os filtros do tanque criando problemas no motor [14], dentre outros danos que podem ser consultados na Tabela 3.2.

Para isso, a ANP em 2011 elaborou uma lei que prevê as normas que devem ser seguidas para a elaboração do biodiesel comercial: “Considerando a Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis”.

3.1.1 Controle de qualidade e especificações

Para obter o controle de qualidade e as especificações do biodiesel a ser comercializado, a ANP formulou uma série de critérios a serem analisados. Na Tabela 2 são mostradas as especificações que o biodiesel precisa atingir para que o mesmo possa ser comercializado sem gerar danos ao motor do automóvel.

Tabela 3.1 Especificação do Biodiesel [15].

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII (1) (2)
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	200,0 (3)
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de Fulgor, mín. (4)	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,02

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	H	6 (12)

Legenda: **(1)** Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes. **(2)** Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação. **(3)** Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150

mg/kg para o distribuidor. **(4)** Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. **(6)** Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados. **(7)** Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência. **(10)** Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa. **(11)** O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível. **(12)** A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

3.2 Impactos Ambientais e Econômicos

Atualmente sabe-se que o alto consumo de combustíveis fósseis no mundo vem afetando o meio ambiente de uma forma preocupante e as mudanças climáticas estão sendo o principal demonstrativo da natureza que a poluição está demasiada. Nos Estados Unidos, os combustíveis consumidos por automóveis e caminhões são responsáveis pela emissão de 67% do monóxido de carbono – CO, 41% dos óxidos de nitrogênio – NO_x, 51% dos gases orgânicos reativos, 23% dos materiais particulados e 5% do dióxido de enxofre – SO₂. Estes dados não deixam dúvidas de que é preciso tomar atitudes o mais rápido possível [8].

O biodiesel vem sendo a melhor opção para a substituição do diesel. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Um estudo conjunto do Departamento de Energia e do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos mostra que o biodiesel reduz em 78% as emissões líquidas de CO₂ [8]. Outro aspecto positivo para o uso do biodiesel é a melhor utilização de resíduos de cadeias afins, como o sebo bovino e o óleo de fritura usado na qual o descarte incorreto ocasiona impactos ambientais agravantes [16].

Deve-se também notar que o biodiesel oferece algumas desvantagens em comparação ao combustível à base de petróleo, tais como: maior viscosidade, menor teor energético, mais elevado ponto de nuvem ou névoa (temperatura em que

o líquido, por refrigeração, se torna turvo ou nebuloso devido à formação de cristais e a solidificação de saturados [17]), ponto de fluidez, maior emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), menor potência do motor, coqueificação no injetor, menor compatibilidade e maior desgaste do motor, sendo sua maior desvantagem o custo mais elevado da produção [18].

O biodiesel é biodegradável e não tóxico com baixa emissão de gases tóxicos, portanto, menos prejudicial ao ambiente do que o diesel de petróleo. O biodiesel é capaz de reduzir o nível de poluentes, bem como de agentes cancerígenos em potencial [19].

3.2.1 Óleo de fritura

Segundo a *Oil World*, o Brasil produz 9 bilhões de litros de óleos vegetais por ano. Desse volume produzido, 1/3 vai para óleos comestíveis. O consumo per capita fica em torno de 20 litros/ano, o que resulta em uma produção de 3 bilhões de litros de óleos por ano no país [20].

Os malefícios do descarte incorreto do óleo de fritura são: impermeabilização do solo, impedindo a infiltração da água, o que destrói a vegetação e colabora para aumentar o drama das enchentes, e quando jogados em rios, córregos, lagos, ele altera o ecossistema e extermina muitas espécies de vida aquática.

Os óleos de fritura geralmente são gerados em grandes quantidades durante preparações de alimentos como, por exemplo, em redes de *fastfood*, grandes restaurantes, uso doméstico, etc. Atualmente, uma porcentagem muito pequena destes óleos é utilizada para a produção de sabão. No entanto, devido à fraca qualidade do sabão produzido a partir do óleo fritura, a maior parte deste óleo é descartado incorretamente, gerando problemas ecológicos e econômicos significativos como já citados acima [18].

Com isso, uma das melhores alternativas para utilização deste resíduo indesejável, é a produção de biodiesel. Porém, óleos de fritura utilizados têm propriedades diferentes daquelas de óleos bruto e refinados, pois elevadas temperaturas de processos de cozimento e a água dos alimentos aceleram a hidrólise de triglicerídeos e aumentam o teor de ácidos graxos livres no óleo. Outro

fator relevante é que a alta acidez do óleo de fritura pode levar a formação de sabão no processo de transesterificação por catálise básica [21].

Os FFA - *Free Fatty Acids* (Ácidos Graxos Livres) e o teor de água provocam efeitos significativos na transesterificação de glicerídeos com álcoois, por influenciarem na formação de sabão. Assim, triglicerídeos contendo grandes quantidades de água e de FFA não são facilmente transesterificados [19].

3.3 Transesterificação Alcalina

Existem três processos básicos para a produção de biodiesel: formação de microemulsões, pirólise e transesterificação. Entretanto, a transesterificação de triglicerídeos é o processo utilizado em larga escala [22].

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. A transesterificação consiste em uma sequência de reações reversíveis consecutivas. O primeiro passo é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguido pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, de monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster em cada etapa [23]. A Figura 3.1 mostra a reação de transesterificação do óleo.

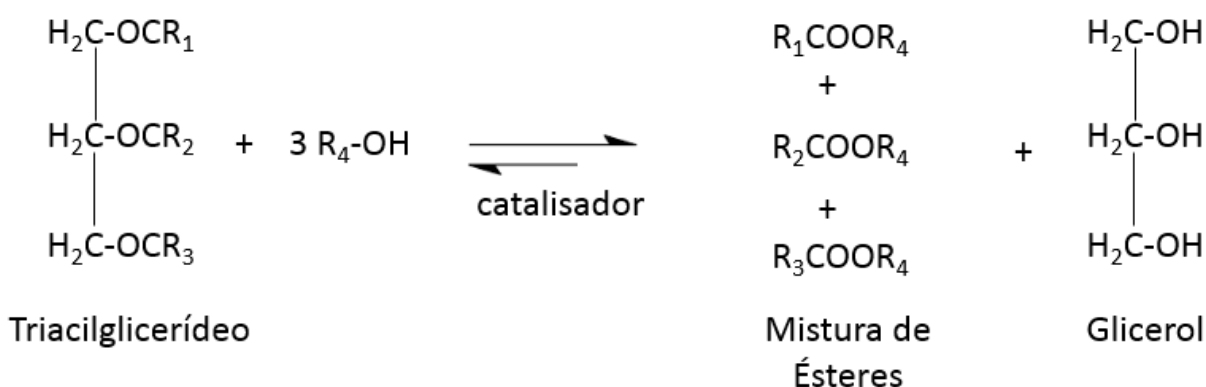


Figura 3.1 Reação de transesterificação do óleo, sendo R₁, R₂, R₃ e R₄, cadeias carbônicas que contêm n carbonos.

Para uma transesterificação estequiometricamente completa, é necessária uma proporção molar 3:1 de álcool / triacilglicerídeo [4]. Devido ao caráter reversível

da reação e para aumentar o rendimento de ésteres de ácidos graxos, um excesso de álcool primário é usado para deslocar o equilíbrio da reação em direção aos produtos, e também da otimização de outros fatores, tais como: a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional [24]. No entanto, quando utiliza-se o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 [7]. Além disto, a agitação vigorosa é necessária para aumentar a área de contato entre as duas fases e potencializar reação [18].

Como citado anteriormente, o álcool reagirá com um catalisador, podendo ele ser ácido ou básico ou os dois. Porém, por serem menos corrosivos para o equipamento industrial, catalisadores alcalinos são preferidos em processos industriais [25]. A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo emprega atualmente o metóxido de sódio como catalisador, embora isto exija o uso de óleos neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres e com baixo teor de água [26].

Os catalisadores KOH E NaOH também são eficientes, para esse propósito, sendo que o uso de hidróxido de sódio, ao invés de metóxido de sódio, é preferido para este processo por causa dos perigos e inconvenientes do uso de metal de sódio [5]. Mas, industrialmente, o metóxido de sódio é preferido por não gerar H₂O. Novamente, é importante ressaltar que os catalisadores hidróxidos de sódio e de potássio podem reagir com o álcool e com o óleo para formarem sabões. Esta reação de saponificação de triglicerídeos leva a reduções no rendimento final do produto [27].

3.4 Purificação do Biodiesel

Na etapa de decantação, logo após a transesterificação, a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, ainda são encontrados no biodiesel alguns subprodutos da reação. Por isso é de extrema importância a realização da purificação do biodiesel, pois ela arrastará consigo subprodutos, tais como: triacilglicerol não reagidos, metanol, catalisador, mono e diacilglicerois, sabão, glicerina e água, todos com potenciais chances de acarretar problemas no motor como descrito na Tabela 3.2 [10].

Tabela 3.2 Efeitos que as impurezas do Biodiesel podem causar no motor [28].

Impureza	Efeito
Ácidos Graxos Livres	Corrosão
	Baixa estabilidade de oxidação
Água	Hidrolises (formação de FFA)
	Corrosão
	Crescimento bacteriológico (bloqueio do filtro)
	Corrosão de peças de Al e Zn
Metanol	Baixos valores de densidade e viscosidade
	Baixo ponto de fulgor (problemas de transporte, armazenamento, estocagem)
Glicerídeos	Alta viscosidade
	Depósito nos injetores (resíduo de carbono)
	Cristalização
Metais (sabão, catalizador)	Depósito nos injetores (resíduo de carbono)
	Bloqueio no filtro (cinzas surfactadas)
	Diminuição de potência do motor
Glicerol	Problemas de setagem
	Aumento de aldeídos e as emissões de acroleína

Estes contaminantes podem provocar muitos problemas operacionais em motores, tais como: formação de depósitos, entupimento de filtros e deterioração do próprio combustível. Sendo assim, o biodiesel necessita passar por uma etapa de purificação final para que atenda aos padrões de qualidade estabelecidos pela ANP 2010 [23].

Atualmente, há duas vias onde pode ser efetuada a purificação do biodiesel: a via úmida e a via seca. O método mais tradicional é por lavagem úmida que é amplamente usada para remover o excesso de contaminantes e restos químicos da produção de biodiesel. No entanto, a inclusão adicional de água no processo, oferece muitas desvantagens, incluindo aumento do custo e tempo de produção. Embora tenha sido provado há algum tempo que é possível satisfazer as especificações com a lavagem com água, este processo tem desvantagens, tais como: a geração de um efluente líquido altamente poluente e a formação de

emulsões no biodiesel, principalmente quando utilizado óleo de fritura usado ou outras matérias primas com um elevado teor de FFA [28].

Na purificação via seca, além de não gerar efluentes líquidos e poluentes, a quantidade de adsorvente necessária é bem inferior à quantidade de água utilizada na purificação via úmida. Para realizar a purificação via seca, é necessário somente o uso de adsorventes químicos, tais como: 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 [10].

3.4.1 Via úmida

A lavagem aquosa é o método mais tradicional de purificação de biodiesel. Esta pode ser realizada com água quente ou fria, pura ou com adição de ácidos. Após a lavagem, é necessário remover a umidade do biodiesel, o que geralmente se faz com sulfato de sódio [23]. Vale ressaltar que na indústria, se aquece sob vácuo para retirar a umidade. A Figura 3.2, mostra o fluxograma do processo de purificação via úmida do biodiesel [29].

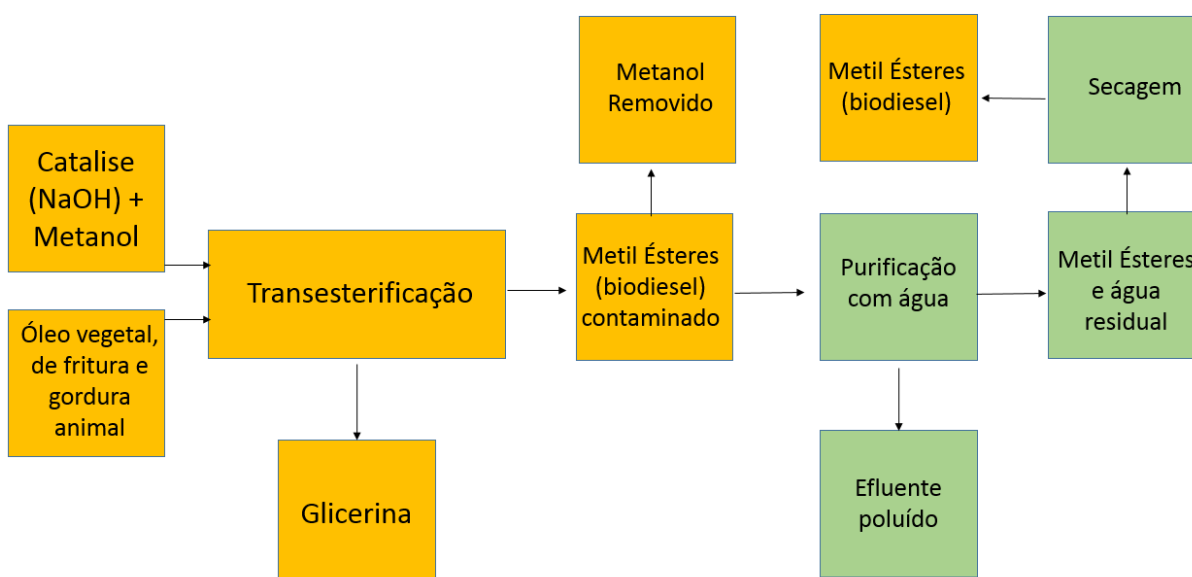


Figura 3.2 Fluxograma da purificação via úmida do biodiesel [29].

Dias e sua equipe purificaram o biodiesel metílico lavando-o primeiramente com 50% em volume de uma solução ácida (0,2% HCl) e depois por repetidas vezes com água destilada (50% em volume), até que o pH da água de lavagem fosse o mesmo que o da água destilada. A água residual foi removida com sulfato de sódio anidro, que por sua vez foi removido por filtração a vácuo [30].

Além disto, Lertsathapornsuk purificou os ésteres etílicos obtidos a partir de óleo de fritura residual de palma com aquecimento por radiação de micro-ondas lavando-as duas vezes com 50% em volume de água deionizada e secando-os com sulfato de sódio anidro [31].

Karaosmanoglu e sua equipe testaram dois métodos para purificar biodiesel metílico: lavagem com água destilada quente e com solução de éter de petróleo. Todos os produtos foram secos com sulfato de sódio. Utilizando água destilada a 50°C, obtendo-se um éster com pureza de 99% [32].

Em 2008, Predojević investigou a influência de três métodos de purificação do biodiesel obtido a partir de transesterificação de óleo de fritura residual de girassol com metanol e KOH. As purificações foram: lavagem com solução de ácido fosfórico-5% (em massa), lavagem com água destilada a 50°C e fluxo por leito fixo de sílica gel. Após os 3 tipos de tratamento, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro. Os melhores resultados foram obtidos com a lavagem com solução ácida e o leito de sílica gel [27].

Em todos os casos citados, o biodiesel purificado atendeu às normas de qualidade especificadas, mas antes precisou passar uma etapa de secagem para remoção completa da água. Além disso, a lavagem aquosa possui desvantagens como o aumento do tempo de produção e também da geração de efluentes [23], como já citado anteriormente. É preciso levar em consideração também que quando o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de fritura residual, a lavagem aquosa provoca a formação de emulsões como citado anteriormente [33]. Como alternativa, podem ser utilizados métodos que dispensam a utilização de água, como adsorventes [23].

3.4.2 Via seca – adsorvente Magnesol

O Grupo Dallas produz silicato de magnésio sintético, comercializado com o nome de Magnesol, para a lavagem a seco do biodiesel. O mesmo tinha sido utilizado durante algum tempo em restaurantes como um purificador para o óleo vegetal. Nos restaurantes, o óleo é passado através de uma cuba de silicato de magnésio e, em seguida, filtrado. O processo *DryWash* remove o material particulado que reduz o teor de ácidos graxos livres do óleo. Hoje em dia, o Magnesol é utilizado para a purificação a seco do biodiesel. Abaixo, na Figura 3.3, segue o fluxograma de purificação via seca do biodiesel [29].

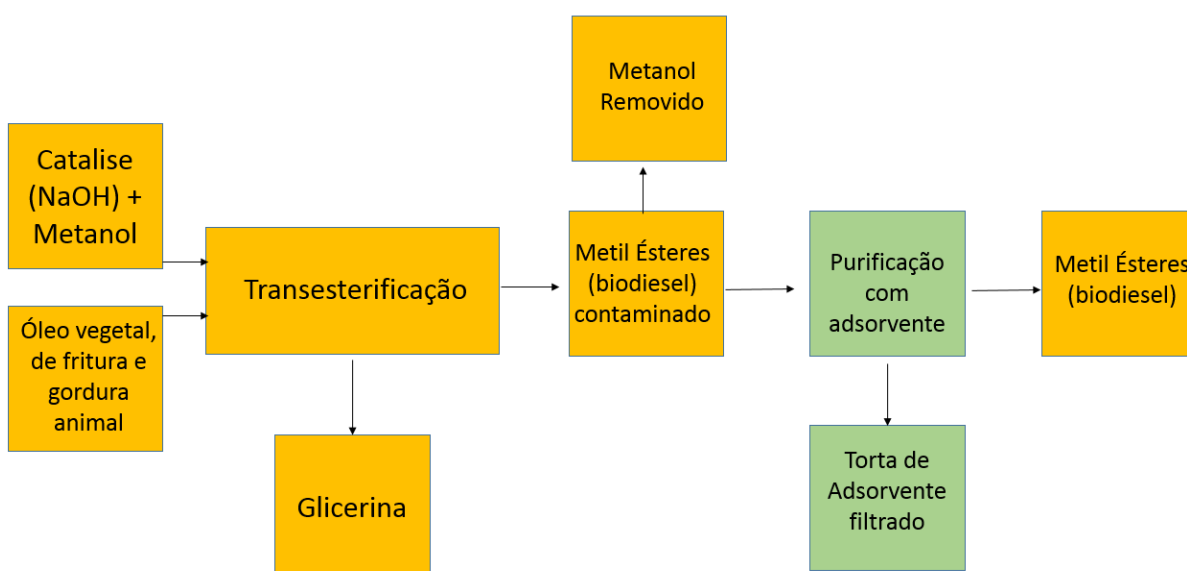


Figura 3.3 Fluxograma de purificação via seca do biodiesel [29].

