



WILLIAN RICHTER

**“PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL B5 COM BAUXITA
TERMOATIVADA”**

Campinas

2014



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

WILLIAN RICHTER

**“PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL B5 COM BAUXITA
TERMOATIVADA”**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO WILLIAN RICHTER
E ORIENTADO PELO PROF. DR. DANIEL BARRERA-ARELLANO.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

Campinas

2014

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano de Souza - CRB 8/5816

R418p Richter, Willian, 1985-
Purificação de biodiesel B5 com bauxita termoativada / Willian Richter. –
Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Daniel Barrera-Arellano.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia de Alimentos.

1. Biodiesel. 2. Bauxita. 3. Purificação. I. Barrera-Arellano, Daniel. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Purification of biodiesel B5 with thermally activated bauxite

Palavras-chave em inglês:

Biodiesel

Bauxite

Purification

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Daniel Barrera-Arellano [Orientador]

Antonio José de Almeida Meirelles

Roseli Aparecida Ferrari

Data de defesa: 11-04-2014

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora

Dr. Daniel Barrera-Arellano
Orientador
Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp

Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Membro titular
Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp

Dra. Roseli Aparecida Ferrari
Membro titular
Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL

Dra. Ildenize Barbosa da Silva Cunha
Membro suplente
Instituto de Química – Unicamp

Dr. Renato Grimaldi
Membro suplente
Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado força e calma para alcançar os meus objetivos.

Aos meus pais Egon e Dolores e irmã Roberta pelo apoio incondicional em todas as etapas da minha vida e mesmo distante fazem-se tão perto.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano pela orientação e apoio nos momentos turbulentos que acercaram o início desta caminhada.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e acesso.

Ao Laboratório de Equilíbrio de Fases (Faculdade de Engenharia Química) que gentilmente disponibilizou a sua estrutura para parte do meu trabalho.

Ao Laboratório ThoMSon que contribuiu de forma generosa nas análises de espectrometria de massas.

A todos os integrantes do Laboratório de Óleos e Gorduras que de forma direta ou indireta fizeram com que o trabalho pudesse caminhar de forma tranqüila. Em especial a Gustavo Pereira e Ingrid Franco pelas inúmeras contribuições.

A todos os meus amigos que ao longo de toda jornada se fizeram presentes.

A empresa Mineradora Curimbaba pelo fornecimento de material para que a pesquisa pudesse ser realizada.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho.

ABSTRACT

The growing concern for the environment over past years is notorious. Pinpoints are the allocation of by-products and the emissions of gases and particles into the atmosphere. With the approval of the law n °.11.097 from January 2005, Brazil introduced biodiesel as a substitute for petroleum products which is less polluting than fossil fuels. However, the usage of biodiesel entails some problems that do not occur with pure diesel. Prominent among these problems are the residues of reaction and the deposition of natural compounds, formed or incorporated throughout its chain of production and distribution. Thus, the use of alternative adsorbents such as activated bauxite for removing these compounds in pure biofuels (B100) or their mixtures, biodiesel B5, becomes a quick and easy to implement solution, since its installment can be made at the end of the chain at the distribution depots. Hence, the aim of this study was to investigate an alternative method of purifying biodiesel B5 in a column of activated bauxite in laboratory and pilot process. The study employed analytical techniques described and approved by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Disruption curves in laboratory processing were obtained to assess the efficiency of the process. The data obtained for total contaminants during the process showed a similar decrease in both pilot and laboratory processes where a decrease of over 50% was observed in the pilot scale after the twenty-first day of treatment. For the determination of water, a reduction of approximately 90% in the laboratory test and a small decrease in the first days of pilot treatment, were observed. The attributes of dynamic viscosity, kinematic and density were unaltered for both processes, remaining within legislation. In the laboratory process a reduction in the acidity was observed, while in the pilot it remained unchanged. In conclusion, the study reveals that the use of activated bauxite as a purification agent for B5 biodiesel blend is an optimal possibility.

Keywords: Biodiesel B5; activated bauxite, purification, total contaminants.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente ao longo dos anos é notória. Aspectos relevantes são a destinação de subprodutos e a emissão de gases e partículas para a atmosfera. Com a aprovação da lei nº. 11.097 de janeiro de 2005, o Brasil passou a inserção de biodiesel como substituto de diesel derivado de petróleo, que é menos poluente que os combustíveis fósseis. Porém, o acréscimo de biodiesel acarreta alguns problemas que não ocorrem com o uso de diesel puro. Destacam-se entre esses problemas os resíduos de reação e a deposição de compostos naturais, formados ou incorporados ao longo da sua cadeia de produção e distribuição. Assim o emprego de adsorvedores alternativos, como a bauxita ativada, para a remoção destes compostos tanto em biodiesel puro (B100) ou nas blends torna-se uma opção rápida e de fácil implementação, uma vez que a sua instalação poderá ser feita no final da cadeia, nos postos de distribuição. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar um processo alternativo de purificação de biodiesel B5 sob uma coluna de bauxita ativada em processo laboratorial e piloto. O estudo empregou técnicas analíticas descritas e aprovadas pela Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Obtiveram-se também as curvas de rupturas no tratamento laboratorial para avaliar a eficiência do processo. As respostas obtidas para a determinação de contaminantes totais durante os processos mostraram uma diminuição similar nos processos laboratoriais e piloto, onde foi observada uma redução acima de 50% na escala piloto após o vigésimo primeiro dia de tratamento. Para a determinação de água foi observado uma redução de aproximadamente 90% no teste laboratorial e uma pequena redução nos primeiros dias no tratamento piloto. Os atributos de viscosidades dinâmica, cinemática e massa específica não se alteraram para ambos os processos, permanecendo dentro do estipulado pela legislação. No processo laboratorial foi observada uma redução na acidez, enquanto que na escala piloto este atributo permaneceu inalterado. Contudo, pode-se concluir com o estudo realizado que há possibilidade de utilização da bauxita ativada como agente purificador de blend de biodiesel B5.

Palavras-chave: Biodiesel B5; bauxita ativada, purificação, contaminantes totais.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Especificações para diesel e blendas	6
Tabela 2: Especificações da ANP para Biodiesel (B100)	12
Tabela 3: Íons detectados por EASI (+)-MS em biodiesel de soja.....	21
Tabela 4: Especificações do biodiesel B5 disponibilizado pela empresa distribuidora.	28
Tabela 5: Composição da bauxita ativada utilizada no teste de percolação.....	29
Tabela 6: Índice de acidez (mgKOH/g) em amostras de diesel purificado em escala laboratorial.....	50
Tabela 7: Viscosidade dinâmica (mPa/s), viscosidade cinemática (mm ³ /s) e massa específica (Kg/m ³) em amostras de biodiesel B5 durante o tratamento com bauxita termoativada em escala laboratorial.....	56
Tabela 8: Teor de contaminantes totais (mg/Kg) em amostras de biodiesel B5 purificadas em processo piloto de percolação com uso de bauxita.	58
Tabela 9: Resultado da determinação do índice de acidez (mg KOH/g) das amostras em escala piloto.	62
Tabela 10: Resultados das determinações de viscosidade dinâmica (mPa/s), viscosidade cinemática (mm ² /s) e massa específica (Kg/m ³) na escala piloto.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Coluna de fracionamento de petróleo com as frações (produtos).....	4
Figura 2: Produção de diesel A entre os anos de 2005 a 2012.....	5
Figura 3: Reação de transesterificação.....	8
Figura 4: Produção de biodiesel no Brasil (2005 - 2012).	10
Figura 5: Etapas da transesterificação de triacilgliceróis catalisada por álcali ...	18
Figura 6: Estruturas do esteril glicosídeo (SG) e estéril glicosídeo acetilado (ASG).....	19
Figura 7: Perfil da produção de minério de bauxita no Brasil e Mundo.	23
Figura 8: Curva de ruptura com tempo de ruptura (tB) e tempo de saturação (tE).	26
Figura 9: Bauxita termoativada utilizada nos testes.	29
Figura 10: Aparato de filtragem utilizado na determinação de contaminantes totais.	32
Figura 11: Gráfico de saturação com a denominação de áreas utilizadas para o cálculo de eficiência.....	35
Figura 12: Princípio da similaridade utilizada no experimento.....	36
Figura 13: Coluna de purificação contendo bauxita termicamente ativada.	38
Figura 14: Alguns pontos coletados para o teste laboratorial (ponto de controle = PC, P1, P3, P5, P7, P9, P11, P13 e P15).	39
Figura 15: Sistema de purificação em coluna de bauxita.	41
Figura 16: Representação gráfica do teor de contaminantes totais do teste laboratorial.	44
Figura 17: Comportamento do processo adsorptivo sobre a redução de contaminantes totais.	45
Figura 18: Depósito (água e mucilagens) encontrados na blenda de biodiesel B5.	46
Figura 19: Presença de gotículas de água na amostra de biodiesel B5 obtida em um posto de distribuição (Campinas, SP).	47