Na purificação do biodiesel, deve-se misturar o Magnesol com o biodiesel. O mesmo adsorve os sabões e outros contaminantes, presente no biocombustível e, em seguida, usa-se a decantação e filtragem para remover o Magnesol. O processo funciona com ou sem a remoção do metanol. No entanto, se o metanol é removido em primeiro lugar, será necessário muito menos silicato de magnésio para executar a tarefa. O adsorvente também irá branquear o biodiesel, removendo os pigmentos de cor, obtendo um combustível com coloração mais clara e, além disto, auxilia na remoção de odores.

É importante salientar que este silicato é um pó muito fino e se não for aplicado corretamente a filtração, poderá restar partículas abrasivas e finas que poderão entupir os filtros ou o sistema de combustível. Por isso é de extrema importância a filtração do mesmo. Outro aspecto importante é que para a transesterificação do biodiesel, utiliza-se metanol em excesso, para haver uma maior conversão da reação. Porém, a afinidade do Magnesol é muito grande com o metanol, pois ambos são polares, como citado anteriormente. Para evitar a saturação do silicato com o metanol, é importante antes da purificação, realizar a retirada do mesmo, evaporando-o ou recuperando-o no rotaevaporador. Além disto, o Magnesol oferece maior eficiência para a remoção de sabões quando o catalisador utilizado na produção de biodiesel é o KOH, e o Grupo Dallas recomenda a utilização de 1% em peso do biodiesel para todos os 1000 ppm de sabão no biodiesel. A experiência tem mostrado que o Magnesol é mais eficaz e mais rápido na remoção de sabão quando o biodiesel está quente [34].

Como dito anteriormente, o Magnesol tem afinidade com compostos polares e devido a este fato, ele tem a capacidade de adsorver o excesso de metanol, glicerina livre, mono e diglicerídeos e os contaminantes de metais, além de ácidos graxos livres e sabão. Estes materiais são, em seguida, removidos do processo por meio de filtração [29].

Com o uso de Magnesol, o produtor fica com uma valiosa e potencial "torta de filtro" em vez de efluente sujo. Clientes do Grupo Dallas estão atualmente explorando uma variedade de mercados para esta torta de filtro, e a companhia acredita que o subproduto possa ter um potencial valor como suplemento alimentar animal, forma de biomassa combustível, fertilizante ou compostagem [29].

Abaixo na Figura 3.4, visualiza-se imagens do Magnesol obtidas através do MEV. Constatou-se que o silicato apresenta partículas esféricas com diâmetros entre 10 e 50 nm, apresentando predominantemente uma estrutura microporosa (diâmetro inferior a 2 nm) e macroporosa (maior do que 50 nm) [35].

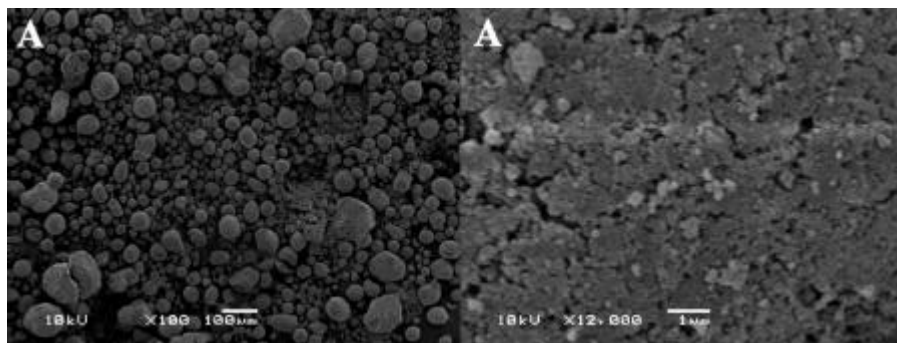


Figura 3.4 Imagens do Magnisol obtidas pelo MEV [35].

3.4.3 Outros purificadores de biodiesel

Vários estudos examinaram a purificação do biodiesel usando métodos diferentes [36]. A fim de eliminar os ácidos graxos livres, McNeill sugeriu o tratamento de óleos de frituras com carbono ativado e sílica [37]. De acordo com seus estudos, o melhor método de purificação foi a lavagem com água destilada a 50°C, uma vez que tanto o glicerol e metanol são altamente solúveis em água, sua lavagem é muito eficaz na remoção de ambos os contaminantes, sabões e compostos de sódio residual e, como citado anteriormente, ainda é um método muito utilizado para a purificação de biodiesel [37].

Como também já citado anteriormente, Predojevic investigou a influência de diferentes métodos de purificação, onde os tratamentos através de sílica gel e ácido fosfórico foram os tratamentos mais adequados para a purificação do produto proveniente de óleos de fritura utilizados [27].

Ao invés da etapa de lavagem com água quente, Wang et al. investigaram um novo método para purificar o produto que consiste no processo de separação por membrana cerâmica [38]. Após a remoção do metanol, o produto é microfiltrado pela membrana cerâmica para remover os resíduos de glicerol, catalisador e sabão e obter o produto final. A principal vantagem deste novo método é que os passos para purificar o biodiesel são simplificados e não se faz desperdício de água de lavagem. Uma desvantagem, no entanto, é que a membrana tem de ser limpa.

Berrios examinou a eficiência de três métodos para a remoção de metanol, glicerol e sabões, sob condições que mais se aproximaram da prática de operação comercial: (a) adsorção (silicato de magnésio e bentonita), (b) extração líquido-

líquido (água destilada, água da torneira, glicerol), e (C) permuta iônica (resina de extração), e alguns resultados encontram-se na Figura 3.5 [36].

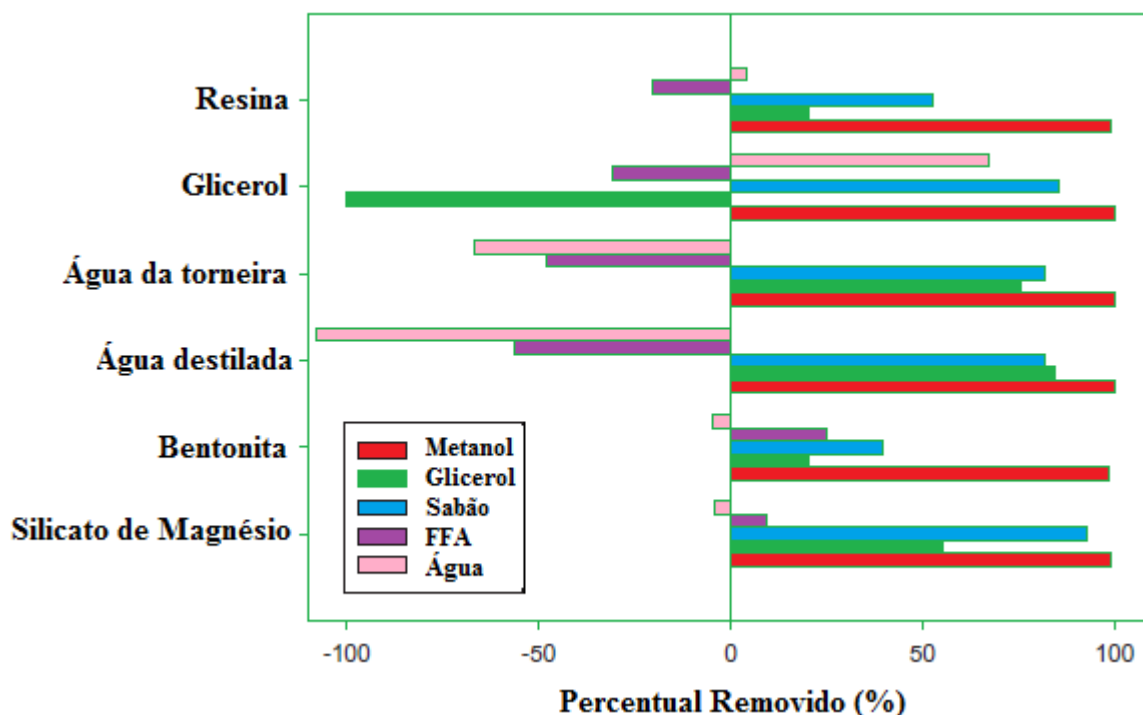


Figura 3.5 Comparação entre purificações com adsorventes, água, glicerol e resina de extração [36].

Na figura acima pode-se observar o efeito de cada purificação tanto do percentual removido (percentual positivo) de metanol, glicerol, sabão ácidos graxos livres e água, quando o percentual acrescentado e/ou formado (percentual negativo) de glicerol, ácidos graxos livres e água. Como pode ser observado, todos os métodos foram muito eficientes na remoção do metanol. Os métodos à base de água atingiram o maior teor de remoção do glicerol (cerca de 80%) devido à polaridade similar de água e glicerol. A adsorção com Magnesol apresentou a maior remoção de sabão (90%), apesar de bons resultados obtidos com a purificação líquido-líquido ~ 80%. Berrios ressalta um fator importante para a comparação de métodos de purificação é a determinação do tratamento adequado quando o agente purificador tenha concluído a sua função [36]. Ele relata que os adsorventes não podem ser reutilizados, por isso, eles são enviados para aterro o que, conseqüentemente, classifica como a melhor forma de purificação a utilização de água.

Paula e cols. trabalharam na purificação de biodiesel com água quente e com argilas, sendo elas bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura*, em proporção de 3% m/v, nas seguintes condições: tempo de contato de 1 h, sob agitação, em temperatura ambiente [39]. A conclusão de Paula foi que na avaliação da purificação do biodiesel metílico de óleo de fritura, por diferentes métodos, mostrou que a lavagem dos ésteres com água quente apresentou resultado significativo na remoção das impurezas tais como: material insaponificável, contaminação total, teores de glicerina livre e de sabão [39]. O método de purificação com bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura* usando 3% em relação ao volume de biodiesel, observou-se que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes na remoção de sabão, principalmente a bentonita [39].

Manique estudou a purificação do biodiesel a partir de óleo de fritura residual, utilizando cinzas de casca de arroz em concentrações de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (w/w) e a comparou com outros dois métodos de purificação, o primeiro, com uma tradicional solução ácida (H_3PO_4 aquoso a 1%) e o segundo com adsorvente comercial Magnesol 1% (w/w) [40]. A conclusão de Manique foi que a matéria mineral da casca de arroz foi muito eficiente como adsorvente para purificar biodiesel a partir de óleo de fritura, mostrando-se eficiência na adsorção de impurezas orgânicas e inorgânicas [40]. Os resultados foram semelhantes aos apresentados pelo Magnesol e a solução de ácido. Faccini fez comparações de purificações de adsorventes e lavagem ácida. Os resultados estão na Tabela 3.3 [10].

Tabela 3.3 Comparação entre diferentes purificações de adsorventes e lavagem ácida [10].

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

Algumas conclusões que Faccini chegou foram que os procedimentos de purificações usados, tanto por via úmida e por via seca em batelada do Magnesol e da Sílica produziram um biodiesel com boa qualidade (atendendo a especificação da ANP). Os adsorventes Purolite e Amberlite embora tenham apresentados bons resultados, foram inferiores quando comparados ao teor de sabão e potássio [10].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção de Biodiesel

Para a produção da batelada de 10L de biodiesel proveniente tanto do óleo de fritura quanto do óleo virgem, fizemos uso de uma usina de biodiesel de bancada, localizada no laboratório de Engenharia da PUCRS.



Figura 4.1 Usina de biodiesel em escala de bancada

Os dois biodieseis foram produzidos sob as mesmas condições, tais como transesterificação alcalina com KOH - 1% em relação a massa de óleo pesada, proporção de metanol/óleo - 6:1, temperatura de 65°C e 1,5h de tempo reacional.

Para o óleo de fritura, foi necessário a correção da acidez do mesmo, pois realizando uma análise de acidez no óleo, pode-se perceber que este índice estava alto (1,5 mg KOH / g amostra) e para que a conversão não ficasse mais baixa, foi corrigida a acidez com KOH. As reações na usina de bancada aconteceram sob constante agitação e bombeamento do óleo no reator, para haver melhor homogeneização. Após, os biodieseis produzidos ficaram dois dias no reator sem que houvesse agitação alguma para posteriormente serem realizadas as etapas de separação da glicerina e a retirada de metanol em acesso.

4.2 Verificação dos Parâmetros do Biodiesel

Algumas análises foram realizadas para a verificação da eficiência da purificação do biodiesel com o Magnesol, e posteriormente, a eficiência da recuperação do Magnesol, analisando o biodiesel que foi purificado com o adsorvente recuperado. As análises referentes são:

Índice de Acidez: Informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados [41].

Procedimentos para a determinação do índice de acidez

Baseado na norma EN14104, pesou-se 2,5g do biodiesel em um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 50mL da solução de Éter Etilico/Etanol - 2:1, agitando até a dissolução completa. Adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína em solução 1% em etanol, titulou-se com solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/L padronizada. Vale salientar que as análises foram realizadas em triplicatas e o resultado foi expresso em mg KOH/g amostra.

Ponto de Fulgor: é a menor temperatura na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar [41].

Procedimentos para a determinação do ponto de fulgor

Para o Brasil, o ponto de Fulgor é determinado pela ANP 42 segundo a ABNT NBR 14591 que corresponde a ASTM D 93 que limita seu valor mínimo a 100°C.

Determinação de Ésteres Metílicos Totais (EN 14103): Conversão total do óleo em ésteres metílicos (biodiesel).

Procedimentos para a determinação de ésteres metílicos totais

Na análise quantitativa de um composto em cromatografia em fase gasosa, do inglês – Gas Chromatography (GC), é necessário determinar o fator de resposta relativo (FRR). A determinação empírica do FRR foi obtido usando como PI (padrão interno) o heptadecanoato de metila (C17:0) em relação aos padrões designados como substratos (Si): palmitato de metila (C16:0), oleato de metila (C18:1) e linoleato de metila (C18:2), todos padrões da marca Sigma – Aldrich com pureza $\geq 99\%$ [42].

O biodiesel obtido foi quantificado por GC baseado no método EN 14103 (2003). Pesou-se em balão volumétrico a massa de amostra que variou entre 70 a 80mg. A cada amostra era adicionado 1000 μ L da solução de PI de 10mg/mL e avolumado com 5mL de heptano. O volume injetado de cada análise foi de 1 μ L.

Determinação de Gliceróis: Resíduos provenientes da síntese de biodiesel

Procedimentos para a determinação de gliceróis

Para a determinação dos teores de éster de glicerol, cerca de 50 mg de biodiesel foram transferidos para um balão de vidro e adicionaram 5 ml de heptadecanoato de metila - solução padrão interna (C17; 10 mg / ml). Aproximadamente 1,0 μ l da solução preparada foi injetada numa cromatografia gasosa GC-14B Shimadzu, equipada com um detector FID e uma coluna capilar (DB-5MS, 30 m \times 0,25 mm ID, THK 1 μ m, Agilent). O gás nitrogênio foi usado como fase móvel. A concentração de ésteres metílicos em amostras de biodiesel foi calculada utilizando os dados de GC apresentados em EN14103: 2003 (E) [14].

4.3 Purificação do Biodiesel

Após a análise dos gráficos obtidos através do estudo da eficiência do Magnesol, o qual encontram-se em anexos, foi escolhido uma temperatura, tempo e concentração para ser trabalhados na purificação do biodiesel. Foi realizado a purificação via seca com 1% m/m de Magnesol/biodiesel, aquecida em 50°C, sob constante agitação, durante 30 minutos em diferentes estágios e num único estágio. Após este tempo, o biodiesel foi filtrado à vácuo e o adsorvente foi separado para ser purificado.

4.4 Purificação do Magnesol (Silicato de Magnésio)

4.4.1 Teste I

Alguns solventes foram escolhidos para realizar a purificação do silicato (Magnesol). Na primeira etapa do processo de purificação, foram utilizados para a purificação do Magnesol o solvente hexano e uma solução de hidróxido de sódio padronizado 0,088M. Nesta etapa, foram pesados 1g de silicato contaminado para cada e 20 mL de solvente para cada purificação.

Após 1h e 30 min de reação, foram retirados das soluções silicato/hexano e silicato/NaOH os sobrenadantes. O restante da solução foi filtrado com bomba a vácuo, e o Magnesol purificado foi colocado em estufa a 70°C. O silicato seco foi retirado da estufa após 48h e, em seguida, realizada a análise elementar, para verificação da quantidade de material orgânico que ainda restou no Magnesol purificado. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma simplificado de todo o processo até a recuperação do adsorvente.

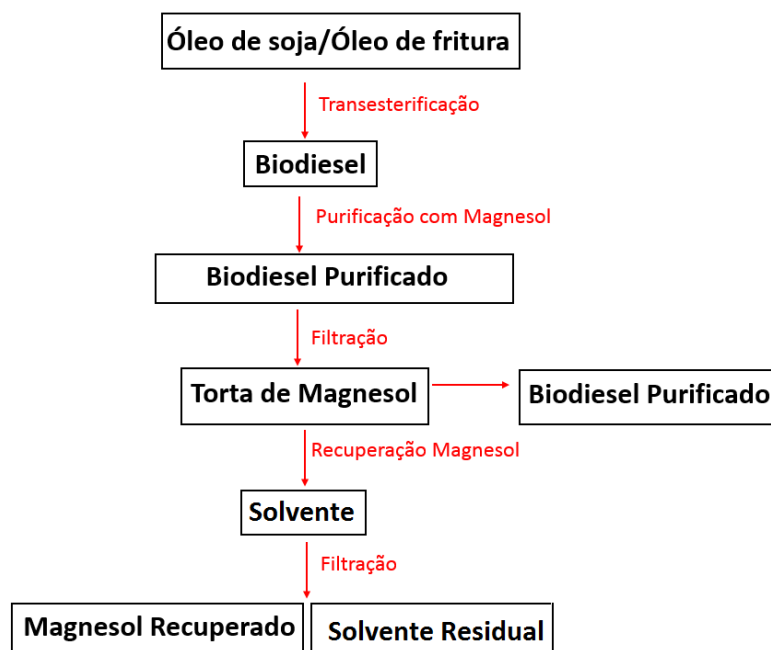


Figura 4.2 Fluxograma do processo de recuperação do Magnesol.

4.4.2 Teste II

Uma segunda etapa de recuperação do silicato foi realizada. Para este processo, foram testados para a recuperação do Magnesol contaminado, somente o Magnesol proveniente da purificação do biodiesel de óleo virgem, três tipos de solventes, sendo eles hexano, acetato de etila e tetraidrofurano (THF), todos testados a temperatura ambiente e a 50°C, conforme Figura 4.3. Após a recuperação, as amostras foram deixadas em estufa a 70°C por 24h e depois foi realizada a análise elementar para a verificação da eficiência da recuperação.

A metodologia utilizada para a segunda recuperação do adsorvente foi um pouco diferente da primeira, onde o solvente foi colocado de uma só vez no Magnesol. Nesta segunda etapa, foi adicionado o solvente a cada 30 min, como mostra a imagem 4.3. Também foram testadas diferentes temperaturas, sendo elas temperatura ambiente (25°C) e 50°C. Após 30 minutos de agitação e aquecimento, para a amostra que necessitava de aquecimento, os tubos de ensaio foram levados a centrífuga, onde em uma rotação de 4000 rpm permaneceram durante 3 minutos. Passados os 3 minutos, o Magnesol já estava separado do solvente contaminado por conta da força centrípeta e com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o solvente foi retirado do Magnesol e o mesmo foi guardado em frasco para posterior análise.

No tubo de ensaio contendo o Magnesol foi novamente adicionado 5g de solvente e o procedimento foi repetido até finalizar 1h30min de recuperação, ou seja, 3 etapas de recuperação. Como citado anteriormente, as amostras foram levadas a estufa a 70°C por 24h.

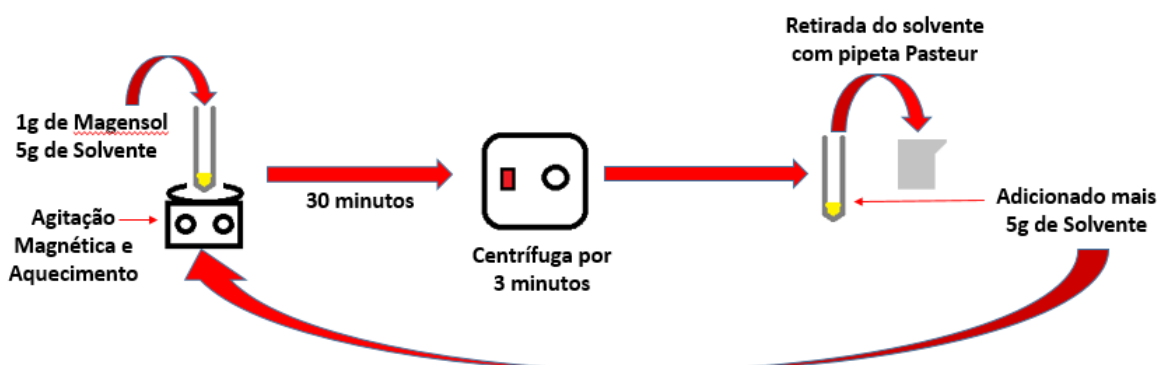


Figura 4.3 Processo de recuperação do Magnesol.

4.4.3 Teste III

Na terceira etapa de recuperação do adsorvente, o procedimento foi exatamente igual ao da segunda etapa, porém, foi acrescentado mais solvente THF, que se desempenhou com melhores resultados que os demais. Como na primeira recuperação com THF foi utilizado 3 vezes 5g de solvente, totalizando 15g do mesmo, na terceira recuperação, foram testadas as seguintes concentrações:

- 3 vezes de 10g de solvente, totalizando 30g de THF;
- 3 vezes de 15g de solvente, totalizando 45g de THF;
- 3 vezes de 20g de solvente, totalizando 60g de THF.

4.4.4 Teste IV

A fim de otimizar o tempo de recuperação do Magnesol com THF, foram preparadas mais três amostras para a verificação da recuperação do adsorvente, como descritas abaixo.

- 3 vezes de 5 g de solvente, totalizando 15 g de THF, em tempos intercalados de 20 minutos;

- 3 vezes de 5 g de solvente, totalizando 15 g de THF, em tempos intercalados de 10 minutos;

- 3 vezes de 5 g de solvente, totalizando 15 g de THF, em tempos intercalados de 5 minutos;

A Tabela 4.1 traz um resumo das condições utilizadas para as quatro etapas de recuperação do silicato.

As purificações 1 e 3 correspondem aos solventes utilizados para a purificação do Magnesol proveniente da purificação dos biodieseis de óleo virgem, enquanto as purificações 2 e 4 correspondem aos solventes utilizados para a purificação do Magnesol proveniente da purificação dos biodieseis de óleo de fritura.

Após a purificação 4, foi decidido continuar as purificações somente com o Magnesol proveniente da purificação do biodiesel de óleo de soja virgem, para posteriormente, com os melhores resultados obtidos na purificação do adsorvente, aplicar para o Magnesol proveniente da purificação do biodiesel de óleo de fritura.

Tabela 4.1 Tabela resumida das condições de recuperações do Magnesol.

Purificação o	Solvente	Condiçã o	Massa do Solvente (g)	T1 (min)	T2 (min)	T3 (min)	Massa Magnesol (g)
1	NaOH (B.O.V)	t.a	20	90	-	-	1
2	NaOH (B.O.F)	t.a	20	90	-	-	1
3	Hexano (B.O.V)	t.a	20	90	-	-	1
4	Hexano (B.O.F)	t.a	20	90	-	-	1
5	Hexano	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
6	Hexano	50°C	3 x 5*	30	30	30	1
7	Acetato de Etila	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
8	Acetato de Etila	50°C	3 x 5*	30	30	30	1
9	THF	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
10	THF	50°C	3 x 5*	30	30	30	1
11	Etanol	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
12	Diclorometano	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
13	Acetonitrila	t.a	3 x 5*	30	30	30	1
14	THF	t.a	3 x 10*	30	30	30	1
15	THF	t.a	3 x 15*	30	30	30	1
16	THF	t.a	3 x 20*	30	30	30	1
17	THF	t.a	3 x 5*	20	20	20	1
18	THF	t.a	3 x 5*	10	10	10	1
19	THF	t.a	3 x 5*	5	5	5	1

Legenda: t.a: temperatura ambiente; * 3: número de vezes repetidas x massa do solvente; T1, T2 e T3: Tempo da purificação.

4.5 Comparação entre o Magnesol Virgem, Contaminado e Recuperado

Algumas análises foram realizadas para comparar o Magnesol virgem, o contaminado e o recuperado, sendo elas: MEV, FTIR e TGA

Procedimentos para a análise no MEV

Para a análise no MEV, as amostras foram dispostas nos Stubs sob uma fita de carbono e levadas à estufa a 60°C durante 12h para a retirada de umidade. Após este tempo, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas dentro de um dessecador, para não haver mais a absorção de umidade. Não foi necessária a metalização das amostras. O equipamento utilizado foi Hitachi modelo TM1000.

Procedimentos para a análise no FTIR

Na análise de FTIR foi utilizado um sensor de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR), onde não foi necessária a preparação da amostra. As análises ocorreram em um equipamento da Perkin Elmer Instruments Spectrum One.

Procedimentos para a análise no TGA

Foram pesados aproximadamente 7,8g do Magnesol virgem, Magnesol recuperado do biodiesel de óleo de fritura e o Magnesol recuperado do biodiesel de óleo de virgem. As análises foram realizadas no equipamento SDT, modelo Q600 da TA Instruments, com aquecimento de 20°C/min até 1000°C em atmosfera de nitrogênio.

Procedimentos para a análise no Analisador Elementar

Em primeiro lugar, as amostras são colocadas no forno durante 24 horas a 60°C ou até obter peso constante. Esta metodologia é utilizada para evitar a degradação da matéria orgânica. Posteriormente, a amostra é macerada em uma cápsula de porcelana e peneirada em uma peneira de 60 Mesh.

A determinação do teor de % CT (percentagem de carbono total) é realizada através da queima da amostra no analisador elementar Leco, modelo SC-632 não dispersivo, equipado com um detector de infravermelho. Neste equipamento, as amostras são queimadas em atmosfera de oxigênio com pureza 4.0 (99,99%) e fluxo de 10 lpm a uma temperatura de 1350°C.

Em resumo, a Figura 4.4 mostra todas as análises realizadas tanto no biodiesel quanto no Magnesol para a verificação da eficiência da recuperação e purificação do Magnesol.

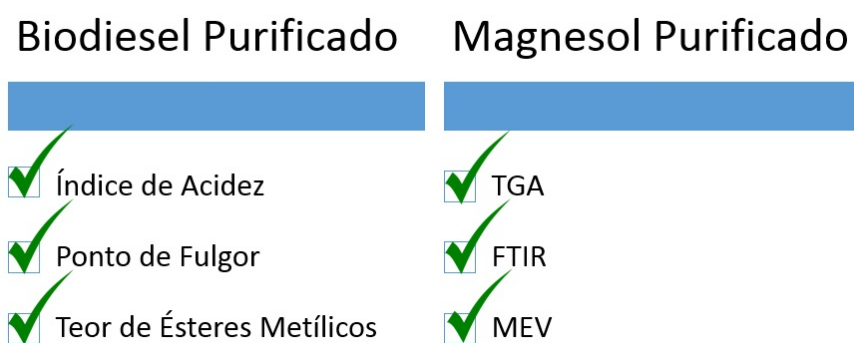


Figura 4.4. Análises realizadas para a verificação da eficiência da purificação do Magnesol

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo em forma de artigo, são apresentados os procedimentos experimentais, resultados e discussões, o qual foram submetido a revista Separation and Purification Technology, além de dados realizados em relação aos objetivos da dissertação, conforme Anexo.

Purification and Performance of the Reuse of Magnesol[®] Used to Purification of Biodiesel

Bruna N. Coelho^{a,b}, Alessandro da S. Ramos^{a,c}, Bettina Nogueira^b, Claudia A. Santos^{a,c}, Fernando L. Martins^b, Marcus Seferin^{a,b}, Pedro R. Rocha^b, Victoria de M. Cardoso^b, Luiz F. Rodrigues^c and Rogerio V. Lourega^{*a,b,c}

^a Pos Graduation Program in Materials Engineering and Technology (PGETEMA), Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), Av. Ipiranga, 6681 – Building 30, 90619-900, Porto Alegre, Brazil.

^b School of Chemistry (FAQUI), Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), Av. Ipiranga, 6681 – Building 12B, 90619-900, Porto Alegre, Brazil.

^c Institute of Petroleum and Natural Resources, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681 – Building 96J, 90619-900, Porto Alegre, Brazil.

* Corresponding author – rogerio.lourega@pucrs.br

E-mail address: bruna.naidon@acad.pucrs.br, alessandro.ramos@acad.pucrs.br, bettina.nogueira@acad.pucrs.br, claudia.andrea@acad.pucrs.br, fernando.lagni@acad.pucrs.br, seferin@pucrs.br, pedro.rocha.001@acad.pucrs.br, frederico.rodrigues@pucrs.br and victoria.macedo@acad.pucrs.br.

Abstract

The purification of biodiesel with dry adsorbents is an alternative method, since it uses substances that eliminate the need of water in the process without the generation of liquid effluent. However, there is little discussion about the reuse of different types of adsorbents. In this context, the present work presents an efficient method of purification, as well as the performance of Magnesol[®] reuse for biodiesel purification. To this end, the Magnesol[®] used was wash with several solvents of different polarity characteristics (NaOH, Hexane, Ethyl acetate, ethanol, dichloromethane, acetonitrile and THF) and with some variations in the solvent: adsorbent ratio. The results showed that THF is the best solvent for purifying

Magnesol[®] and after optimization of the Magnesol[®] purification process, it was concluded that the best conditions are 3 washes at 10:1 solvent/adsorbent ratio and room temperature, checking only 3.89% of the residual carbon of the contaminants contained without adsorbent.

Key-words: Magnesol[®], purification and reuse

1. Introduction

In recent decades, humanity has been concerned with the continued instability of the international oil market. In addition, there has been increasing concern about environmental issues and this involves the need for sustainable alternatives to the production of clean and renewable energy. Among these technological alternatives, biofuels are studied worldwide and from this perspective, biodiesel plays a key role in replacing petrodiesel because it is biodegradable and fully renewable if it is made with bioethanol [1,2].

Biodiesel is chemically defined as alkyl monoesters of long chain fatty acids derived from renewable raw materials, such as: vegetable oils, animal fats and recycled cooking oil. The most known process is a chemical reaction in which the triacylglycerides (TAGs) found in these oily materials (e.g., soybean oil) combine with an alcohol (methanol or ethanol) in the presence of an alkali catalyst (usually NaOH, alkoxides) to produce alkyl (biodiesel) monoesters and glycerin. As a co-product, glycerol has little or no fuel value, but its various industrial applications are critical to supporting process economics [1,3,4]

However, in the transesterification process some undesirable by-products are generated which must be removed, such as unreacted tri, di and monoacylglycerols; methanol; catalyst; soap; glycerin; and water [5]. How do you know, the purification of biodiesel can occur in two ways: dry or wet. The wet method requires water or solvent for the removal of by-products generated, but produces large volumes of effluents due to the need to use a lot of water in the process. However, purification with dry adsorbents is an alternative method, since it uses chemical adsorbents that act to remove by-products without generating liquid effluent (Fig. 1) [6].

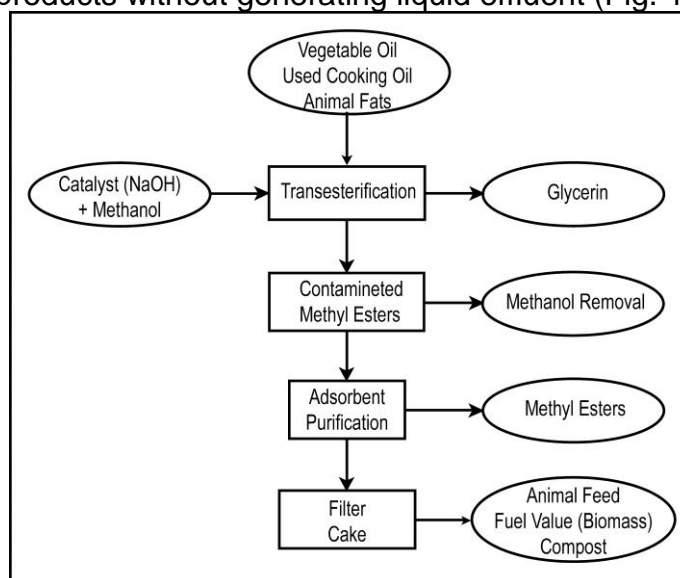


Fig. 1. Scheme of purification dry route of biodiesel (Adapted from [6]).

In the last decades, new natural and synthetic adsorbents have been studied to purify oils of different origins, as well as frying oil (oil containing higher acidity and other contaminants that influence biodiesel production) [7]. Among the various adsorbents used for the purification of biodiesel, some silicates and mixtures of silicates with magnesium and aluminum oxides, as well as various silicates formed by the fusion of lime, magnesium and aluminum oxides with diatomaceous earth [5, 8 - 12].

Magnesol[®] is the most widely used commercial adsorbent in the biodiesel purification process. This salt is the amorphous form of hydrated magnesium silicate, $MgO.nSiO_2.xH_2O$, which has on its surface, active sites that adsorb the compounds based on their dielectric constant and acidic and basic properties [7]. In biodiesel purification it acts by removing free or even bound molecules of glycerol, soap, potassium, sulfur, residual methanol and traces of the catalyst. There is also evidence that the use of Magnesol[®] increases the stability of biodiesel in the oxidation process. The disadvantage of this is the high cost of the product [13].

In the literature, there are few studies on the reuse of different types of adsorbents, this work intends to demonstrate the reusability of Magnesol[®] and, consequently, the reduction of this adsorbent as residue.