Figura 20: Teor de água em biodiesel B5 durante o tratamento com bauxita ativada termicamente.....	47
Figura 21: Comportamento do processo adsorptivo sobre a redução de água no tratamento.....	48
Figura 22: Curva de observação para adsorção de acidez (mgKOH/g).....	51
Figura 23: Espectro de massas de petrodiesel B0.	52
Figura 24: Espectro de massa da blenda de biodiesel B5 (PC) adquirido em posto de distribuição de Campinas – SP com os principais íons identificados.....	53
Figura 25: Espectros de massa nos pontos P1, P8 e P15 da blenda de biodiesel (B5) após o tratamento com a bauxita ativada.	54
Figura 26: Eficiência da remoção de contaminantes totais (%) em amostras de biodiesel B5 purificadas em escala piloto ao longo de 9 dias eqüidistantes.....	59
Figura 27: Comportamento da redução de contaminantes totais (mg/Kg) em amostras de entrada e saída de biodiesel B5 em escala piloto e os limites estabelecidos pela legislação.	60
Figura 28: Comportamento da adsorção de água (mg/Kg) em amostras de entrada e saída de biodiesel B5 em escala piloto e os limites estabelecidos pela legislação.	61
Figura 29: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D1.	64
Figura 30: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D21.	64
Figura 31: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D41.	65

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivo	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. Revisão de Literatura	4
3.1 Diesel	4
3.2 Biodiesel.....	8
3.3 Contaminantes encontrados em blendas de diesel e biodiesel B100.	13
3.3.1 Contaminantes Inorgânicos	14
3.3.1.1 Água	15
3.3.2 Compostos Orgânicos	16
3.3.2.1 Resíduos de reação	16
3.3.2.2 Esteril Glicosídeos	19
3.4 Utilização da Ionização Ambiente Sonic-spray (EASI-MS) aplicada a biodiesel.....	20
3.5 Bauxita	21
3.5.1 Aplicação da Bauxita Como Agente Purificação.....	23
3.6 Curvas de saturação	25
4. Material e Métodos	28
4.1 Material	28
4.1.1 Biodiesel B5.....	28
4.1.2 Bauxita termoativada	28

4.1.3 Membranas de filtração	29
4.1.4 Solventes e Reagentes.....	30
4.1.5 Equipamentos.....	30
4.2 Métodos	31
4.2.1 Métodos Analíticos.....	31
4.2.1.1 Índice de Acidez	31
4.2.1.2 Teor de Água.....	31
4.2.1.3 Contaminantes Totais.....	32
4.2.1.4 Massa específica.....	33
4.2.1.5 Viscosidade Dinâmica	33
4.2.1.6 Viscosidade Cinemática	33
4.2.1.7 Espectrometria de massas	34
4.2.1.8 Obtenção das curvas de saturação	34
4.2.2 Procedimento Experimental.....	36
4.2.2.1 Dimensionamento dos processos.....	36
4.2.2.2 Teste Laboratorial.....	38
4.2.2.3 Teste em Escala Piloto.....	40
5. Resultados e Discussão	43
5.1 Teste Laboratorial	43
5.1.1 Contaminantes Totais	43
5.1.1.1 Curva de saturação de contaminantes totais.....	44
5.1.3 Teor de água	45
5.1.3.1 Curva de saturação para teor de umidade	48
5.1.4 Índice de acidez.....	49

5.1.4.1 Curva de saturação para acidez.....	51
5.1.6 Espectrometria de massas ambiente com ionização <i>Sonic-Spray</i> (EASI) de biodiesel B5 purificadas com bauxita.....	52
5.1.5 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica.	55
5.2 Teste em escala piloto	57
5.2.1 Contaminantes Totais	57
5.2.3 Teor de água	60
5.2.4 Índice de Acidez.....	61
5.2.6 Espectrometria de massas ambiente com ionização <i>Sonic-Spray</i> das amostras submetidas ao processo piloto.....	62
5.2.5 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica.	65
6. Conclusão	67
7. Referência Bibliográfica	68

1. INTRODUÇÃO

O Brasil vem se destacando no cenário mundial por gerar cerca de 45% de energia a partir de fontes renováveis, com destaque para a produção de bicomcombustíveis e dentre estes, o biodiesel (MENEZES *et al.*, 2013).

A crescente evolução industrial de biocombustível observada nos últimos anos mostra-se um mercado promissor referente a matriz energética brasileira com utilização do biodiesel (BRASIL, 2011).

O biodiesel é o nome genérico utilizado para designar combustíveis de fontes renováveis, compostos de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, sendo derivado de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais (DUNN, 2008). Este combustível representa uma realidade atualmente, visto que há utilização de no mínimo 5% (B5) sobre o volume de diesel de origem fóssil distribuído no território nacional, sendo regulamentado segundo a lei N° 11.097, de janeiro de 2005 (BRASIL, 2012a). Esta proposta visa não somente uma alternativa ao petróleo como também tem seus requisitos ambientais entrelaçados, visto que o biodiesel é menos poluente (BIODIESELBR, 2013).

Embora com apelo ambiental, o uso do biodiesel acarretou mudanças físicas e químicas que ocorrem ao longo do seu armazenamento. Dentre elas tem-se observado o aumento da acidez, corrosão (tanques de armazenamento e peças dos motores), deposição de sedimentos naturalmente presentes no biodiesel ou formados ao longo do armazenamento nos tanques, ação microbiana e a oxidação (GRABOSKI e McCORMICK, 1998; DEMIRBAS, 2009a).

Uma das grandes preocupações debatidas por donos de distribuidoras de combustíveis é a deposição de borras em seus tanques de armazenamento, decorrentes das inúmeras vias de contaminação presentes naturalmente nos combustíveis, como água, metais, proliferação de microorganismos ou também a contaminação que se desenvolve ao longo da logística de distribuição,

acarretando não somente problemas nos tanques, mas também nos veículos abastecidos por estes combustíveis (SOUZA *et al.*, 2009).

Com a idealização de redução de contaminantes totais, a empresa mineradora Curimbaba LTDA patenteou uma alternativa para a redução de contaminantes com o emprego de bauxita termicamente ativada em biodiesel B100, para a redução de impurezas no combustível em biodiesel B100. Devido ao êxito desse tratamento, alcançando as exigências da resolução ANP n° 14/2012, observa-se a necessidade de avaliar o real efeito da bauxita termoativada sobre a blenda de diesel B5 (MINERAÇÃO CURIMBABA, 2012).

O presente estudo objetivou avaliar o uso da bauxita termoativada como um agente purificador de combustível biodiesel B5.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar o uso de um adsorvente alternativo, a bauxita ativada, como um agente purificador de combustível biodiesel B5.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudo do efeito do tratamento com bauxita termoativada sobre as características físicas do biodiesel B5.
- Estudo do efeito do tratamento na remoção de contaminantes naturalmente presentes ou incorporados durante o armazenamento.
- Utilização da espectrometria de massas (EASI-MS) para identificação de compostos residuais provenientes da reação de obtenção do biodiesel B100 utilizado na blenda de biodiesel B5.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Diesel

Derivado de petróleo, o diesel apresenta em sua composição basicamente hidrocarbonetos, compostos formados por carbonos alifáticos contendo de 8 a 28 átomos de carbono com ponto de ebulição variando de 130 a 370°C (BRAUN *et al.*, 2003), enxofre, nitrogênio e oxigênio em concentrações baixas. Esse combustível é destinado ao funcionamento de motores ciclo diesel e possui algumas características: limpidez, toxicidade moderada, ausência de material em suspensão, volatilidade, fácil identificação devido ao odor peculiar (BRASIL, 2012(a); PETROBRAS, 2012(b); PETROBRAS, 2012(a)).

A composição de hidrocarbonetos mencionada é semelhante ao encontrado na gasolina, variando basicamente na sua razão mais baixa em massa de Hidrogênio/Carbono, sendo o óleo diesel uma fração mais pesada de derivado de petróleo em comparação a gasolina (MENEZES *et al.* 2006).

O processo de refino do óleo diesel consiste no fracionamento Figura 1, de uma mistura de hidrocarbonetos (petróleo) em misturas de faixas de ebulição semelhantes. O processo de fracionamento separa os hidrocarbonetos mais leves (gasolina e gases) (5 e 6), compostos de cadeias intermediários (diesel e querosene) (3 e 4) até alcançar os hidrocarbonetos de cadeias longas que é o caso do gasóleo, óleo combustível e asfalto (1 e 2) (MENDEZ *et al.* 2007).