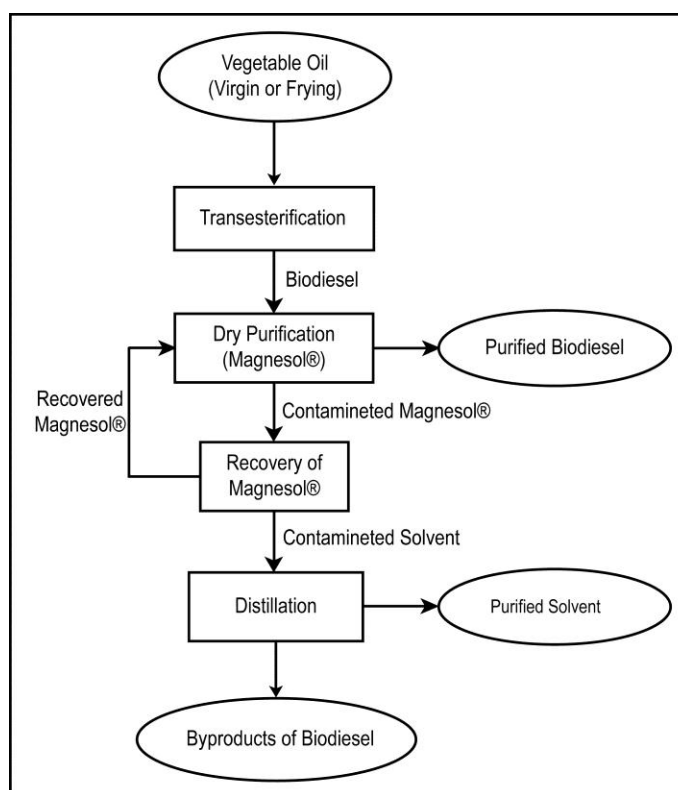


Fig. 2. Scheme of the Magnesol[®] process purification.

2. Materials and Methodologies

The virgin soybean oil was bought in the supermarket and the soybean oil used in frying was donated by a local supplier. Reagents with analytical grade - 99.8% Methanol (ANIDROL), 85% Potassium hydroxide-KOH (VETEC), 99% Tetrahydrofuran-THF (VETEC), 99.18% Hexane (NEON), 99.5% Ethyl acetate (VETEC), 99.8% Dichloromethane (MERCK), 99.8% acetonitrile (VETEC) and 97%

NaOH (VETEC) - were purchased from a local supplier and used without pre-treatment.

2.1. Biodiesel Production

First, on a bench scale biodiesel plant, that is located in the Engineering Laboratory of PUCRS, 10L of biodiesel was produced through a batch process from soybean frying oil and 10L from the virgin soybean oil (Fig. 3).

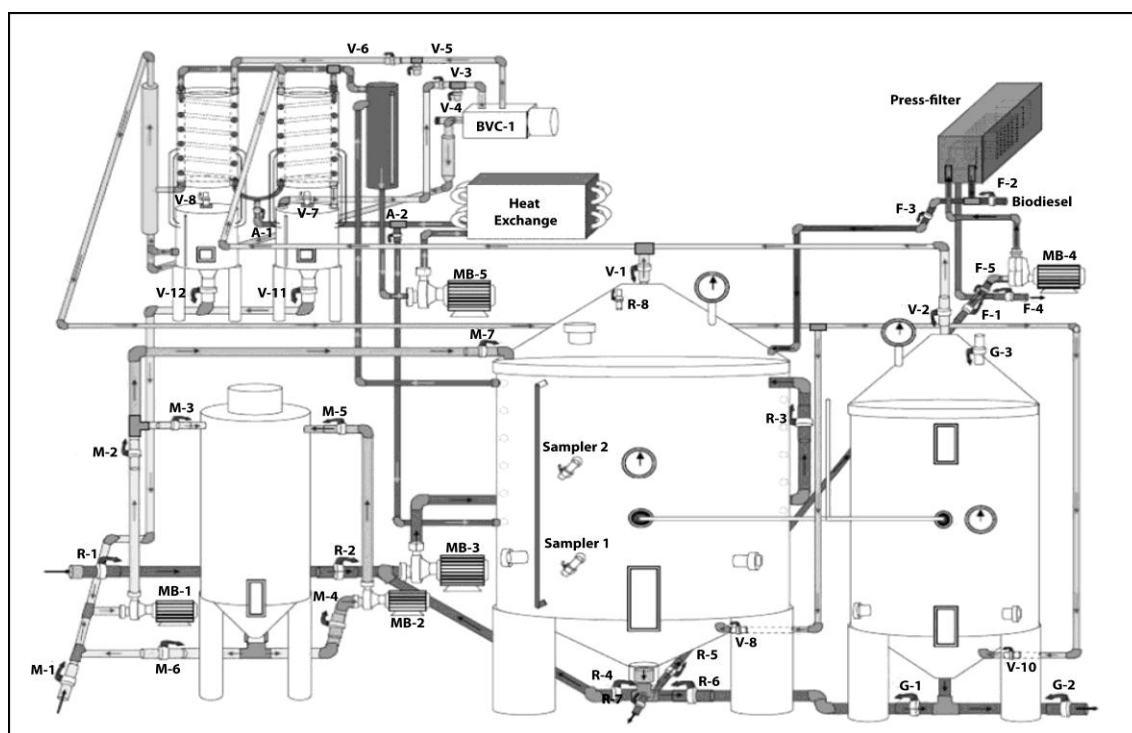


Fig. 3. Bench scale biodiesel plant.

The two biodiesels were produced using the same conditions, through alkaline transesterification process [1]. To ratio of methanol/oil - 6:1, temperature of 65 °C and 1.5 h of reaction time, it was used 1% of KOH in 85% of oil ratio (m/m). Before the transesterification process of the respective oils (virgin and frying) was performed the acidity analysis, and it was observed that the frying oil was not in accordance (1.5 mg KOH/g sample) requiring adjust with KOH of according with ANP. The reactions in laboratory scale plant occur in constant agitation and constant oil pumping in the reactor to be better homogenization. After that, the biodiesels remained approximately 30 h stopped, to be subsequently carried out the separation of glycerin and posteriorly the excess methanol was removed with heating at 65 °C for 1h.

2.2. Purification of Biodiesel

Purification was performed by dry route with 1% w/w Magnesol[®]/biodiesel, heated at 50°C under constant stirring for 30 minutes. After this time, biodiesel was vacuum filtered and the adsorbent was taken for purification [11].

2.3. Purification of Magnesol[®]

In all reactions were used 1g of Magnesol[®] from biodiesel purification process from virgin soybean oil and frying oil. The conditions used were room temperature, 30:01 (w/w) THF:Magnesol[®] ratio (washing 3 x 10 with THF) and 3 x 30min of starring, respectively. After, the test tube was taken to centrifuge where it was centrifuged for 3 minutes at rotation of 4000rpm, observing the decantation of Magnesol[®]. Subsequently, the supernatant (solvent plus impurities retained in the Magnesol[®]) was withdrawn and the product was dried at 70 °C for 24h. In the 3 extractions, the same proceduring was used and after each centrifugation, the respective amounts of solvent of the first extraction were again added, using the same purification process. The methodology used for the recovery of adsorbent from both the purification of virgin oil biodiesel and the purification of frying oil biodiesel is shown in Fig. 4.

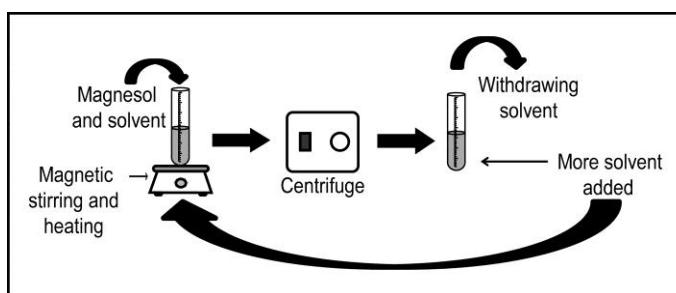


Fig. 4. Magnesol[®] purification process

2.4. Analysis of the Purified and not Purified Magnesol[®]

2.4.1. Elemental analysis

The elemental analysis (CHN) was carried out using a LECO[®] TruSpec CHN instrument. The samples were wrapped and sealed in tin aluminum foil cups and burned using the method outlined in the “Organic Application Note” for CHN in Biomass and Biofuel. The combustion process occurred at 950 °C, using ultra-high purity oxygen (99.9999% purity). Helium was used as a carrier gas for combustion products. The test was replicated three times.

2.4.2. FEG-SEM – Field emission gun scanning electron microscopy

The surface morphology of pure Magnesol[®] and recovered were studied using a FEG-SEM, FEI Inspect F50 equipment, and the samples were coated with thin layer of gold. The dimensions were calculated using the program Image J (n = 20).

2.4.3. FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy

Analyses occurred in equipment of Perkin-Elmer Spectrum One model in 4000-650cm⁻¹ range of wavenumber. For FTIR analysis it was used an attenuated total reflectance sensor (ATR-FTIR).

2.4.4. TGA – Thermogravimetry analysis

The thermal stability was evaluated by thermogravimetric analyses (TGA) SDT- Q600 model (TA Instruments) in the range of 25 °C - 800 °C with a heating rate of 20°C.min⁻¹ under nitrogen. The weight of the sample was approximately 7,8mg and realized in triplicate.

2.5. Characterization of Purified and non-Purified Biodiesel

Some parameters of the biodiesels from the virgin soybean oil and frying were analyzed in order to compare the efficiency of the purification with virgin and recovered Magnesol® in biodiesels. The main parameters were established in accordance with the rules and are described below.

2.5.1. Procedures for determination of acid value

Based on standard EN14104, was weighed 2.5 g of biodiesel in a 250 ml erlenmeyer and it was added 50 mL of ethyl ether/ethanol 2:1, stirring until complete dissolution. It was added 2 drops of phenolphthalein solution - 1% in ethanol and it was titrated with a standardized solution of NaOH - 0.1 M. The analyses were performed in triplicate and the results were expressed as mg KOH/g sample [7].

2.5.2. Procedures for determination of the glycerol

For the determination of glycerol ester contents, about 250 mg of biodiesel was transferred into a glass ballroom and added 5 ml methyl heptadecanoate - internal standard solution (C₁₇; 10 mg/ml). Approximately 1.0 µl of the prepared solution was injected into a GC-14B Shimadzu gas chromatography, equipped with a FID detector and a capillary column (DB-5MS, 30 m × 0.25 mm ID, THK 1µm, Agilent). Nitrogen gas was used as the mobile phase. The concentration of methyl esters in biodiesel samples was calculated using the GC data by the method presented in EN14103:2003(E) [14].

2.5.3. Procedures to the determination of the flash point

The flash point was determined by according ASTM D 93 [10] which limits its minimum value at 100 °C. The equipment used was FLASHPOINT TESTER – HFP339 – Pensky Martens.

3. Results and Discussion

3.1. Biodiesels Purification

3.1.1. Acid value

The Fig. 5 show the acid value of the biodiesels unpurified from and purified with virgin and recovered Magnesol®.

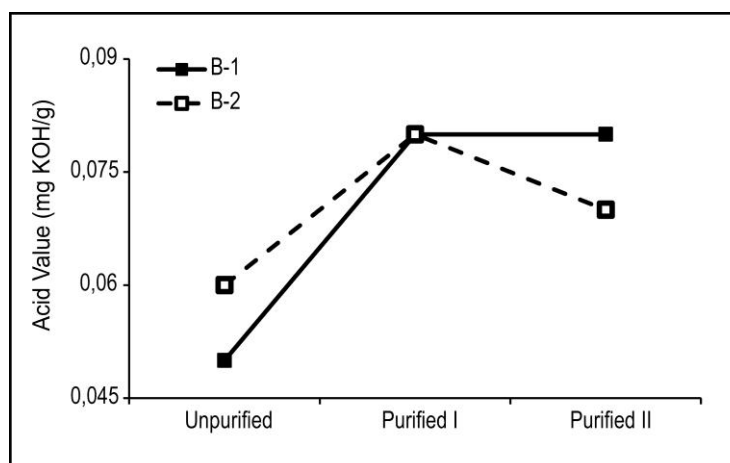


Fig. 5. Acid value of biodiesel unpurified, biodiesel purified with virgin Magnesol® (purified I) and biodiesel purified with recovered Magnesol® (purified II)

Even with the increase in the acidity index after the treatment of biodiesel with Magnesol[®], all values of the acidity index are lower than the established by ANP standard, where the document cites that only biodiesel with acidity index can be marketed lesser than 0.5 mg KOH / g sample. This increase occurs due to the affinity of Magnesol[®] to adsorb basic compounds, such as: soap and catalyst residue (KOH).

3.1.2. Glycerol amount

Figure 6 shows the amount of glycerol that Magnesol[®] removed of the biodiesel and it is observed that the Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from the virgin soybean oil was slightly effective after its purification, because the amount of glycerol found in biodiesel is within the norms (below 5%) and, therefore, is not a good parameter to analyze the efficacy of Magnesol recovery. As for the Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from the frying oil, it can be reused with good efficiency, since the amounts of glycerol found in biodiesel A2.1 (5.03%) and A2.2 (2.66%) are within the values recommended by the legislation, showing a decrease in the amount of glycerol when compared to biodiesel without being purified (A2 - 6.41%). Probably, this decrease of glycerol observed in biodiesel after to be purified with recovered Magnesol[®] is due to the characteristics of the remaining compounds in THF-purified magnesol, because it is demonstrated in the literature that residuals compounds with polar and nonpolar characteristics are found in residues of the biodiesel and these remaining in the magnesol, have greater affinity with the glycerol, helping in the purification of the biodiesel [15,16].

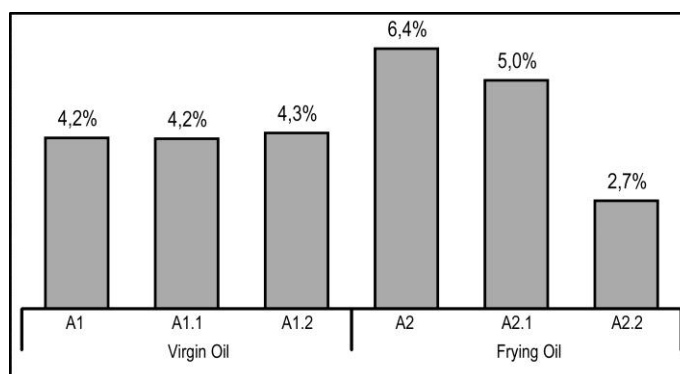


Figura 06. Quantity of glycerols in non-purified and purified biodiesel

3.1.3. Flash point and density

In 3 fractions of biodiesels synthesized from virgin oil (A1) and subsequently purified with Magnesol[®] Virgin (A1.1) and recovered Magnesol[®] (A1.2), point analyzes were performed and the results obtained were: 169 °C, 165 °C and 167 °C, respectively. The results indicate that all fractions of purified biodiesel have values accepted by ANP, demonstrating good reusability after passing through the purification processes. The same flash point analyzes were performed from 3 fractions of biodiesels synthesized from frying oil (A2) and purified with Magnesol[®] Virgin (A2.1) and recovered Magnesol[®] (A2.2), yielding the results of 159 °C, 158 °C and 160 °C, respectively. These results are in accordance with ANP 07/2008 standards that establish a flash point of 100 °C as the minimum value to be used [4].

3.2. Magnesol[®] Purification

The process 1 and 3 correspond to the solvents used to purify the Magnesol[®] used in the purification of biodiesels derivatives virgin oil, while the process 2 and 4 correspond to the solvents used to purify the Magnesol[®] used in the purification of biodiesels derivatives frying oil. Results of the elemental analysis corresponding the related process showed best results to the Magnesol[®] used in the purification of biodiesels from virgin oil. Consequently, after the reaction 4, it was decided optimizer the adsorbent purification process only with the Magnesol[®] used in the purification of biodiesels derivatives virgin oil, for later, apply to the Magnesol[®] used in the purification of biodiesels derivatives frying oil (Table 1).

Table 1. Optimization of the Magnesol[®] purification process and carbon amount found in samples

R.	Solvent	Temp (°C)	Proportion Solv.:Adsorbp. (g:g)	Stage *3x (g)	Reaction Time (min)			Carbon Amount (%)*
					t ₁	t ₂	t ₃	
1	NaOH	r.t	20:1		90	-	-	21.03
2	NaOH	r.t	20:1		90	-	-	18.18
3	Hexane	r.t	20:1		90	-	-	8.69
4	Hexane	r.t	20:1		90	-	-	11.72
5	Hexane	r.t	15:1	*3x 5	30	30	30	9.74
6	Hexane	50	15:1	*3x 5	30	30	30	9.20
7	Ethyl acetate	r.t.	15:1	*3x 5	30	30	30	5.72
8	Ethyl acetate	50	15:1	*3x 5	30	30	30	5.66
9	THF	r.t	15:1	*3x 5	30	30	30	4.31
10	THF	50	15:1	*3x 5	30	30	30	4.40
11	Ethanol	r.t	15:1	*3x 5	30	30	30	6.13
12	Dichloromethane	r.t	15:1	*3x 5	30	30	30	9.15
13	Acetonitrile	r.t	15:1	*3x 5	30	30	30	9.79
14	THF	r.t	30:1	*3x 10	30	30	30	3.89
15	THF	r.t	45:1	*3x 15	30	30	30	3.83
16	THF	r.t	60:1	*3x 20	30	30	30	3.75
17	THF	r.t	15:1	*3x 5	20	20	20	8.93
18	THF	r.t	15:1	*3x 5	10	10	10	8.14
19	THF	r.t	15:1	*3x 5	5	5	5	10.92

R.: Optimization process; r.t: Room Temperature; *3: number of times

The elemental analysis of virgin Magnesol[®] not showed any percentage of carbon, thus all carbon found after the purification of the adsorbent is impurity derived from biodiesels. In the Magnesol[®] recovery process, the parameters optimized were: reactional time, solvent and its ratios and temperature. Above is Table 1 with the 19 Magnesol[®] recoveries carried out in this work. As the goal of this analysis was to determine the amount of carbon and the reactions that demonstrated more efficient were: reactions 9, 10, 14, 15, 16.

Magnesol[®] purification was performed using several solvents of different polarities in order to verify the influence of the dielectric constant in the purifications of biodiesels, because it is known that the by-products of biodiesel synthesis have polar and nonpolar characteristics. Knowing the dielectric constant (μ) of the solvents, it was expected that the solvents with higher degree of polarity, such as H₂O (used to make the solution of NaOH), $\mu = 80$; CH₃CN, $\mu = 37$; ethanol, $\mu = 30$) were the least effective. The CH₂Cl₂, although show $\mu = 9.1$, very close to μ of THF ($\mu = 7.5$), also does not provide satisfactory results, perhaps for not show hydrogen interactions with the by-products generated in biodiesel synthesis. Regarding ethyl acetate ($\mu = 6.02$), can be seen very close purification rates to THF, because ethyl acetate has a μ slightly smaller than THF and it has the possibility of making hydrogen interactions with compounds withdrawn from the process biodiesel purification.

In relation to the effect of the temperature in the reaction, it is observed that the increase in temperature (25 to 50°C) in the purification process of Magnesol[®] does not contribute significantly to a better result, observing in the reactions in which the respective solvents were used hexane (reactions 05 and 06) and ethyl acetate (reactions 07 and 08), a little bit decrease in impurities (amount of C (0.54% and 0.06%, respectively). In addition, when comparing the THF solvent at 25 and 50 °C shows a little bit variation in the amount of carbon (4.31 and 4.44%, respectively).

Another parameter analyzed in the reaction was the number of extractions and when comparing reactions 04 and 05, it is evident that when 3 extractions are used (reaction 05) instead of a single (batch), the purification of Magnesol[®] is more effective, even using 25% less solvent. Subsequently, by comparing the amount of solvent, it was observed that when increasing the amount of THF in the proportions solvent / adsorbent from 15:1 (reaction 09) to 30:1 (reaction 14), Magnesol[®] was obtained with quantity of C 0.42% lower, and when testing the purification of Magnesol[®] by increasing the proportion of solvent / adsorbent to 45:1 and 60:1 (reactions 15 and 16, respectively), a very small decrease in impurity was observed, 0.06 and 0.08%, respectively, showing that from the solv./adsorbent ratio 30:1, there is not a considerable gain in impurities reduction. And finally, when the contact time between the solvent and Magnesol[®] was decreased, a decrease in the purification efficiency of the solvent was observed, indicating that the solvent and the Magnesol[®] are required to remain in contact for 30 minutes. At each step during the washing process.

3.3. Caracterization of Purified and Unpurified Magnesol[®]

In order to justify the efficiency of the recovery of Magnesol[®] (purified), SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy-Field Emission Gun) analyzes were performed, where it was possible to compare the morphology and particle diameter. In addition, through the FTIR analysis it was possible to compare which chemical groups the

Magnesol[®] can retain in their structure as well as the efficient recover process. However, the thermogravimetric analysis was performed, where the different degradation temperatures of the virgin Magnesol[®] and the recovered can be compared.

3.3.1. SEM-FEG

From the micrographs obtained by SEM-FEG were calculated the particle diameters of (a and d) Pure Magnesol[®], (b and e) Magnesol[®] used to purify biodiesel derived from frying oil and (c and f) Magnesol[®] used to purify biodiesel derived from virgin oil. The Fig. 7 shows the SEM-FEG of virgin and recovered Magnesol[®] from the purification of biodiesels derivatives virgin and frying soybean oils.

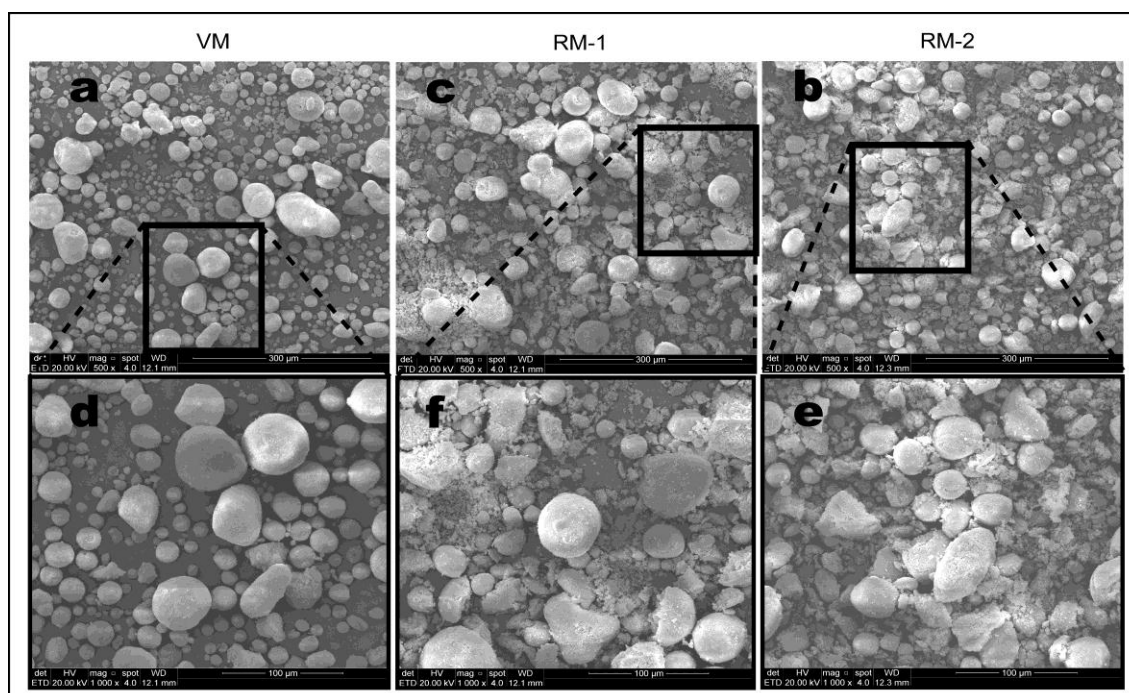


Fig. 7. Micrographs, magnification of 600x: (a)Virgin Magnesol[®], (b)Recovered Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from frying oil and (c) Recovered Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from virgin oil. The images (d), (e) and (f) respectively in 1000x of magnification.

It is noted that the process of purification and recovery causes the break of part of its structure probably due to agitation and temperature of these processes. This corroborates with the previous results regarding the reuse of Magnesol[®] because the structure remains porous and the breaking of part of the spherical structures increases the contact surface, compensating for the probable decrease in Magnesol[®] efficiency that can occur with the little contamination that remains after the recover process.

3.3.2. FTIR

Below in Fig. 8, it shows the spectra of virgin, contaminated and recovered Magnesol[®].

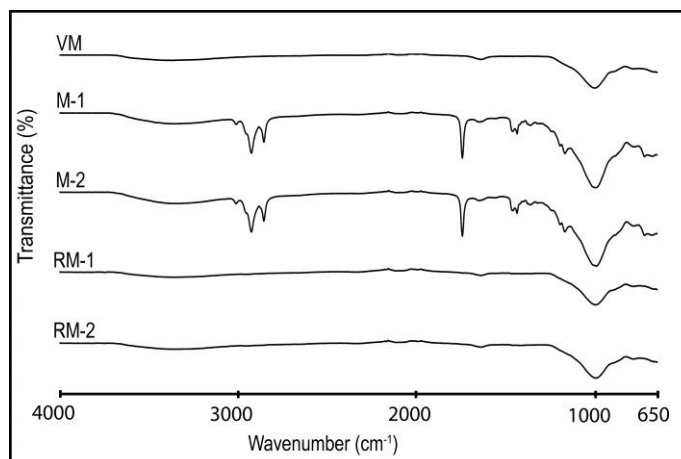


Fig. 8. FTIR Spectra of virgin and recovered Magnesol[®].

Comparing the first spectrum with the spectra M1 and M2, not difference is noted, namely, the recovery Magnesol[®] (spectrum M1 and M2) demonstrate be compatible with the virgin Magnesol[®]. It may be further noted that the spectra M1 and M2 show some characteristic bands having absorptions between 3000 and 2800 cm^{-1} C-H and these are compatible with the presence of carbon sp^3 (carbon have just the sigma bonds (σ)). The bands between 1820 and 1630 cm^{-1} show carbonyls functions C=O and the region 1599 to 1500 cm^{-1} are sigma (σ) and pi (π) bonds, i.e., unsaturated bonds between C=C [14]. With this, it can be observed that the recovered Magnesol[®] (spectra RM1 and RM2, respectively) do not contain the infrared absorption bands found in the spectra M1 and M2, and thus, resembling the Virgin Magnesol[®] FTIR spectrum.

3.3.3. Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

From the thermograms in Fig. 9, it is observed that the degradation of virgin Magnesol[®] (VM) occurs in a single step. However, the degradation of the recovered Magnesol[®] (RM-1 and RM-2) occurs in two steps, because there are presence of contaminants in the purified biodiesel in which the THF solvent was not capable of the remove. This result was proven due to the presence of carbon in the elemental analysis.

The VM, RM-1 and RM-2 are the first maximum loss mass in temperature at 83 °C, 76 °C and 74 °C, respectively. This result is expected due to volatile components and water steam beginning to be released in this first range of temperature observed at 42 °C, 42 °C and 35 °C and finished at 230 °C, 266 °C and 266 °C, respectively. In addition, a second maximum mass loss temperature was observed for RM-1 and RM-2 (408 °C and 446 °C, respectively), this temperature range was expected due to small amount of carbon found in products.

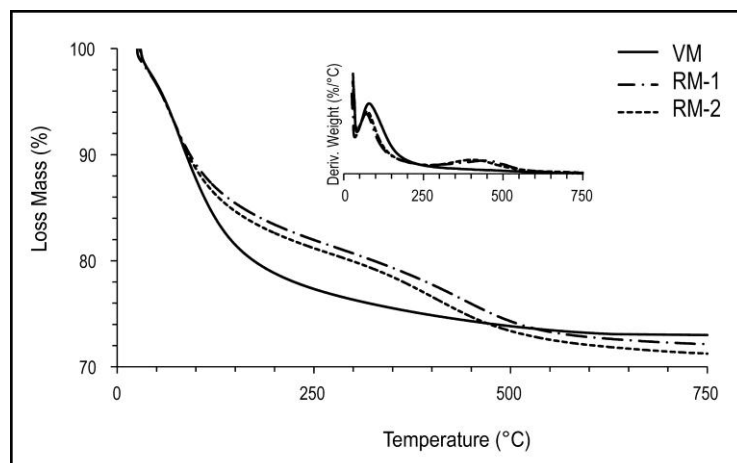


Fig. 9. TGA and DTGA graphs of (VM) virgin Magnesol[®], recovered Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from virgin oil (RM-1) and recovered Magnesol[®] from the purification of biodiesel from frying soybean oil (RM-2).

4. Conclusion

Through the analysis of total carbon, it can be observed that the methodology used in the purification of Magnesol[®] is satisfactory, since approximately 3.90% of carbon was found after the washing process with THF and this was proven through the infrared analyzes, where it is observed the absence of signals around 2900 and 2700 cm^{-1} in the purified Magnesol[®], as well as, the decrease of the signal in 1000 cm^{-1} , resembling virgin Magnesol[®].

After the Magnesol[®] is purified with THF (t.a., 30:1 (solv./Magnesol[®]); 3 stages, during 10 min. each wash), it is observed that different behaviors are evidenced, because for the Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from the virgin soybean oil, it can use it at most 2 times without losing its efficiency. While reusing Magnesol[®] used in the purification of biodiesel from soybean oil used in frying, it can be used at least 2 times, as no loss of efficiency was observed. These results were verified in both glycerol analyzes presented in this study.

After the tests of acidity, glycerol, flash point and density, it was found that biodiesel after being purified with Magnesol[®], are in conditions to be used in the industries, but with less glycerol, that is the main impurity.

5. Acknowledgment

PGETEMA - Graduate Program in Engineering and Technology of Materials; IPR - Institute of Petroleum and Natural Resources; LOR - Laboratory Organometallic and Resins PUCRS, Laspi - Systems Laboratory and Industrial Processes, PET Chemistry / PUCRS - Program of education Tutorial and Braskem SA.

6. References

- [1] K.T. Kucek, M.A.F. César-Oliveira, H.M. Wilhelm, L.P. Ramos, Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 385–392.
- [2] G. Aydin, The Modeling and Projection of Primary Energy Consumption by the Sources, *Energy Sources, Part B Econ. Planning, Policy.* 10 (2014) 67–74. doi:10.1080/15567249.2013.771716.

- [3] R. Ferrari, V. Oliveira, A. Scabio, Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator, *Quim. Nova.* 28 (2005) 19–23. doi: 10.1590/S0100-40422005000100004.
- [4] I. Lôbo, S. Ferreira, R. Cruz, Biodiesel: quality parameters and analytical methods, *Quim. Nova.* 32 (2009) 1596–1608. doi:10.1590/S0100-40422009000600044.
- [5] C.S. Faccini, M.E. Da Cunha, M.S.A. Moraes, L.C. Krause, M.C. Manique, M.R.A. Rodrigues, E. V. Benvenutti, E.B. Caramão, Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 558–563. doi:10.1590/S0103-50532011000300021.
- [6] R. Gomide. *Operações unitárias: operações de transferência de massa*, v. 4, 1ª ed. São Paulo: Edição do Autor, 1988. 444p.
- [7] M.J. Alves, I.V. Cavalcanti, M.M. Resende, V.L. Cardoso, M.H. Reis, Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. *Ind. Crop. Prod.* 89 (2016) 119–127.
- [8] V.K.W.S. Araujo, S. Hamacher, L.F. Scavarda, Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4415–4422.
- [9] S. Turan, A. Yalcuk, Regeneration of used frying oil, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 90 (2013) 1761–1771.
- [10] S. Lin, C. Akoh, E. Reynolds, The recovery of used frying oils with various adsorbents, *J. Food Lipids.* 5 (1998) 1–16.
- [11] R. Farag, A. El-anany, Improving the quality of fried oils by using different filter aids, *J. Sci. Food Agric.* 86 (2006) 2228–2240.
- [12] T. Sabudak, M. Yildiz, Biodiesel production from waste frying oils and its quality control, *Waste Manag.* 30 (2010) 799–803.
- [13] F. Sundus, M.A. Fazal, H.H. Masjuki, Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 70 (2017) 399–412.
- [14] EN 14103:2003 (E), Fat and Oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, European Committee for Standardization (2003).
- [15] P M. Panagiotopoulou, M. Tsimidou. *Solid Phase Extraction: Applications to the Chromatographic Analysis of Vegetable Oils and Fats.* *Grasas y Aceites*, vol. 53, p. 84-95, 2002.

[16] I. Wretensjö, B. Karlberg. Characterization of Sterols in Refined Borage Oil by GC–MS. *JAOCS*, vol. 79, n. 11, p. 1069–1074, 2002.

6. CONCLUSÕES

Através da análise do carbono total, pode-se observar que a metodologia utilizada na purificação do Magnesol[®] é satisfatória, pois aproximadamente 3,90% do carbono foi encontrado após o processo de lavagem com THF e isso foi comprovado através da análise infravermelha, onde é observou a ausência de sinais em torno de 2900 e 2700cm⁻¹ no Magnesol[®] purificado, bem como a diminuição do sinal em 1000cm⁻¹, semelhante ao Magnesol[®] virgem.

Após o Magnesol[®] ser purificado com THF (ta, 30: 1 (solv./Magnesol[®]); 3 etapas, durante 10 min. Cada lavagem), observa-se que diferentes comportamentos são evidenciados, pois para o Magnesol[®] utilizado na purificação De biodiesel a partir do óleo de soja virgem, pode ser utilizado no máximo 2 vezes sem perder a sua eficiência. Ao reutilizar o Magnesol[®] utilizado na purificação de biodiesel a partir de óleo de soja utilizado na fritura, ele pode ser usado pelo menos 2 vezes, pois nenhuma perda A eficiência foi observada. Esses resultados foram verificados em ambos os ésteres de glicerol apresentados neste estudo.

Após os testes de acidez, glicerol, ponto de fulgor e densidade, verificou-se que o biodiesel depois de ser purificado com Magnesol[®] está em condições de ser usado nas indústrias, mas com menos glicerol, essa é a principal impureza.

Através da reutilização do Magnesol no processo de purificação do biodiesel, as empresas tendem a diminuir os gastos na compra deste produto e também com o seu descarte, visto que não precisará pagar para enviar aos aterros sanitários.

No âmbito social, poderá reaproveitar os subprodutos extraídos da síntese do biodiesel, produzindo sabão a preço mais acessível para a população de baixa renda, visto que as impurezas contidas no biodiesel contêm mono, di e triacilgliceróis que não reagiram como mostrado neste artigo. Com relação ao THF usado no processo de purificação do magnesol, o mesmo poderá ser destilado e reutilizado novamente, fechando o ciclo produtivo no processo de purificação do biodiesel e,

contribuindo desta maneira com o meio ambiente através da não geração de resíduos.