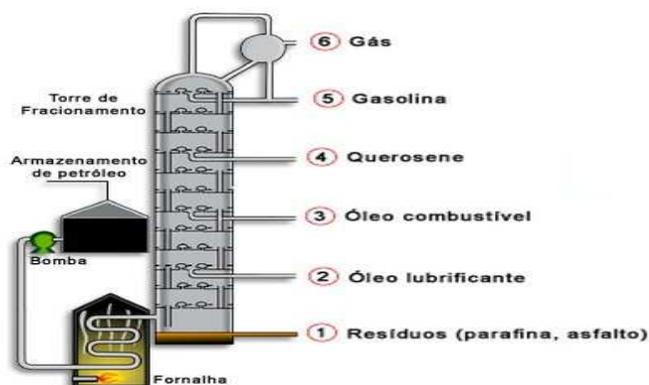


Figura 1: Coluna de fracionamento de petróleo com as frações (produtos).

Segundo Bohorquez (2008), a separação é feita em duas etapas principais, a primeira destilando totalmente o petróleo sob pressão atmosférica, após a dessalinização e pré-aquecimento para a obtenção da gasolina, óleo diesel, naftas, solventes, querosene e parte do gás liquefeito de petróleo (GLP). A segunda etapa consiste em outra destilação, também em torre, com uso de vácuo, extraíndo produtos mais pesados do petróleo (gasóleo).

Após o fracionamento, os combustíveis são utilizados em meios de transporte (automóveis, ônibus, caminhões, locomotivas entre outras), sendo a maior parte dos veículos movida a diesel, o que exige uma crescente produção ao longo dos anos deste tipo de combustível, mostrado na Figura 2 (BRASIL, 2012a).

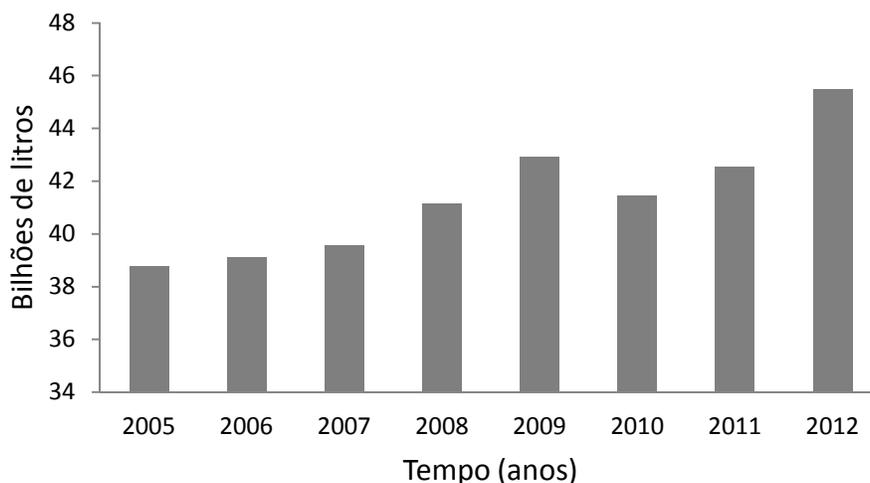


Figura 2: Produção de diesel A entre os anos de 2005 a 2012 (Fonte: BRASIL; 2013).

Segundo a legislação ANP nº 65/2011, o diesel é classificado em duas classes diferentes:

- Diesel A: obtido através do refino de petróleo, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel para uso rodoviário sem a adição de biodiesel;
- Diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel na proporção estabelecida pela legislação vigente.

Outra classificação que subdivide o combustível é quanto ao teor de enxofre presente em miligramas/quilogramas; S10, S50, S500 e S1800 (SX; x = teor de enxofre em mg/kg).

A produção de diesel está preparada para atender a demanda de consumo nas diversas áreas as quais incluem a utilização em motores que necessitam atender o desempenho de potência. A qualidade do combustível passa por certas características que estão diretamente relacionadas às emissões de gases que são estabelecidos pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA, 2009).

Pode-se citar como características que influenciam no desempenho de combustão, o número de cetano, responsável pela qualidade de ignição e também a densidade que relaciona a massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor (BRASIL, 2012b).

A resolução ANP nº 65/2011, que regulamenta as especificações para óleo diesel de uso rodoviário e suas respectivas obrigações quanto ao controle de qualidade, são demonstradas na Tabela 1 (BRASIL, 2013).

Tabela 1: Especificações para diesel e blendas (Fonte: BRASIL, 2011).

Especificação	Limite Tipo A e B				Método	
	S10	S50*	S500	S1800	ABNT NBR	ASTM
Aspecto	Límpido e isento de impurezas				14954	4176
Cor	-	-	-	-	-	-
Cor ASTM, máx.	3,0				14483	1500, 6045
Teor de biodiesel (%)	<i>Teor determinado na legislação atual em 5%</i>					
Enxofre Total (mg/Kg), máx.	10	50	500	1800	14533	2622, 4294
Massa específica a 20°C (Kg/m³)	820 a 850		820 a 865	820 a 880	7148, 14065	
Ponto de fulgor (°C), máx.	38,0				7974, 14598	
Viscosidade a 40°C (mm²/s)	2,0 a 4,5		2,0 a 5,0		10441	445
Destilação						

10% vol., recuperados (°C)	180,0 (mín.)	Anotar**			9619	86
50% vol., recuperados(°C)	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0			9619	86
85% vol., recuperados, máx. (°C)	-	-	360,0	370,0	9619	86
90% vol., recuperados (°C)	-	360,0	Anotar**	Anotar**	9619	86
95% vol., recuperados, máx. (°C)	370,0	-			9619	86
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	-				14747	6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín	48	46	42		-	613, 6890, 7170
Resíduo de carbono Rambttom no resíduo dos 10% da destilação, Max. (% massa)	0,25				14318	524
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	1				14359	130
Água (mg/Kg)	200	Anotar**	-	-	-	6304
Água e sedimentos, máx. (% volume)	0,05					2709
Contaminação Total (mg/Kg)	24	Anotar**	-	-	-	EN 12662
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (% massa)	11 (máx)	Anotar**	-	-	-	5186 6591
Estabilidade à oxidação (mg/100mL)	2,5 (máx)	Anotar**	-	-	-	2274 5304
Índice de neutralização (mgKOH/g)	Anotar**			-	-	14248 974
Lubricidade, máx. (µm)	520					6079
Condutividade elétrica mín. (ρS/m)	25			-	-	2624 4308
Cinzas (%)	0,010	0,010	0,010	0,010	9842	D482

* - Nos casos previstos na resolução somente é permitida a comercialização de óleo diesel B S50;

** - Para fins de controle de qualidade.

3.2 Biodiesel

Biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, obtido pelos processos de esterificação e transesterificação de triacilgliceróis, onde a matéria lipídica reage com um álcool (metanol/etanol) na presença de um catalisador, normalmente uma base forte (no processo de transesterificação), dando origem a ésteres de ácidos graxos (alquil ésteres) e glicerina (subproduto), como representado na Figura 3 (LÔBO *et al.*; 2009).

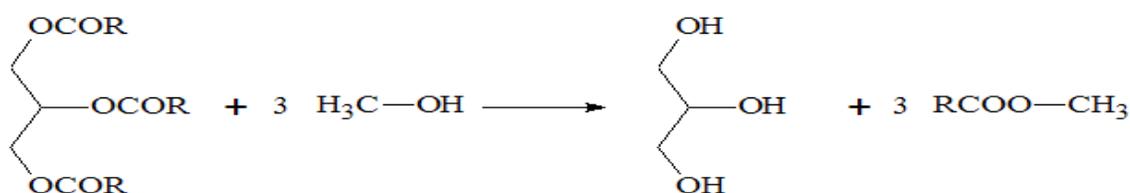


Figura 3: Reação de transesterificação (Fonte: LOBO *et al.*; 2009).

A crescente preocupação ambiental em achar fontes menos poluentes e substituir os combustíveis derivados do petróleo, tem impulsionado fortemente os estudos sobre os biocombustíveis. No cenário brasileiro, o uso desse combustível engloba não somente aspectos ambientais na redução das emissões de partículas, mas também representa inclusão social de regiões geográficas abandonadas, onde, com o incentivo governamental poderá incrementar processos e retorno financeiro (SLUSZZ, 2006; FERRARI *et al.*, 2005). Outro aspecto importante a ser mencionado é a atual necessidade de importação de produtos derivados do petróleo, gerando uma dependência econômico/mercadológico altamente influenciada pelas variações da balança comercial (FARIA *et al.*, 2007).

Segundo Plá (2008), a tendência à competitividade do biodiesel frente ao diesel deverá aumentar ao longo dos anos, visto que há aumento da demanda das matérias-primas. Além disso, a queda do preço do óleo vegetal e do álcool frente à

elevação do preço do diesel derivado do petróleo possivelmente fará a oferta petrolífera diminuir.

A qualidade do biodiesel depende da matéria prima utilizada na sua produção, sendo que no Brasil a maior parte da contribuição lipídica advém do óleo de soja, que representa atualmente 79,5% do total da matéria prima utilizada para este fim (COSTA *et al.*, 2010). Porém, o grande entrave para a utilização do óleo de soja destinado a fonte energética, é o comprometimento desta *commodity* com finalidade alimentícia. Somado a essa problemática, o cultivo desta oleaginosa também apresenta interesse na produção de rações animais (PLÁ, 2008).