Nas análises de cromatografia nos biodieseis, foi possível perceber uma diferença de rendimento entre o biodiesel não purificado do purificado I e II, porém, o biodiesel purificado I (com Magnesol virgem) demonstrou o melhor resultado entre todos. Com esta análise pode-se concluir que ainda há como evoluir neste estudo de recuperação do Magnesol, a fins de obter melhores conversões do biodiesel através da eliminação de subprodutos. Também é importante destacar a necessidade de realizar replicatas das amostras de biodiesel, visto que neste trabalho só se trabalhou com uma batelada de biodiesel produzido com dois tipos de óleos (Soja rgem e de Fritura).

A Análise elementar de carbono também mostrou que podem haver melhorias no processo de recuperação do Magnesol para que a porcentagem de carbono residual da amostra permaneça abaixo de 1%. O mesmo pode-se concluir com a análise de TGA, onde foi perceptível a quantidade de carbono residual nas amostras.

Em relação ao índice de acidez dos biodieseis, Ponto de Fulgor, IV e MEV, pode-se concluir que o estudo atingiu as metas esperadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fazer Fácil. Motor a diesel, funcionamento. Disponível em: <http://www.fazerfacil.com.br/carros/motor_diesel.htm>. Acesso em: 23/02/2017
- [2] Universidade Federal Fluminense. Centro de Excelência em Economia da Energia. Perspectivas de Importação de Óleo Diesel no Brasil. Niterói-RJ, 2015. 24p.
- [3] BR Petrobras. Óleo Diesel. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeltricas/oleodiesel!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwsLQ_2CbEdFAHrtAYU!/>. Acesso em: 16 de agosto de 2015.
- [4] Geris, R.; Dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. de S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Química Nova, Vol. 30, N° 5, p. 1369-1373, 2007.
- [5] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. da S.; Scabio, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, N° 1, p. 19-23, 2005.
- [6] Ma, F.; Hanna, F. A. Biodiesel production: a review. Elsevier, Bioresource Technology, vol 70, p. 1-15, 1999.
- [7] Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, v. 32, N° 6, p. 1596-1608, 2009.

[8] Brasil. Câmara dos Deputados. Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Biodiesel e a Inclusão Social. Brasília, 2004, 186 p.

[8] BR Petrobras. Óleo Diesel. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>>. Acesso em: 16 de agosto de 2015.

[9] Faccini, C. S. Uso de adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de soja. Porto Alegre. 2008. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

[11] Biodieselbr. O que é o biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel.htm>>. Acesso em: 16 de agosto de 2015.

[12] Brasil. Ministério da Educação. Secretaria da Educação Profissional e Tecnológica. Biodiesel. Brasília, 2006, 32 p.

[13] Brasil. Serviço Brasileiro de Apoio às Micros e Pequenas Empresas (SEBRAE). Biodiesel. Brasília, 2007, 68 p.

[14] University of Idaho. A workshop for the 2008 biodiesel conference and expo. Biodiesel production technology: Moscow, Idaho, 2008.

[15] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45. Rio de Janeiro, agosto de 2014. 8 p.

[16] Brasil. Ministérios da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Relatório apresentado a Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel. Benefícios Ambientais da Produção e do Uso do Biodiesel – 1ª Edição. Brasília, 2013, 36 p.

[17] BENEVIDES, M. de S. L. Estudo sobre a Produção de Biodiesel a partir de Oleaginosas e Análise de Modelos Cinéticos do Processo de Transesterificação Via

Catálise Homogênea. Angicos. 2011. 76 p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Rural do Semi-Árido Campus Angicos. Brasil.

[18] Shishir, M. H.; Parag R. G.; Virendra K. R. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 827-832, 2010.

[19] Sabudak, T.; Yildiz, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management*, v. 30, p. 799-803, 2010.

[20] Associação Brasileira para sensibilização, coleta e reciclagem de resíduos de óleo comestível. *Ecóleo*. Disponível em: <<http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>>. Acesso dia 16 de agosto de 2015.

[21] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, n° 3, 2007.

[22] Universidade Federal de Itajubá. Faculdade de engenharia hídrica. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. Minas Gerais. 11 p.

[23] Costa, A. E. Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. Florianópolis. 2010. 163p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

[24] Vasques, E. C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. Curitiba. 2010. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Brasil.

[25] Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p. 363-378, 2005.

- [26] Predojevic Z. J.; The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*, v. 87, p. 3522-3528, 2008.
- [27] Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, V. 32, nº. 3, p. 776-792, 2009.
- [28] Berrios, M.; Martín, M. A.; Chica, A. F.; Martín, A. Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, v. 88, p. 3625-3631, 2011.
- [29] Biodiesel Magazine. Adsorbing It All. Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com/articles/239/adsorbing-it-all>>. Acesso dia 16 de agosto de 2015.
- [30] Dias, J. M.; Alvin-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, v. 87, p. 3572-3578, 2008.
- [31] Lertsathapornsuk, V.; Pairintra, R.; Aryasuk, K.; Krisnangkura, K. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. *Fuel Processing Technology*, v. 89, N° 12, p. 1330-1336, 2008.
- [32] Karaosmanoglu, F.; Cigizoglu K. B.; Tüter M.; Ertekin S.; Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy Fuel*, v. 10, p. 890-895, 1996.
- [33] Canakci, M.; Van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

[34] Make Biodiesel. Drywashing Biodiesel with Magnesol. Disponível em: <<http://www.make-biodiesel.org/Dry-Washing-Biodiesel/dry-wash-biodiesel-with-magnesol.html>>. Acesso dia 16 de agosto de 2015.

[35] Faccini, C. S.; Cunha, M. E.; Moraes, M. S. A.; Krause, L. C. ; Manique, M. C.; Rodrigues, R. A.; Benvenuti, E. V.; Caramão E. B. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, N° 3, p. 558-563, 2011.

[36] Berrios, M.; Skelton, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 459-465, 2008.

[37] McNeill, J.; Kakuda, Y.; Kamel B.; Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 63, N° 12, p. 1564-1567, 1986.

[38] Wang, Y.; Wang, X.; Liu, Y.; Ou, S.; Tan, Y.; Tang, S.; Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. *Fuel Process Technology*, v. 90, N° 3, p. 422-427, 2009.

[39] Paula, A. J. A.; Krügel, M.; Miranda, J. P.; Rossi, L. F. S.; Neto, P. R. C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. *Química Nova*, v. 34, N° 1, p. 91-95, 2011.

[40] Manique, M. C.; Faccini, C. S.; Onorevoli, B., Benvenuti, E. V.; Caramão, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v. 92, p. 56-61, 2012.

[41] Cunha, M. E. Caracterização de Biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. Porto Alegre. 2008. 86p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

[42] Pereira, J. E. S. Síntese de biodiesel a partir do farelo de arroz via catálise enzimática. Porto Alegre. 2013. 116p. Dissertação (Mestrado em engenharia e Tecnologia dos Materiais). Faculdade de engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[43] Lopes, W. A.; Fascio, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. Química Nova, v. 27, nº. 4, p. 670-673, 2004

8. ANEXOS

8.1. Influência da Purificação do Biodiesel com o Magnésio Avaliado pelo Índice de Sabão.

Os gráficos (Figura 8.1 e 8.2) a seguir mostram o comportamento das diferentes concentrações, temperatura e tempo na purificação dos biodieseis (com óleo virgem e fritura) com o Magnésio na análise de índice de sabão.

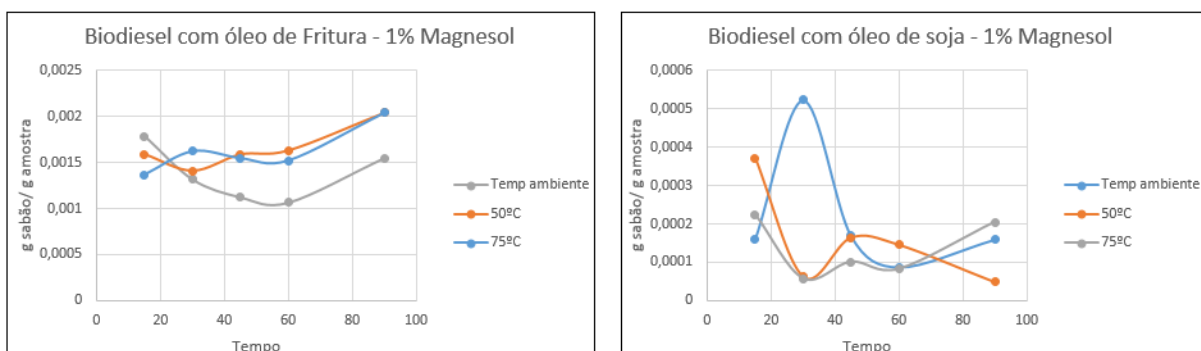


Figura 8.1 Gráfico da influência de 1% de Magnésio na purificação do biodiesel com óleo de fritura e com óleo virgem no parâmetro de índice de sabão

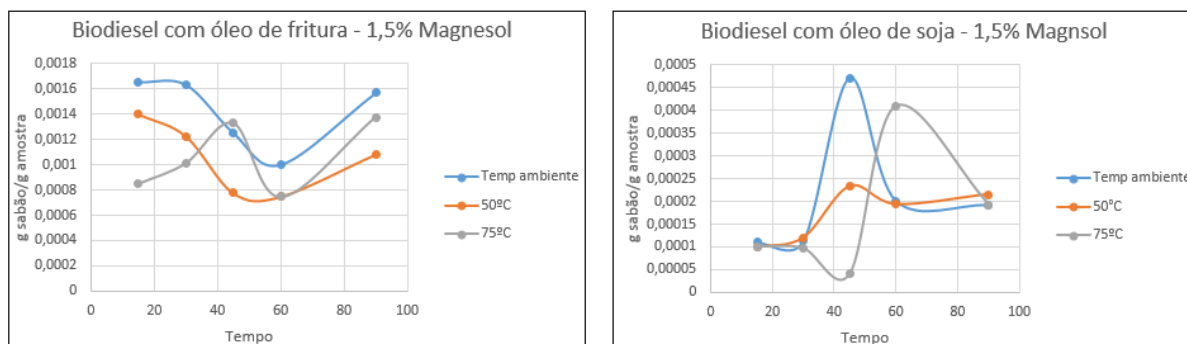


Figura 8.2 Gráfico da influência de 1,5% de Magnisol na purificação do biodiesel com óleo de fritura e biodiesel com óleo de soja no parâmetro de índice de sabão

8.2. Influência da Purificação do Biodiesel com o Magnisol Avaliado pelo Índice de Acidez.

Os gráficos (Figura 8.3 e 8.4) a seguir mostram o comportamento das diferentes concentrações, temperatura e tempo na purificação dos biodieseis (a partir do óleo virgem e do óleo de fritura) com o Magnisol na análise de índice de acidez.

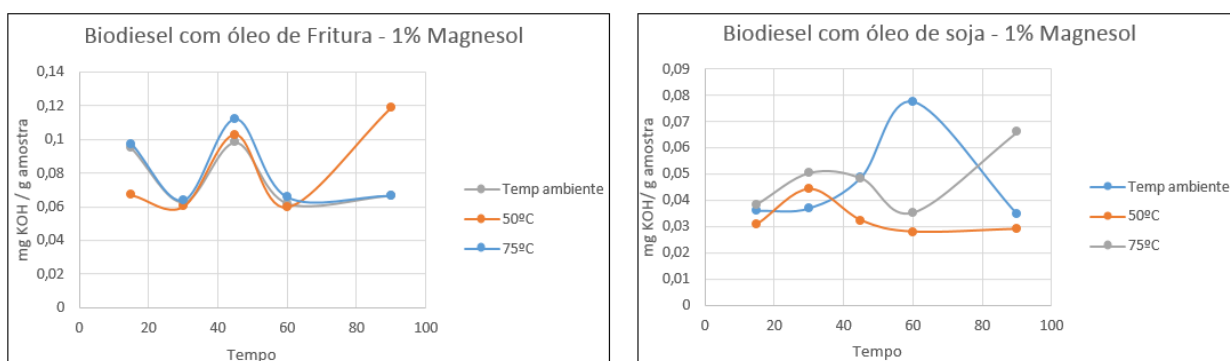


Figura 8.3 Gráfico da influência de 1% de Magnisol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura e biodiesel a partir do óleo de soja no parâmetro de índice de acidez

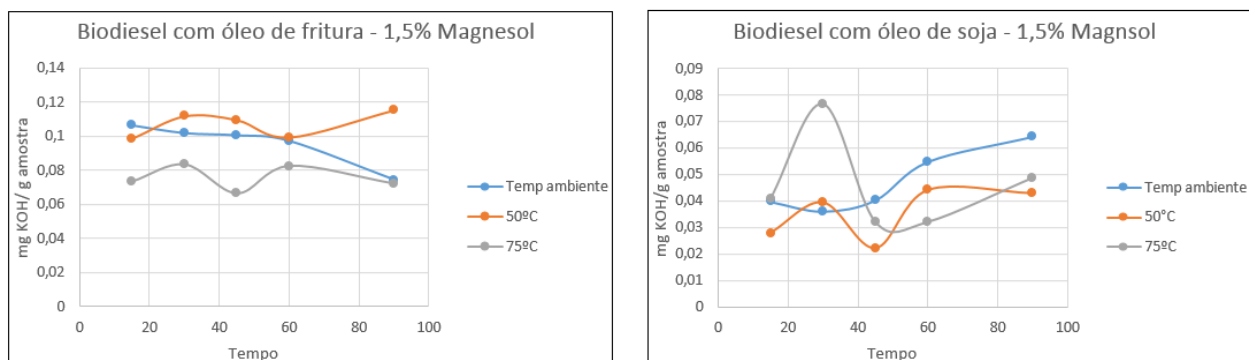


Figura 8.4 Gráfico da influência de 1,5% de Magnisol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura e biodiesel a partir do óleo de soja no parâmetro de índice de acidez

8.3. TGA das Amostras de Magnisol antes da purificação

Os gráficos (Figura 8.5, 8.6, 8.7, e 8.8) a seguir mostram o comportamento das diferentes temperaturas e tempos reacionais na purificação dos biodieseis (com óleo virgem e fritura) com o Magnisol na análise termogravimétrica (TGA).

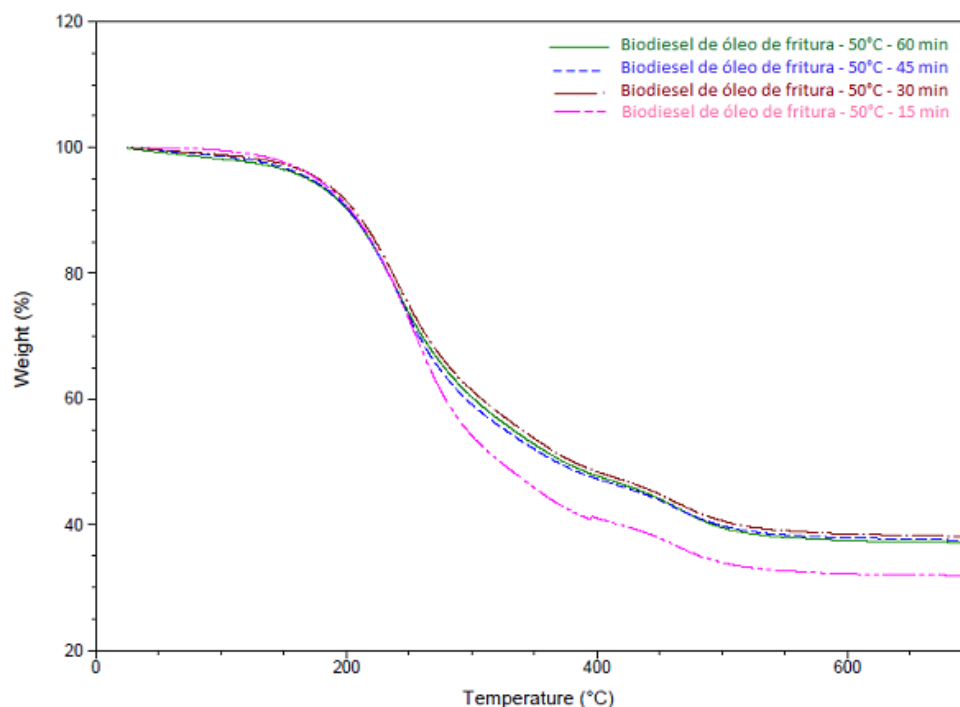


Figura 8.5 Gráfico da influência de 1,0% de Magnisol na purificação do biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos a 50°C pela análise termogravimétrica.

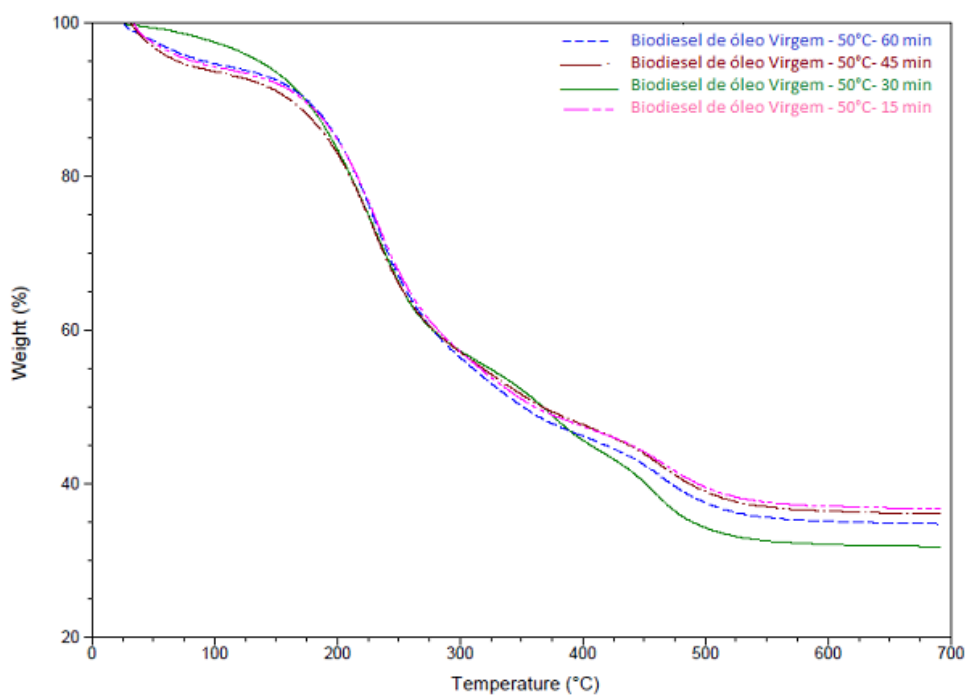


Figura 8.6 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel a partir do óleo virgem em diferentes tempos a 50°C pela análise termogravimétrica.

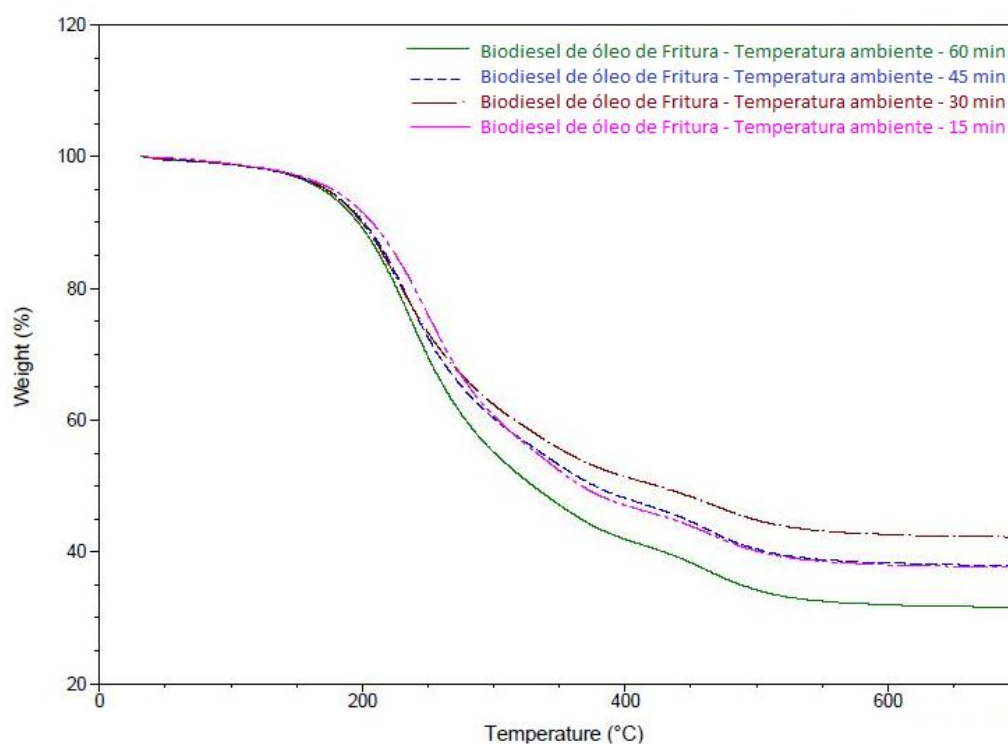


Figura 8.7 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura em diferentes tempos a temperatura ambiente pela análise termogravimétrica.

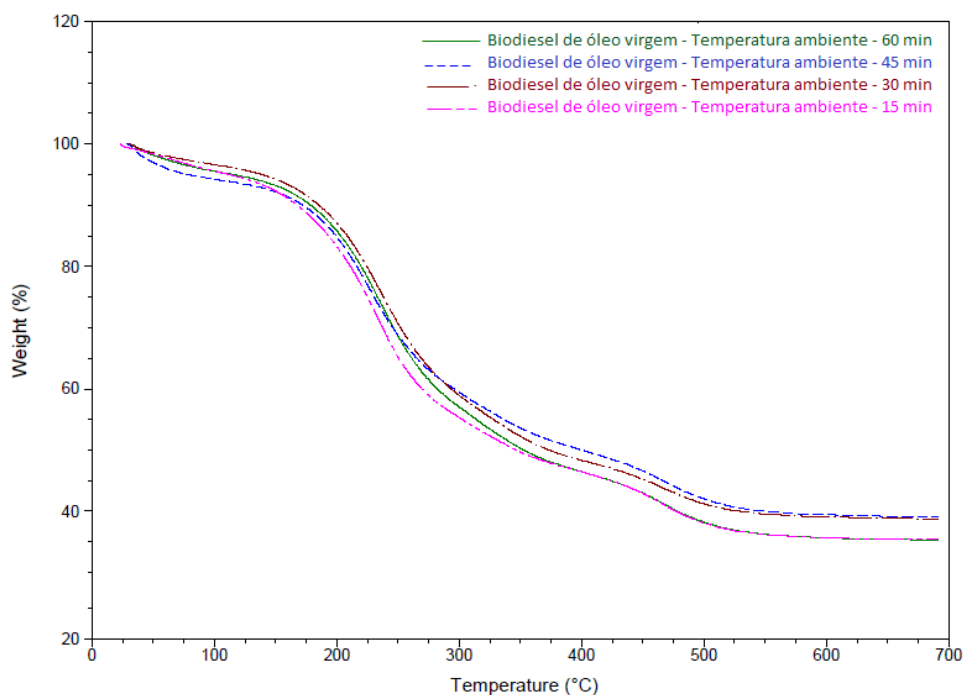


Figura 8.8 Gráfico da influência de 1,0% de Magnesol na purificação do biodiesel com óleo de fritura em diferentes tempos a temperatura ambiente pela análise termogravimétrica.

8.4. Análise de absorção praticada em PVC

As Figuras 8.9, 8.10, 8.11, 8.12 e 8.13, apresentam imagens tiradas do microscópio óptico, em uma magnificação de 80 X, para a comparação da absorção do Magnesol em diferentes tempos e temperaturas. Este teste é utilizado para verificação de adsorção do PVC.

Biodiesel de óleo virgem – 80,0 x Magnificação – Temperatura ambiente

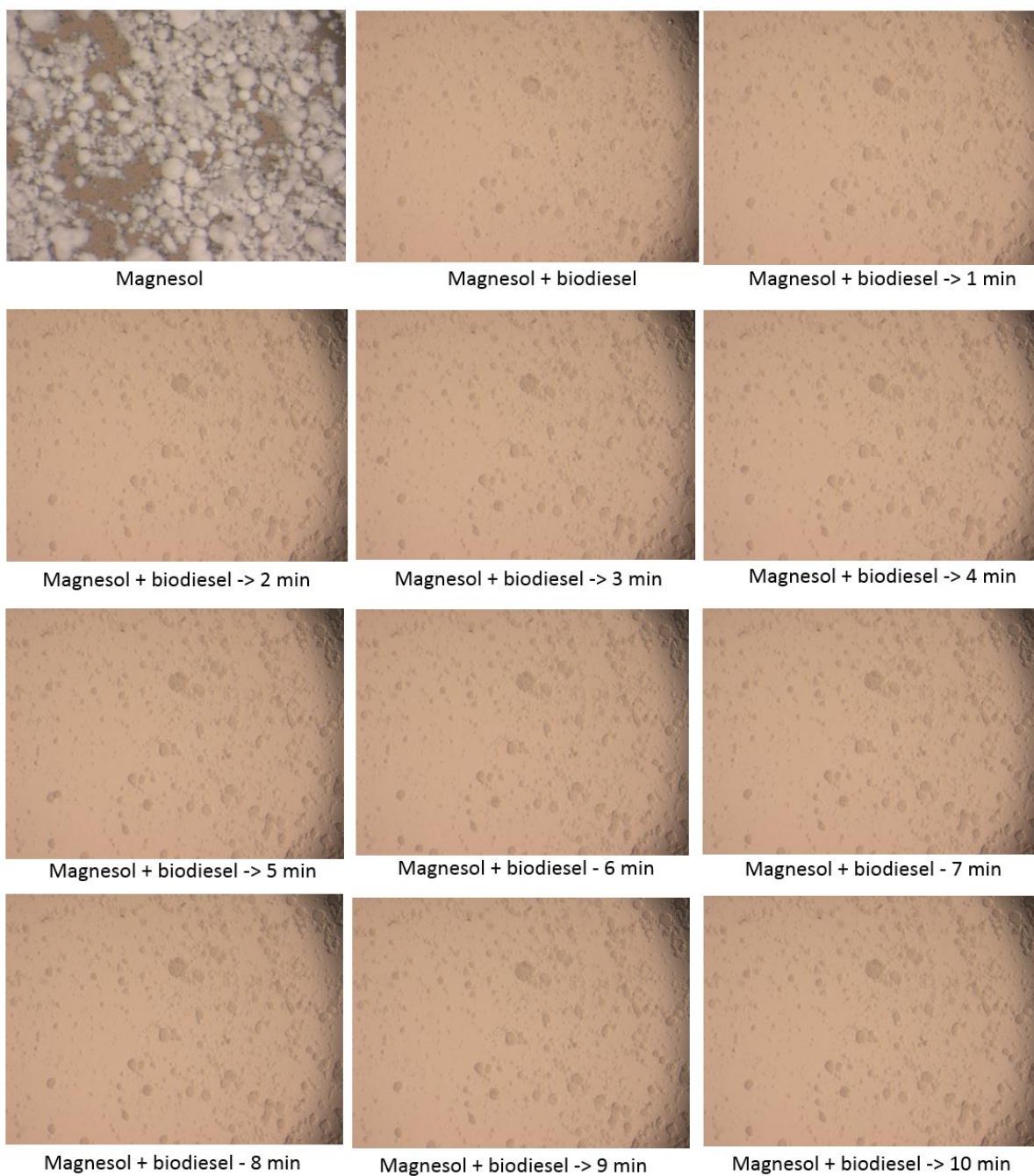


Figura 8.9 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnisol no biodiesel de óleo virgem em diferentes tempos e com temperatura ambiente.

Biodiesel de óleo Fritura – 80,0 x magnificação – Temperatura ambiente

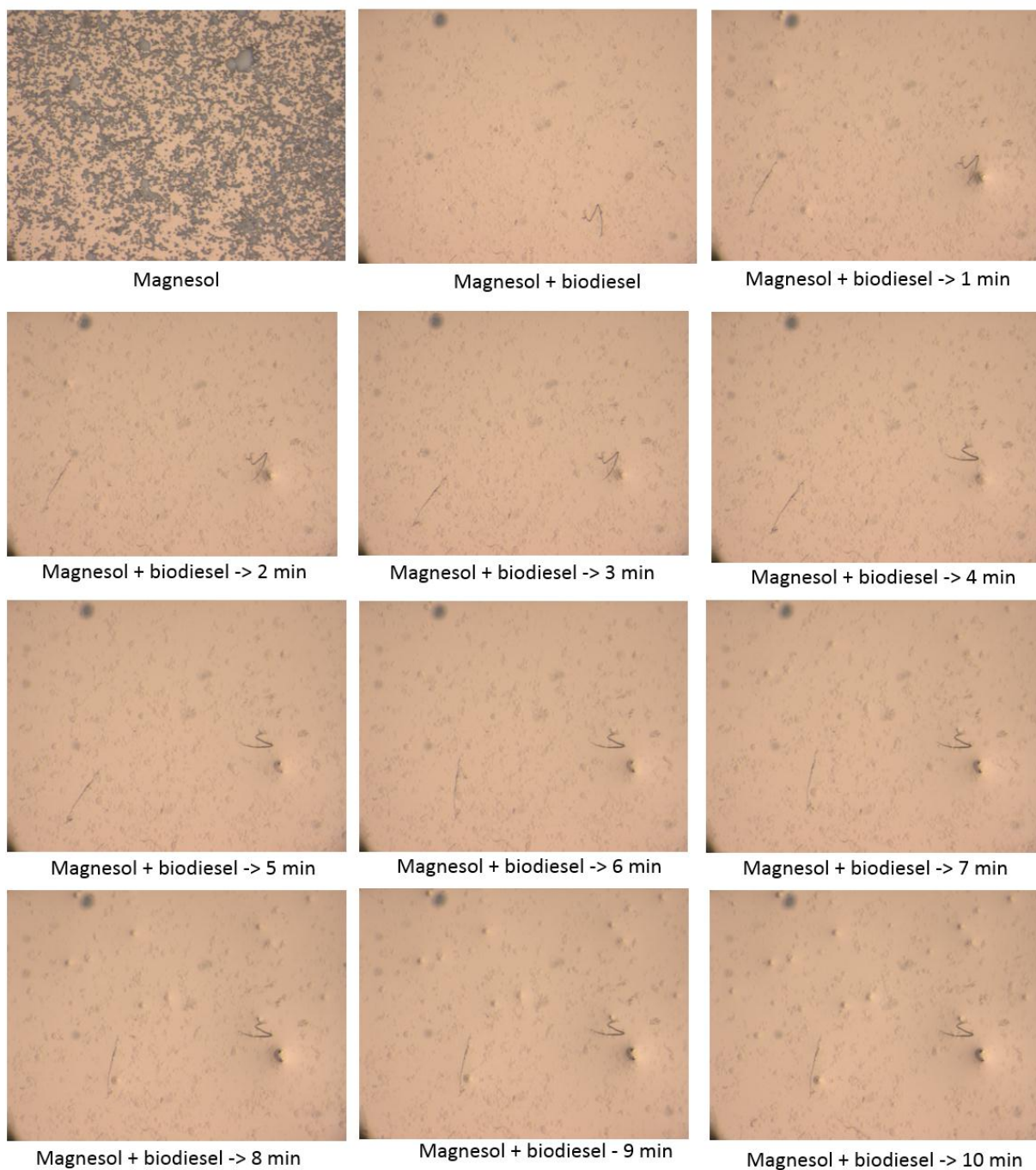


Figura 8.10 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnisol no biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos e a temperatura ambiente.

Biodiesel de óleo virgem – 80,0 x magnificação – 50°C

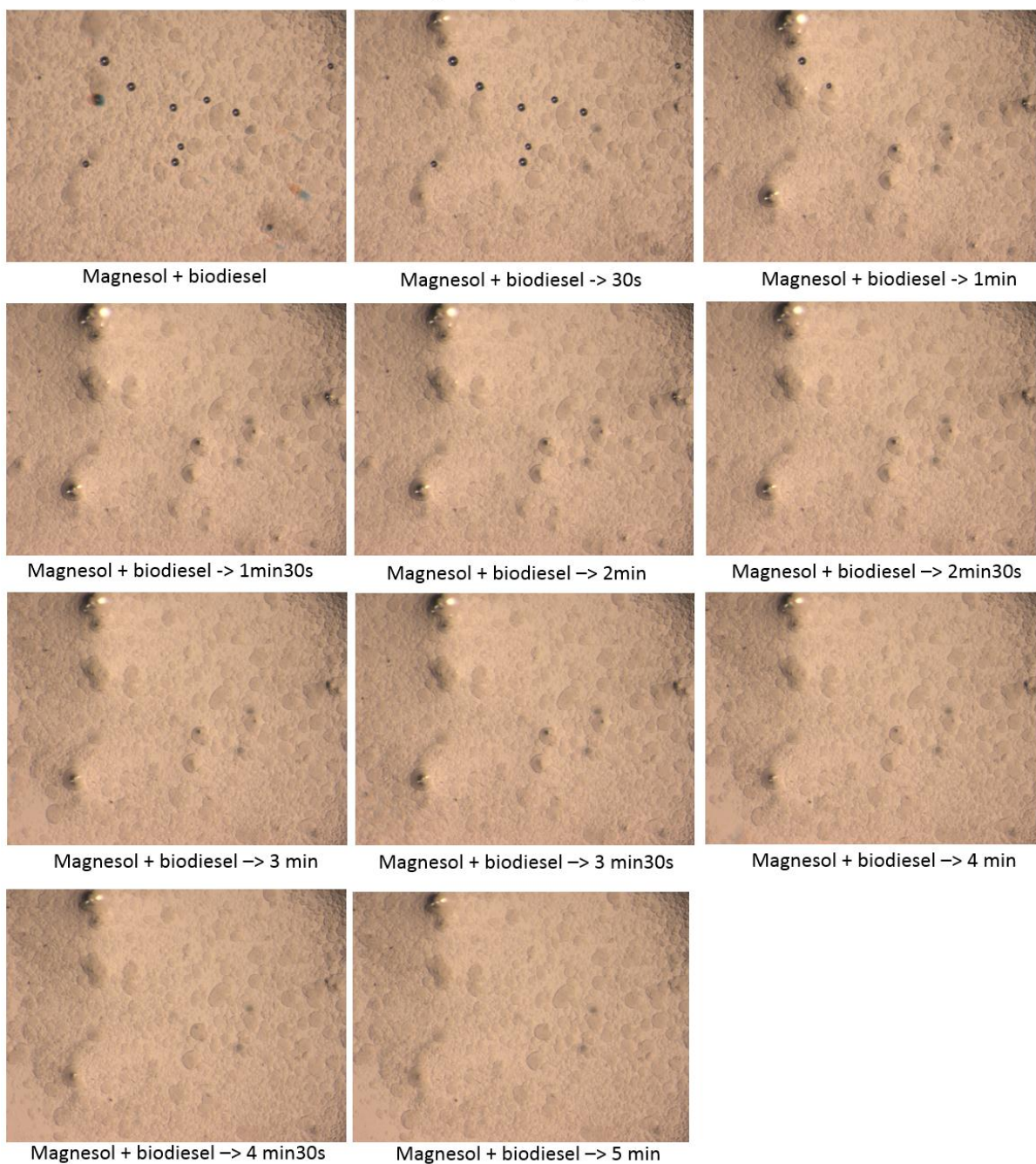


Figura 8.11 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnisol no biodiesel a partir do óleo virgem em diferentes tempos e a temperatura de 50°C.