Dentro do contexto de produção de biodiesel, a utilização de sementes abrange uma grande quantidade de espécies dependendo do país no qual este combustível é produzido. Exemplos são a França com o óleo de semente de colza, Áustria com a utilização de óleo de semente de colza e girassol e Estados Unidos com a utilização exclusiva do óleo de soja (FACCINI, 2008).

O Brasil por sua vasta extensão territorial e capacidade de produção de uma grande variedade de sementes adotaram ao longo dos anos óleo de mamona, algodão, amendoim, colza, girassol e a soja, que permanece sendo a mais utilizada atualmente (BIODIESELBR, 2012).

Pode-se citar também o uso de resíduos lipídicos das indústrias alimentícias, como os frigoríficos de aves e bovinos, que são fontes pouco exploradas e que podem representar uma fração considerável (GOMES *et al.*; 2008).

Com a lei atestada pela resolução CNPE nº 6 do ano de 2009, o Brasil a partir do ano de 2010 passou a inserir em seu montante de óleo diesel (derivado de petróleo) uma quantia de 5% de biodiesel (denominado B5) proveniente das diversas fontes estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, 2012a)

Com uma produção total de 2,7 bilhões de litros de biodiesel no ano de 2011, o governo prevê que seja ultrapassada esta produção para o ano de 2012.

A Figura 4 mostra valores de produção de 2005 a julho de 2012, onde já se observa produção superior a 1,4 bilhões de litros, o que insere o Brasil como um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo (BRASIL, 2013).

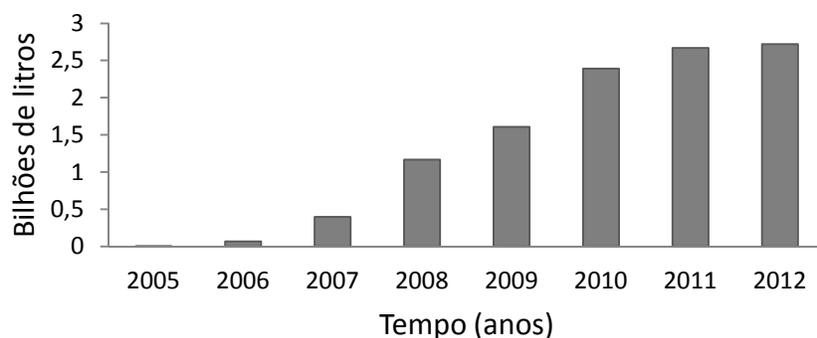


Figura 4: Produção de biodiesel no Brasil (2005 - 2012) (Fonte: BRASIL; 2013).

Atualmente, a produção de biodiesel não se concentra apenas em grandes usinas, mas também em numerosas micro-usinas e cooperativas de pequeno e médio porte. Assim, foi criada no ano de 2005 pelo Conselho Nacional de Pesquisas Energéticas (CNPE) e gerenciada pela ANP, uma ferramenta denominada “Leilões de Biodiesel”, que tem a finalidade de estimular a produção em todo país, e deste modo garantir às refinarias a proporção da mistura. Estes leilões são realizados pela ANP e as melhores propostas em volume do combustível são arrematadas (PRADO, 2011).

Com a implementação da Lei nº 11.097 de Janeiro de 2005, compete a ANP a normalização das especificações tanto de biodiesel quanto de blenda óleo diesel/biodiesel para que a qualidade do produto final de oferta atinja os parâmetros especificados pela agência reguladora. A resolução ANP nº14 de 2012 segue os padrões estipulados pelas entidades americanas (American Society of Testing and Materials - ASTM) e a norma europeia - EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) (LÔBO, 2009).

Durante o estoque do combustível tanto na forma pura B100 (biodiesel puro) ou nas proporções de mistura com diesel derivado do petróleo, podem ocorrer mudanças tanto físicas quanto químicas nas propriedades desta fonte energética, sendo as principais a acidez, a oxidação e a deposição de sedimentos nos tanques de armazenamento, o que representa uma das principais reclamações dos postos de combustíveis (SOUZA *et al.*, 2009).

A origem destes depósitos pode vir de diversas vias, tanto de processos de degradação microbiológicas e oxidativas ou até mesmo de processos de produção, onde estes compostos estão naturalmente presentes (VAZ, 2010).

Embora o biodiesel possua características de imiscibilidade, lipídios como mono e diacilgliceróis (MG e DG) normalmente encontrados nas fontes precursoras de produção do combustível, ainda podem estar presentes no produto final. Estes lipídios minoritários presentes (DG e MG) possuem características emulsificantes e mesmo que em pequenas proporções podem absorver água, acarretando problemas futuros no combustível. Desta forma, quanto maior a fração de biodiesel na mistura, maior poderá ser a incorporação de água e outros contaminantes (RICHTER E BARRERA-ARELLANO, 2012).

A resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012, com data de publicação no Diário Oficial da União em 18 de maio de 2012, Anexo I (regulamento Técnico ANP nº4 de 2012) regulamenta as especificações para biodiesel nacional ou importado e as respectivas obrigações quanto ao controle de qualidade, como apresentadas na Tabela 2 (BRASIL, 2012b).

Tabela 2: Especificações da ANP para Biodiesel (B100) (Fonte: BRASIL, 2012b).

Característica	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN
Aspecto	Límp. isento de impureza	-	-	-
Massa Específica a 20°C (Kg.m ⁻³)	850 - 900	7148, 14065	1298, 4052	3675, 12185
Teor de água (mg.Kg ⁻¹), Max.	200	-	6304	12937
Contaminação Total (mg.Kg ⁻¹), Max.	24	-	-	12662
Ponto de fulgor (°C), mín.	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa), máx.	96,5	15342	-	14103
Resíduo carbonó (% massa), máx.	0,050	-	4530	
Cinzas sulfatadas (% massa). máx.	0,020	6294	874	3987
Enxofre total máx. (mg.Kg ⁻¹)	10	15867	5453	20846, 20884
Fósforo (mg.Kg ⁻¹), máx.	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano	Anotar	-	613, 6890	5165
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹) máx.	0,50	14448	664	14104
Glicerol livre, máx. (% massa)	0,02	15341 e 15771	6584	14105, 14106
Glicerol total, máx. (% massa)	0,25	15344 e 15908	6584	14105
Mono, di, triacilglicerol máx. (%)	0,80/ 0,20/ 0,20	15342, 15344 e 15908	6584	14105
Metanol ou Etanol, máx. (% massa)	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo (g/100g)	Anotar	-	-	14111
Teor de Água, máx. (mg/Kg)	200 *	-	6304	12937
Estabilidade à oxidação a 110°C min. (horas)	6,0	-	-	14112, 15751

3.3 Contaminantes encontrados em blends de diesel e biodiesel B100.

A política mundial ao longo dos anos vem incentivando o uso de fontes alternativas de energia, como o biodiesel, com o objetivo de tentar amenizar às mudanças climáticas. Assim, com o aumento gradual da porcentagem de biodiesel na mistura com o diesel derivado de petróleo a preocupação com a qualidade do biodiesel torna-se imprescindível (DEMIRBAS, 2009a).

Como já mencionado anteriormente, o biodiesel é uma fonte energética provinda da reação entre uma fonte lipídica e um álcool, produzindo ésteres do respectivo álcool mais glicerol. Contudo, na reação, são adicionados componentes catalíticos necessários para a reação que necessitam ser removidos no final do processo, bem como a glicerina. Contudo, mesmo em processos eficientes a presença destes contaminantes no produto final pode ser observada (LÔBO *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2009; GERPEN *et al.*, 1996).

Além da glicerina, outros subprodutos da reação são gerados e influenciam na qualidade final do combustível. Estes contaminantes podem ser de origem inorgânica, como íons metálicos (Na^+ , K^+ , S^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+}); de origem orgânica, como mono-, di-, e triacilgliceróis, esterilglicosídeo acetilado e água; além dos produtos da oxidação dos ésteres e compostos produzidos pela ação microbiana (possibilitada pela presença de água) (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996; ABDUL e VAN GERPEN, 2001; AMBROZIN *et al.*, 2009).

Devido a grande diversidade de matérias primas utilizadas na produção de biocombustíveis, e a utilização do B100 tem sido notadas diversas alterações no combustível como a presença de precipitados em tanques de combustíveis (JUNIOR *et al.*, 2012; PFALZGRAF *et al.*, 2007).

3.3.1 Contaminantes Inorgânicos

Contaminantes inorgânicos compreendem uma ampla quantidade de elementos que podem estar presentes em toda a cadeia de produção de biocombustíveis (BRASIL, 2012a).

Estes contaminantes estão naturalmente presentes na composição da matéria prima, porém, podem ser também inseridos durante a cadeia, no transporte e produção (LÔBO *et al.*, 2009). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) limita para o biodiesel B5 máximo de 0,010% de cinzas e teores de enxofre de 10, 50, 500 e 1800mg/Kg para os combustíveis BS10, BS50, BS500 e BS1800, respectivamente (BRASIL, 2011). Já para a forma pura do biodiesel, o B100, a ANP estipula valores máximos de 10 mg/kg para fósforo (P) e enxofre (S) e máximo de 5mg/kg para sódio + potássio e cálcio + magnésio (BRASIL, 2012).

A presença dos elementos “P” e “S” no produto final é decorrente da matéria prima, pois são encontrados em fosfolipídios ou glucosinolatos. Quando não extraídos no processamento da matéria prima (refino), poderão promover a formação de gomas, causando a formação de depósitos nos tanques de armazenamento de combustível. Já a presença de cálcio (Ca^{++}) e magnésio (Mg^{++}) presentes na matéria prima, pode estar relacionada a utilização de água dura de lavagem no processo de purificação (LÔBO *et al.*, 2009).

Oriundos da reação de transesterificação, os elementos sódio (Na^+) e potássio (K^+) são resultantes dos catalisadores (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) freqüentemente utilizados durante o processo de transesterificação. Estes elementos quando presentes no combustível podem provocar a formação de sabões insolúveis, podendo precipitar e conseqüentemente ocasionar a obstrução precoce dos filtros dos veículos que utilizam esta fonte energética (DE QUADROS *et al.*, 2011).

Outros metais de transição como o cobre (Cu) e o ferro (Fe) também são encontrados na matéria prima e podem influenciar indiretamente sobre a oxidação

dos ésteres do combustível, atuando como pró-oxidantes e assim reduzindo a estabilidade frente a oxidação ou formando compostos orgânicos de alto peso molecular (CHOE e MIN, 2006).

3.3.1.1 Água

A água não é tratada diretamente como sendo um contaminante, mas sim um agente determinante em várias alterações, as quais podem ser cruciais para a qualidade do combustível ou mesmo para o bom funcionamento dos motores a que estes se destinam (RAMIRES *et al.*, 2004; ABDUL e VAN GERPEN, 2001).

Na purificação do biodiesel se acrescenta água para a remoção de glicerina e outros compostos com afinidades químicas semelhantes. Esta é uma das etapas cruciais para a obtenção de um produto final de alta qualidade. Todavia, após esta etapa, o controle da secagem do combustível deverá ser cuidadosamente efetuado para que os teores de água sejam os mínimos possíveis e que atendam as especificações (VAN GERPEN *et al.*, 1997; NUR *et al.*, 2009).

Porém, mesmo com uma secagem eficiente, o combustível que está especificado dentro dos padrões exigidos pela legislação, é passível da incorporação de água, que poderá ocorrer de forma indevida. Um exemplo que pode ser citado é a fissura dos tanques de armazenamento ou de transporte, onde o ar atmosférico contendo umidade entra em contato com o combustível. Outro ponto crucial a ser cuidado é o transporte em que os tanques de caminhões devem estar rigorosamente limpos e secos (BÜCKER *et al.*, 2011; HE *et al.*, 2007).

O biodiesel, diferente do petrodiesel, possui uma leve higroscopicidade, que é a capacidade de absorver água (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Essa característica pode ser acentuada pela presença de mono- e diacilgliceróis, resultantes da conversão incompleta dos triacilgliceróis, uma vez que estas estruturas atuam como agentes emulsionantes (BARNES *et al.*, 2010; FREGOLENTE e MACIEL, 2012).

Assim, a umidade adquirida poderá acarretar a formação de ferrugem, bem como a formação de ácidos graxos livres, que, juntamente com os compostos primários da oxidação (hidroperóxidos), ocasionam o desgaste de peças dos motores e dos tanques de estocagem, quando o combustível for estocado por períodos longos (GRABOSKI e McCORMICK, 1998).

Graboski e McCormick (1998) descreveram que valores superiores a 60 mg/kg de água a temperatura de 25°C podem ocasionar a separação de fases no interior do tanque ou formação de emulsão em blendas de diesel/biodiesel.

Fregolente e Maciel (2012) relataram que o biodiesel absorve quantidades de água 6,5 vezes superior em comparação com diesel puro, derivado de petróleo.

Relacionado à presença de água há proliferação de microorganismos na interface água-combustível. Esta proliferação microbiana promove a formação de biofilmes que com o passar do tempo sedimentam podendo entupir filtros e dutos por onde o combustível escoar (DEMIRBAS, 2009). Outro agravante se deve ao fato dos ésteres metilados serem mais facilmente atacados pelos microorganismos em comparação aos hidrocarbonetos da gasolina e do diesel de petróleo (FOLLIS, 1994; LIU e SULFITA, 1994; GONZALEZ *et al.*, 2011).

O fator geográfico também deve ser considerado, uma vez que em regiões muito frias a presença de água pode provocar a cristalização do combustível. Esta cristalização é induzida pelo fato da água começar a tornar-se sólida a temperatura próximas de 0°C e criar pontos de nucleação, o que acelera a cristalização dos resíduos presentes em suspensão no combustível (ATADASHI *et al.*, 2012; DEMIRBAS, 2009; FOLLIS, 1994).

3.3.2 Compostos Orgânicos

3.3.2.1 Resíduos de reação

Os resíduos de reação são na prática todo o material utilizado para a obtenção de biodiesel, não reagidos e que não puderam ser removidos durante os

processos de purificação do biodiesel. Entre eles estão os ácidos graxos livres, mono-, di-, triacilgliceróis e glicerina (ASTM, 2012).

As principais etapas que envolvem a transesterificação de triacilgliceróis catalisadas por álcalis estão representadas na Figura 5. Primeiramente ocorre uma reação entre o álcool com uma base, produzindo um radical alcóxido e água. O radical alcóxido formado, por sua vez, reage com um átomo de carbono deficiente em elétrons do grupamento carbonila presente na molécula do triacilglicerol (ligação éster), conduzindo a formação de radicais tetraédricos intermediários. Posteriormente ocorre a ruptura da ligação éster do intermediário tetraédrico conduzindo a formação de um produto carbonilado (éster metílico/etílico) e diacilglicerol. No entanto o diacilglicerol é formado somente após a adição do hidrogênio proveniente do álcool, que por sua vez reage com o sódio (Na) da base formando um radical metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Os diacilgliceróis formados são então convertidos em monoacilgliceróis pelo mesmo mecanismo de cisão da ligação éster do composto glicéridico, até a conversão total em ésteres e glicerol (GERIS *et al.*, 2007). Contudo, é inevitável a formação de constituintes intermediários e não reagidos, como os monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, mesmo em reações de alta eficiência de conversão. Estes compostos representam uma parte da fração contaminante orgânica.

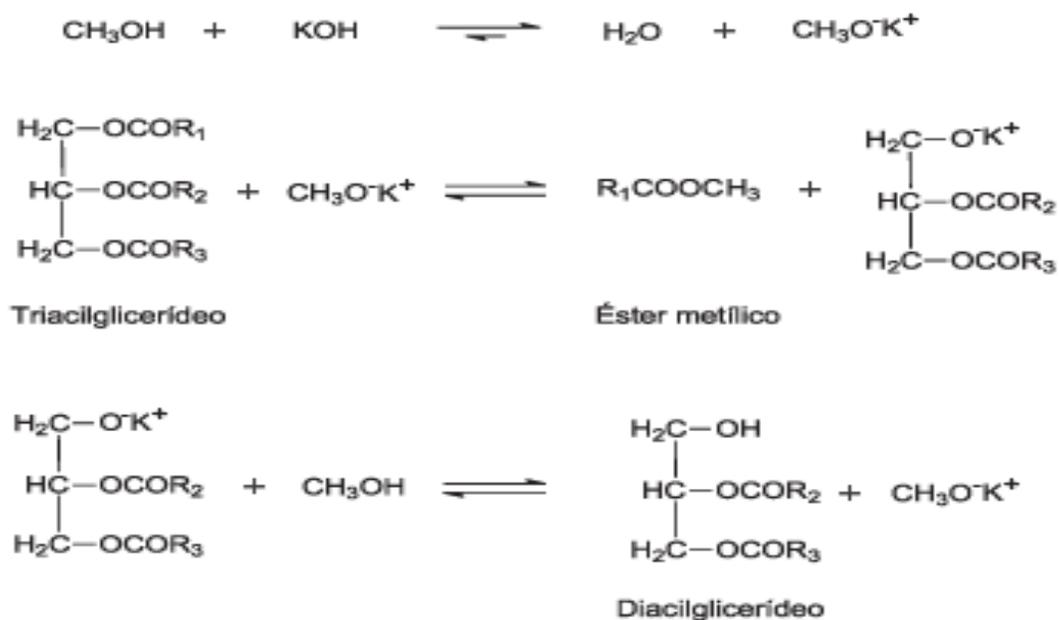


Figura 5: Etapas da transesterificação de triacilgliceróis catalisada por álcali (Fonte: GERIS *et al.*, 2007).