Biodiesel de óleo Fritura – 80,0 x magnificação – 50°C

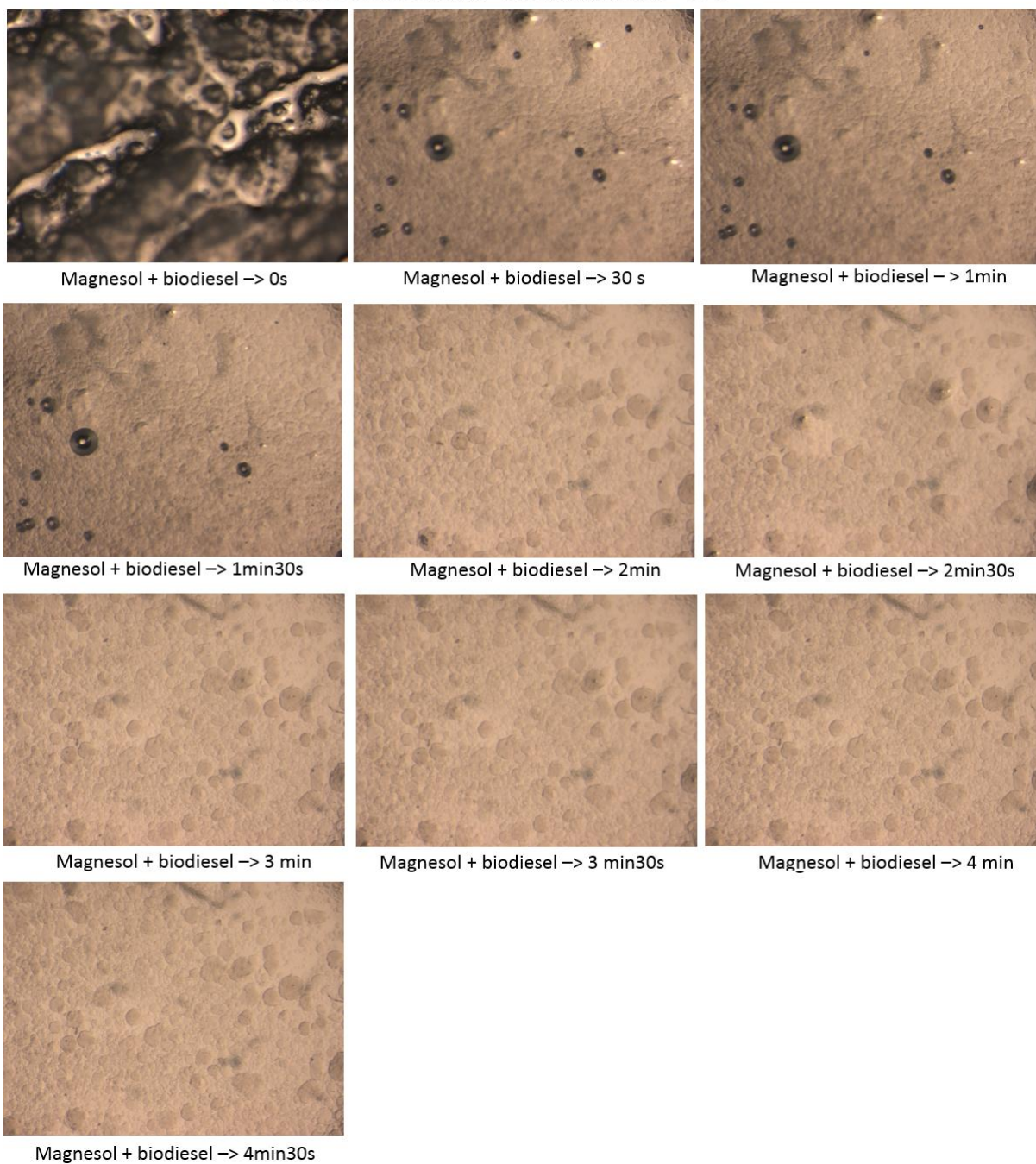


Figura 8.12 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnisol no biodiesel a partir do óleo de fritura em diferentes tempos e a temperatura de 50°C.

DOP e Biodiesel de óleo virgem – 80,0 x magnificação – Temperatura Ambiente

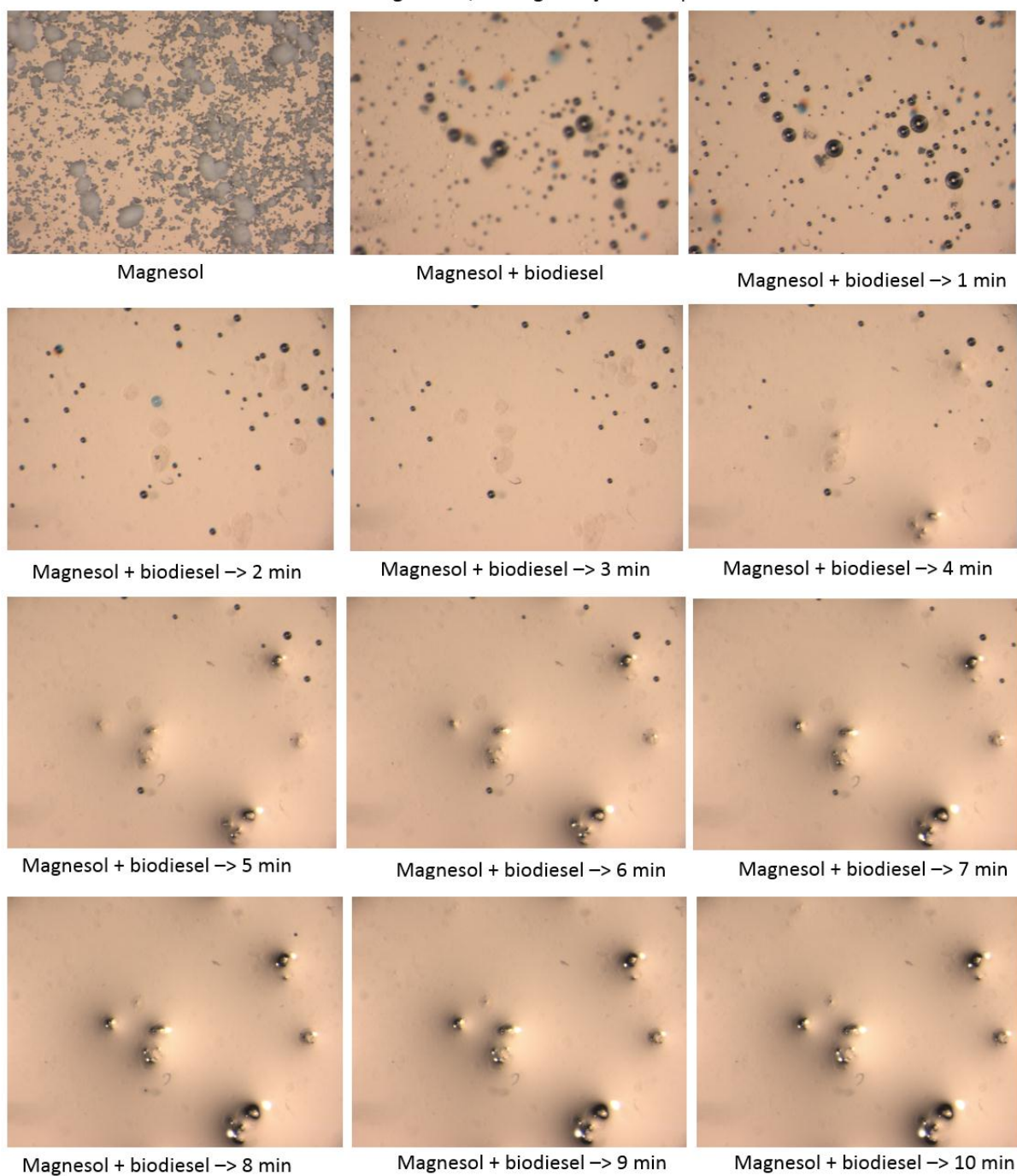


Figura 8.13 Imagens da adsorção de 1,0% de Magnisol no DOP em diferentes tempos e a temperatura ambiente.

8.5. Recuperação do solvente THF e destino para o resíduo extraído do Magnisol

Após a recuperação do Magnesol com o solvente THF, foi realizado a recuperação do mesmo, via extração rotaevaporador. Na Figura 8.14, mostra as recuperações antes da extração e depois da extração. Com o que foi extraído da recuperação do Magnesol, foi produzido um pequeno sabão, Figura 8.15, para no final ser fechado todo o ciclo do Magnesol com aproveitamento em todas as etapas de recuperação.

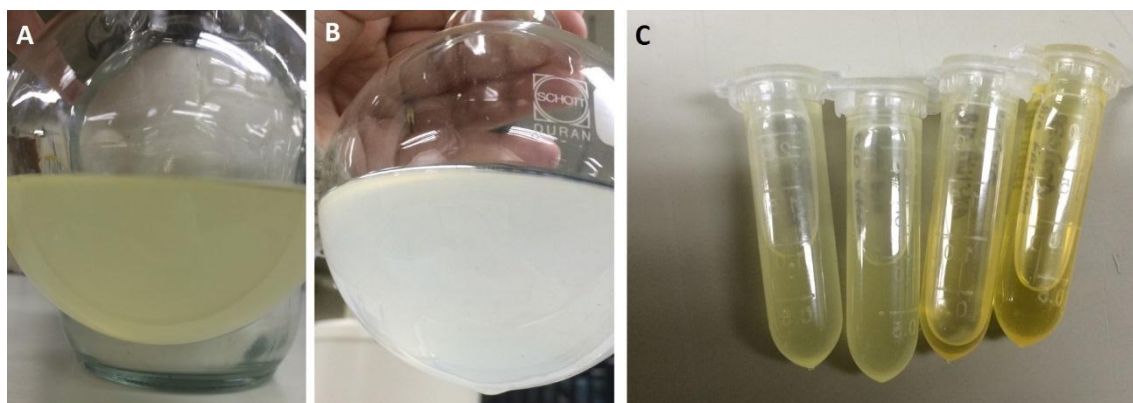


Figura 8.14 A) Residual da recuperação do Magnesol proveniente do biodiesel de óleo de fritura, B) Residual da recuperação do Magnesol proveniente do biodiesel de óleo virgem e C) Resíduo após extração do solvente utilizado na recuperação do Magnesol.

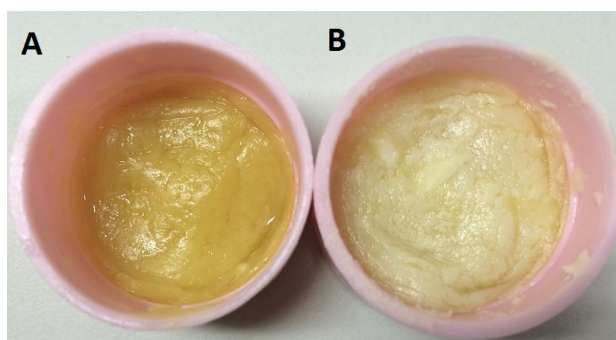


Figura 8.15 A) Sabão produzido a partir do extraído da recuperação do Magnesol proveniente da purificação do biodiesel de óleo de fritura e B) Sabão produzido a partir do resíduo extraído no processo de purificação do Magnesol usado da purificação do biodiesel de óleo virgem.

8.6 Teor de Ésteres Metílicos

As corridas de CG foram realizadas nas seis amostras de biodiesel (biodiesel proveniente de óleo de fritura e virgem não purificado, purificado I e purificado II). Os cromatogramas ficaram todos muito semelhantes, com diferença apenas nas áreas

dos picos, o que indica o rendimento de cada reação. No cálculo do rendimento, houve a percepção de aumento sutil no rendimento para as amostras que foram purificadas. Pode-se dizer que, através da diferença entre as áreas das amostras de biodiesel não purificadas e as amostras de biodiesel purificado, o quanto foram removidas as impurezas.

A Figura 8.15 indica os picos encontrados nos cromatogramas e o que cada um deles representa. O primeiro pico, com tempo de retenção próximo aos 2 minutos, corresponde ao pico do solvente utilizado para fazer a preparação da amostra (*n*-heptano). O segundo pico, com tempo de retenção próximo aos 6 minutos, corresponde ao C16:0, ácido palmítico. O terceiro, com tempo de retenção próximo aos 7 minutos, corresponde ao heptadecanoato de metila, o padrão interno utilizado para calcular o rendimento do biodiesel. O quarto pico, com tempo de retenção próximo aos 9 minutos corresponde ao Ácido Oléico C18:1, tais como os picos 5 e 6, com tempo de retenção próximo aos 10 minutos e 11, respectivamente, onde são encontrados os Ácido Linoleico (C18:2) e o Ácido Linolênico (C18:3), respectivamente.

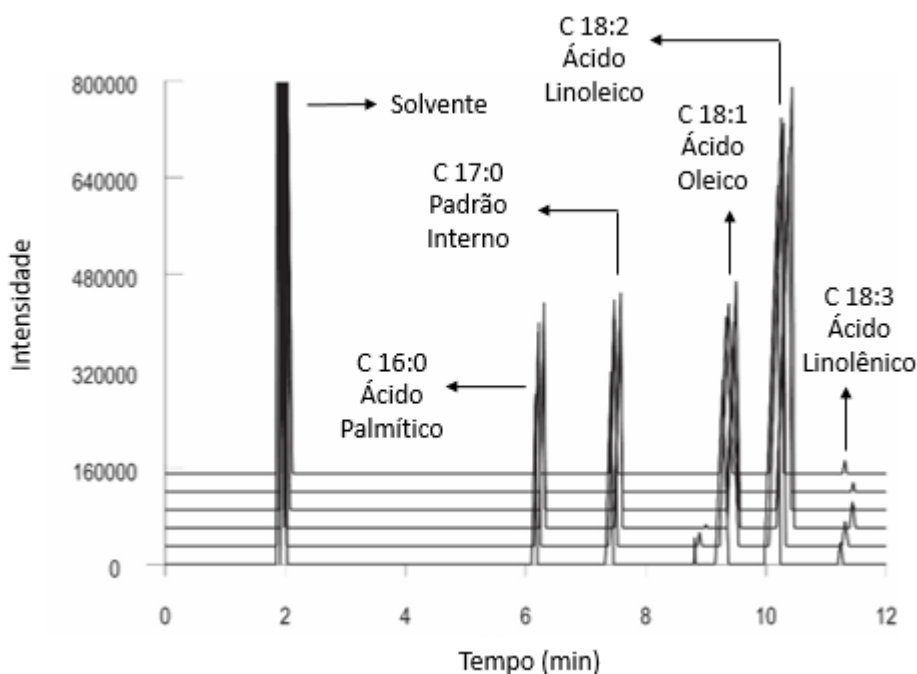


Figura 8.16 Cromatograma dos biodieseis e seus respectivos picos.

A Figura 8.16 mostra os resultados das conversões dos cromatogramas. O cálculo foi realizado pela conversão das áreas de pico, comparando com o pico

padrão interno, obtendo-se a conversão. Como esperado, o biodiesel de óleo de fritura tem rendimentos mais baixos do que o biodiesel de óleo virgem, visto que o óleo de cozinha passou por um processo de cozimento em que parte de sua estrutura foi degradada.

Também observa que o rendimento de biodiesel purificado II (purificado com Magnesol recuperado) foi inferior ao biodiesel I purificado com purificação (purificado com Magnesol virgem). Mas eles também tiveram rendimentos mais altos do que os biodieseis não recuperados. Assim, pode-se concluir que a eficiência do Magnesol recuperado é menor quando comparada com o Magnesol virgem (também foi um resultado esperado porque foi encontrado ainda resíduo no adsorvente de carbono). Mas, também observou que ele tinha eficiência na purificação de biodiesel devido ao fato de que o rendimento de biodiesel purificado II era maior do que os biodieseis não purificados.

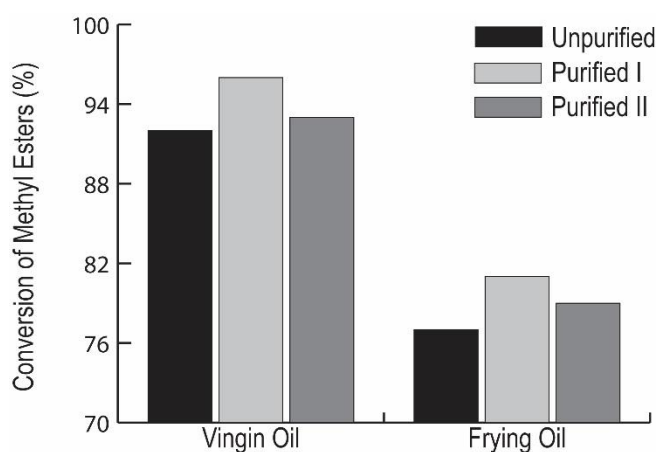


Figura 8.17 Média das conversões dos Metil Ésteres