Segundo a resolução ANP n° 14 de 2012, os limites máximos para o biodiesel B100 são 0,80% para monoacilglicerol, 0,20% para diacilglicerol e 0,20% para triacilglicerol (FERRARI *et al.*, 2009; BRASIL, 2012b).

A presença de ácidos graxos após a reação também é observada e monitorada através da análise de índice de acidez. Em B100, o limite máximo estipulado é de 0,5 mg KOH/g, porém não é mencionado limites para a blenda com diesel na legislação vigente (BRASIL, 2012b). A presença de ácidos graxos no combustível indica falhas tanto no método de obtenção do biodiesel como no processo de purificação (lavagem) após o processo de esterificação, onde se deseja a remoção do catalisador alcalino adicionado. Estes ácidos graxos presentes poderão ocasionar a formação de sabões, caso estejam presentes restos do catalisador utilizado no processo (MORAES *et al.*, 2008).

No entanto, para a presença de glicerol livre, a resolução delimita um valor máximo de 0,02% em massa total (BRASIL, 2012b).

3.3.2.2 Esteril Glicosídios

O esterilglicosídeo é um composto naturalmente encontrado em óleos e gorduras vegetais e classificado entre as várias classes de fitoesteróis. No óleo de soja bruto, matéria prima predominante no Brasil para a produção de biodiesel, a forma acetilada (ASG) deste composto é bastante comum (Figura 6) (MOREAU *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2007; PLÁ, 2005). Esta forma acetilada (ASG) é muito solúvel na matéria prima (óleo/gordura), no entanto, durante o processo de esterificação o ácido graxo dessa estrutura é transformado em éster metílico/etílico sobrando a forma não acetilada (SG) que é insolúvel no combustível (LEE *et al.*, 2007).

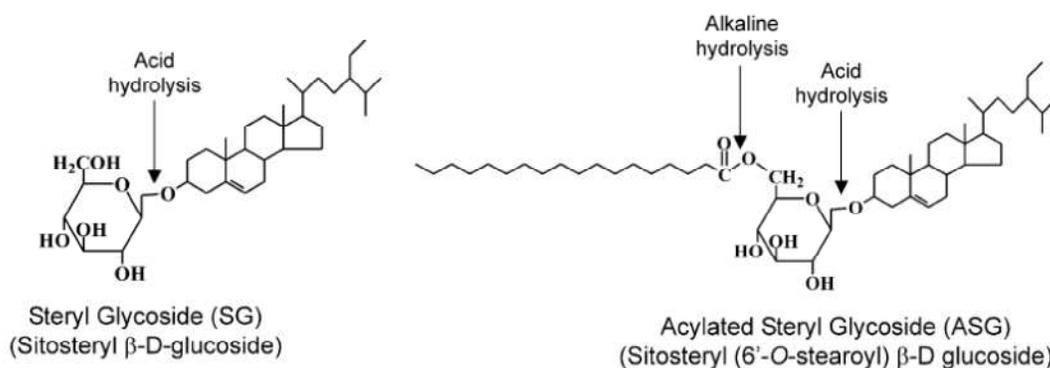


Figura 6: Estruturas do esteril glicosídeo (SG) e estéril glicosídeo acetilado (ASG).

Embora não exista especificações para a concentração destes composto, sua presença é indesejável para o funcionamento do motor, causando entupimento de injetores e filtros (PFALZGRAF *et al.*, 2007). Até o presente momento, poucos estudos têm sido realizados no que se refere a métodos inibidores para sua formação.

Sabe-se também que este composto insolúvel, inicialmente sob a forma de uma fina partícula sólida, encontra-se disperso e ao longo do tempo de armazenamento sob condições estáticas, naturalmente sedimenta, ocasionando

grandes danos aos postos de combustíveis que possuem seus tanques submersos e de difícil acesso para limpeza (MOREAU *et al.*, 2002).

Outro aspecto tecnológico que se tem observado em alguns casos no biodiesel produzido a partir de misturas de óleo de soja e palma, e de soja e gordura animal, é a cristalização. Neste caso, o fenômeno pode estar relacionado tanto com a composição dos ácidos graxos (presença de ácidos graxos saturados), como também dos SG, que atuam como fontes ou iniciadores de cristalização tornando mais susceptível a formação de aglomerados maiores e mais numerosos com a redução da temperatura ambiente (LEE *et al.*, 2007).

3.4 Utilização da Ionização Ambiente Sonic-spray (EASI-MS) aplicada a biodiesel.

A busca por técnicas alternativas para o controle de qualidade vem se aprimorando ao longo dos anos para todos os tipos de materiais. No contexto de combustíveis derivados de petróleo e biodiesel, a técnica de espectrometria de massas com ionização *Sonic-spray* (EASI-MS) está entre as mais promissoras pelas diversas vantagens. Dentre estas vantagens podemos citar a grande simplicidade, uma vez que é necessário apenas nitrogênio para dessorção da amostra, a capacidade de produção de íons tanto no modo positivo como no modo negativo, a possibilidade de análise sem o preparo da amostra (FIGUEIREDO *et al.*, 2010).

Para o biodiesel, a tipificação e o controle de qualidade, a caracterização e quantificação de misturas de biodiesel com derivados de petróleo, as agências reguladoras normalmente requerem diferentes técnicas que demandam tempo de análises podem variar de acordo com o tipo de biodiesel (EBERLIN *et al.*, 2009).

Inúmeros trabalhos utilizando a técnica de ionização *Sonic-spray* tem sido desenvolvidos com a finalidade de identificação de compostos, como, por exemplo, produtos de oxidação (GODOY *et al.*, 2013), resíduos de reação da

transesterificação (ALBERICI *et al.*, 2010) bem como adulteração com inserção de óleo de soja diretamente no derivado do petróleo (CUNHA *et al.*, 2012).

Na Tabela 3 estão listados os principais íons já identificados no estudo desenvolvido por Godoy *et al.* (2013) pela técnica EASI-MS e confirmados pela técnica de FT-ICR-MS.

Tabela 3: Íons detectados por EASI (+)-MS em biodiesel de soja (Fonte: GODOY *et al.*, 2013).

FAME	Massa molecular (Da)	[FAME + Na] ⁺ <i>m/z</i>	[FAME + K] ⁺ <i>m/z</i>	Composição elementar ^a
Ác. linolênico	292	315	331	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
Ác. linoléico	294	317	333	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Ác. oléico	296	319	335	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
FAME (OO)	Massa molecular (Da)	[FAME(OO) + Na] ⁺ <i>m/z</i>	[FAME(OO) + K] ⁺ <i>m/z</i>	Composição elementar ^a
Ác. linolênico	324	347	363	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
Ác. linoléico	326	349	365	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Ác. oléico	328	351	367	C ₁₉ H ₃₆ O ₂

^a Obtido por FT-ICR-MS.

3.5 Bauxita

A denominação deste composto surgiu no ano de 1861 pelo químico francês Henry Saint-Claire Deville e foi atribuída pelo geólogo e mineralogista francês Ours-Pierre-Armand Petit-Dufrénoy, em referência a cidade medieval Les Beaux (atualmente Les Baux), na França, local da descoberta da bauxita em 1821 pelo cientista Pierre Berthier (GANCEV, 2009; AQUINO, 2007).

Apesar da descoberta no ano de 1861, a exploração de bauxita só começou a ser intensificada durante a segunda guerra mundial onde foram encontradas minas na Guiana, Suriname, Grécia, Hungria, Jamaica e antiga Iugoslávia onde até então a extração era pouco explorada. Dos períodos pós-guerra até os dias atuais o sucesso exploratório ocorre na Austrália, Brasil,

Venezuela, Ghana, Camarões, Índia, Indonésia, Vietnã Rússia e China (AQUINO, 2007).

A bauxita é um composto de larga importância na indústria brasileira para a obtenção de alumínio metálico e seus derivados (CONSTANTINO *et al.*, 2002). Sua produção abrange áreas nos estados do Pará e Minas Gerais, locais com as maiores reservas deste mineral (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Formadas em regiões tropicais por ação do intemperismo sobre as rochas aluminossilicáticas, a bauxita não é propriamente um mineral, mas sim um material heterogêneo de uma mistura de óxidos de alumínio hidratados contendo impurezas (AQUINO, 2007; CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Majoritariamente, as principais impurezas que compreendem a bauxita são os compostos férricos (hematita, óxidos/hidróxidos amorfos e goetita, entre outros), que por sua quantidade determinam o tom de coloração, sílica, titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam de acordo com as região de exploração (CONSTANTINO *et al.*, 2002; GANCEV, 2009).

A reserva mundial de bauxita é estimada em 29 bilhões de toneladas, na qual a fração representada pelo Brasil compreende aproximadamente 12,4% do montante total, e desta, 90% é bauxita metalúrgica utilizada para a produção de alumínio. (SAMPAIO e NEVES, 2002; QUARESMA, 2009)

No ano de 2011, a produção brasileira de minério de bauxita alcançou números na ordem dos 31 milhões de toneladas conforme Figura 7 (14,1% da produção mundial), consolidando-se como o terceiro maior produtor deste minério e posicionando-se atrás da Austrália e China com 30,45 e 21% da produção total respectivamente (IBRAM, 2012).

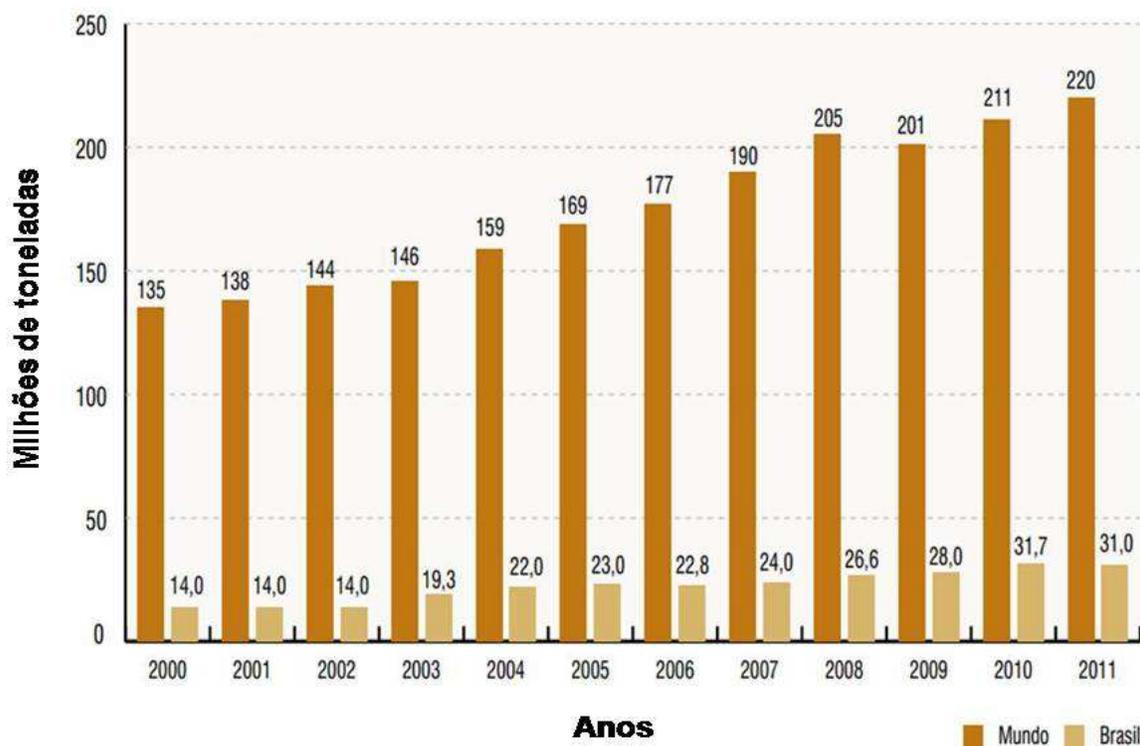


Figura 7: Perfil da produção de minério de bauxita no Brasil e Mundo (Fonte: IBRAM, 2012).

No Brasil, a bauxita tem como destino majoritário a indústria metalúrgica, na cadeia de produção do alumínio (alumina e alumínio primário), porém além da metalurgia a extração também visa atender as indústrias de abrasivos, refratários, cimentos argilosos e química (sulfato de alumínio) (QUARESMA, 2009).

3.5.1 Aplicação da Bauxita Como Agente Purificação

A bauxita é utilizada em processos como adsorvente e segundo Da Silva (2006) apud Ruterven, a adsorção é uma operação unitária que consiste no contato entre o sólido e um fluido (líquido ou gás), na qual as moléculas contidas no fluido são captadas ou concentradas sobre e/ou no interior das partículas sólidas do agente adsorvedor.

Segundo Azevedo (1993), no processo adsorptivo existem forças não balanceadas na superfície do sólido, originando um campo de forças, atraindo e retendo por um tempo finito a espécie afim podendo ser utilizada para várias finalidades.

O emprego de água no processo de purificação de biodiesel, apesar de ser atualmente o método mais utilizado, apresenta muitas desvantagens, dentre ela a geração de grandes volumes de efluentes, e também a possibilidade da formação de emulsões estáveis. Assim, o uso de adsorventes “minerais” como a bauxita ativada mostra-se como uma alternativa promissora frente a estes processos reduzindo custos em secagem do biocombustível (DE PAULA, 2011).

O uso deste minério não se limita apenas na aplicação para combustíveis, Jorge (2006) em seu estudo testou o uso de bauxita ativada na redução de gossipol em óleo de algodão; este pigmento classificado como aldeído polifenólico possui efeitos tóxicos em ruminantes jovens, apresenta coloração amarelada, além de estar presente principalmente na semente do algodão e ser extraído juntamente com o óleo. No estudo observaram que com a utilização da bauxita ativada houve redução superior a 50% de gossipol no óleo, quando comparado as argilas ativadas, comumente utilizadas.

Costa Neto e colaboradores (2000) avaliaram a eficiência de diferentes adsorventes (carvão ativo, sílica amorfa, diatomita ativada, terra fuller, filtrol, tonsil, decosil, fulmont, argila atapulgita e bauxito ativado (bauxita)) na purificação de óleo de soja utilizado em fritura. O estudo avaliou a eficiência destes adsorventes na redução de acidez e a atividade clarificante dos mesmos a fim de alcançarem as características de óleos não usados. Os autores constataram a eficiência da utilização da bauxita atingindo patamares de acidez equivalentes ao observado no óleo novo.

A utilização de bauxita também foi testada por Alvarinho & Martinelli (2000) na remoção de fluoretos em águas e efluentes. O estudo relata a necessidade adequada da ingestão de flúor, ocasionando benefícios no combate a cáries e no desenvolvimento de ossos, porém altas concentrações de fluoretos em

águas distribuídas para a população pode acarretar em prejuízos a saúde como a danificação do esmalte dentário e anomalias nas formações ósseas. No procedimento experimental, foram utilizadas micropartículas de bauxita as quais apresentaram na remoção semelhante aos adsorventes de alto custo utilizados para este fim.

Outro estudo, desenvolvido por Oliveira (2000) testou a utilização de um sistema de descoloração da calda de açúcar (60° Brix) para a produção de adoçantes líquidos. Utilizou-se colunas de leito fixo com materiais alternativos, entre eles a bauxita ativada, em comparação a adsorventes convencionais (resinas de troca iônica – acrílica e estirênica). A bauxita foi utilizada em sistemas com granulometria distintas com percolação da solução. Observou-se redução de cor em 92%, 37% no teor de cinzas e 70% no teor de turbidez, sendo que o material foi capaz de tratar 80 vezes o volume da coluna sem apresentar sinais de saturação, apresentando similaridade com os adsorventes convencionais.

De Paula *et al.* (2011), descreve em seu trabalho um fluxograma para a purificação de biodiesel, utilizando um processo que compreende a utilização de adsorventes misturados com o biodiesel com posterior filtração. No entanto, em seu trabalho, menciona a possibilidade de reutilização do material adsorvedor impregnado com o combustível, uma alternativa viável segundo a patente WO2012/068651 depositada em nome Mineração Curimbaba (2012).

3.6 Curvas de saturação

A adsorção em leito fixo, descrito por Belter *et al.* (1988), é um dos métodos utilizados para a remoção de algum soluto em soluções diluídas. Nesta técnica, o soluto em questão é “removido” pelo componente fixo do leito de percolação. Os leitos consistem geralmente de colunas cilíndricas empacotadas do material adsorvedor. O fluido contendo o soluto a ser adsorvido percola através deste material com parâmetros previamente determinados como a temperatura e a

vazão por exemplo. A Figura 8 demonstra uma curva de ruptura de um processo onde a concentração (Y) de algum componente é observada ao longo de um determinado tempo. Na imagem, podemos visualizar duas zonas características. Na primeira “ Y_B ”, a maior parte onde o soluto é adsorvido pela coluna e a concentração na saída é baixa, tendendo a aumentar lentamente. No caso de processos contínuos, haverá um determinado tempo em que a adsorção não será mais eficiente, fazendo com que a curva de concentração se altere abruptamente (a partir de t_B), caracterizando o começo da segunda zona de saturação onde o fluxo é parado. Nesta ultima etapa, o adsorvente se torna ineficiente não tendo mais a capacidade adsortiva e o ponto de saturação é alcançado.

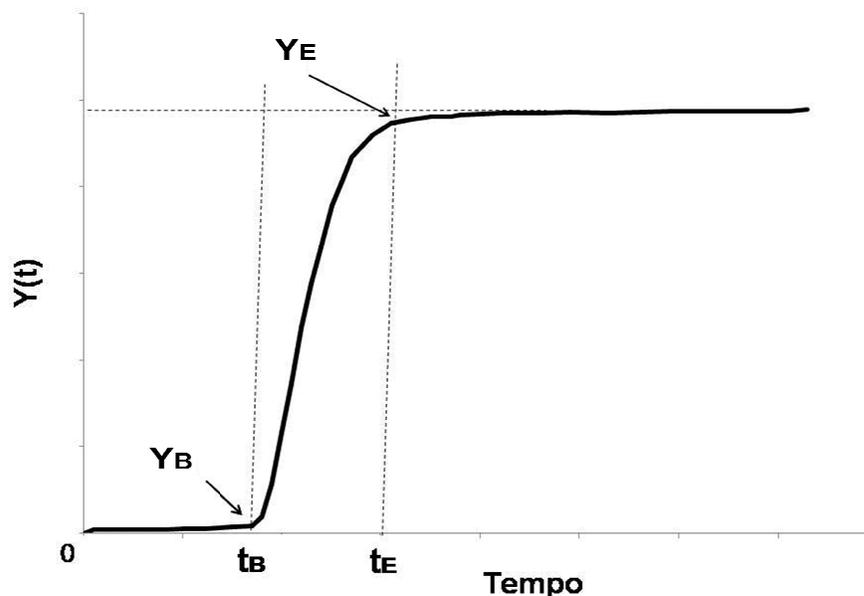


Figura 8: Curva de ruptura com tempo de ruptura (t_B) e tempo de saturação (t_E).

Embora um grande número de adsorventes seja utilizado industrialmente para estudar a ruptura, dois se destacam para a separação de compostos biológicos, carvão e resinas sintéticas. Destas duas, as resinas de trocas iônicas são constituídas de polímeros sintéticos (estireno e divinilbenzeno) e hidrogéis

(poliacrilamida). Ainda há os zeólitos naturais/sintéticos e argilas para a retenção de solutos de baixo peso molecular. Silica gel e alumina também são citados por Belter *et al.* (1988) para a remoção de água.

A bauxita com papel de adsorvedor foi estudada por Altundoğan e Tümen (2002) na redução de diferentes formas de fosfatos com influência do pH da solução. Neste trabalho observou que a eficiência máxima de adsorção se encontra na faixa de pH 3,2 a 5,5.

Outro estudo utilizando bauxita calcinada em leito fixo avaliou a eficiência de adsorção de arsênio em solução aquosa, em comparação a estudos teóricos, onde se observou a resposta de adsorção deste componente sob várias condições como profundidade do leito e concentração do efluente pós percolação. Observou-se que os resultados teóricos e práticos apresentam uma boa relação durante o trabalho (AYOOB *et al.*, 2007).

Em geral, as curvas de ruptura mencionadas neste tópico, trabalham com concentrações de “*YB*” na faixa dos 10% de residual de material não adsorvido no efluente da saída. Porém, neste trabalho, abordaremos cada curva de ruptura de acordo com o limite do parâmetro estipulado pela legislação vigente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Biodiesel B5

Foi utilizado no teste piloto biodiesel B5 (5% de biodiesel) e com especificações descritas na Tabela 4, fornecido pela empresa transportadora Alcace S/A, localizada em Poços de Caldas, Minas Gerais, adquirido da PETROBRAS Distribuidora S/A.

Tabela 4: Especificações do biodiesel B5 disponibilizado pela empresa distribuidora.

Característica	Unidade	Especificação Inferior	Limite Superior	Resultado
Aspecto Visual	-	-	-	Correspondente
Cor Visual	-	-	-	Vermelha
Massa Específica a 20/4°C	kg/m ³	820,0	865,0	858,6
Ponto de Fulgor	°C	38	-	45

O biodiesel B5, igualmente contendo 5% de biodiesel, foi utilizado para o teste laboratorial, sendo adquirido em um posto comercial em Campinas-SP.

4.1.2 Bauxita termoativada

A bauxita (Bauxita Calcinação Ativada), representada na Figura 9, foi fornecida pela Mineradora Curimbaba Ltda, Poços de Caldas – Minas Gerais. Grânulos angulares com tamanho variado de 20 a 60 mesh (0,841 a 0,250 milímetros) de cor avermelhada, inodoro, pH neutro, com umidade de 3 a 4%.



Figura 9: Bauxita termoativada utilizada nos testes.

A composição da bauxita (fornecida pelo fabricante) utilizada para os testes laboratorial e piloto encontra-se descrita na Tabela 5.

Tabela 5: Composição da bauxita ativada utilizada no teste de percolação.

	Ingrediente	CAS n°		Ingrediente	CAS n°
1	Hematina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1317-60-8	4	B\PIohmita $\text{AlO}(\text{OH})$	Não conhecido
2	Corundun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1302-74-5	5	Kaolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1332-58-7
3	Haloisita $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	Não conhecido	6	Gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$	21645-51-2

4.1.3 Membranas de filtração

As membranas utilizadas na determinação de contaminantes totais foram constituídas de microfibras de vidro para filtro analítico, com porosidade $0,45 \mu\text{m}$ (micra) e 47 mm (milímetros) de diâmetro. Essas membranas foram adquiridas da Merck Milipore.

4.1.4 Solventes e Reagentes

- Heptano pureza 99,0% (v/v)
- Álcool Isopropílico, pureza 99,0% (v/v)
- PA Álcool Etílico
- PA Tolueno
- Reagente de Karl Fisher – Combititrant 5 (MERK)
- PA Clorofórmio (Êxodo)
- PA Metanol
- PA Acetona
- Indicador ρ -Naftolbenzeína
- Hidróxido de Potássio

4.1.5 Equipamentos

- Sistema de vácuo operante a 400milibar.
- Estufa Elétrica com circulação de ar Memmert, Modelo TU15.
- Aparato de Filtro adaptável ao sistema de vácuo
- Balança analítica com precisão 0,1 mg
- Titulador Karl Fisher (Metler Toledo)
- Agitador magnético
- Viscosímetro Stabinger Anton Paar, modelo SVM 3000
- Espectrômetro de Massas Monoquadrupolo (Shimadzu)

4.2 Métodos

4.2.1 Métodos Analíticos

4.2.1.1 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez presente nas amostras de biodiesel B5 foi avaliada por meio da norma técnica D974-12 disponibilizada pela ASTM (American Society for Testing and Materials) (ASTM, 1998).

Esta metodologia consiste em titulação ácido-básica até o ponto de viragem. Nesta titulação, foi utilizado álcool etílico PA e tolueno PA, na proporção 1:1, para a dissolução da amostra que foi titulada conforme escrito na norma técnica.

Foi utilizado como agente titulante o hidróxido de potássio alcoólico na concentração de 0,0085 mol/litro e como indicador de viragem o p-naftol-benzeína diluído a 10% em solução alcoólica.

4.2.1.2 Teor de água

O teor de água presente no diesel foi avaliado conforme método ASTM 6304-07 (ASTM, 2011).

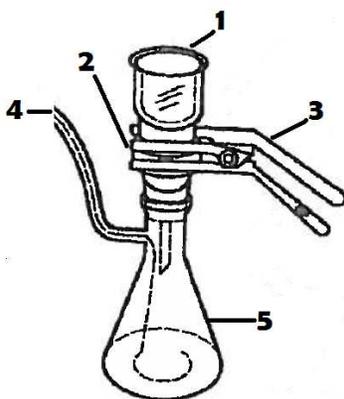
A titulação foi realizada em equipamento Karl Fisher Tritator, modelo DL31 da empresa Mettler Toledo. Utilizou-se reagente Metanol PA e clorofórmio PA na proporção 1:1 para a dissolução do reagente de Karl Fisher e o combustível. A titulação foi automática prosseguindo até o ponto de equivalência da água a ser determinada com o reagente de Karl Fisher.

4.2.1.3 Contaminantes Totais

O teor dos contaminantes totais presente nas amostras de biodiesel foi determinado por meio da norma europeia EN 12662 (EN, 2007).

Esta metodologia consiste na filtração de uma massa de combustível de aproximadamente 800 mililitros, que ao passar pelo filtro tem os contaminantes presentes na mistura retidos. Foram utilizadas duas vidrarias acopláveis (1), representadas na Figura 10, composta de duas partes, uma superior onde os 800 mililitros de biodiesel foram adicionados, e outra inferior acoplada ao Kitassato (5). Entre essas duas vidrarias encontra-se uma membrana em microfibras de vidro (2) descrita no item 4.1.3. A garra (3) foi utilizada para pressionar o sistema e assim evitar saída de combustível do sistema de filtração. As condições de operação incluíram o acondicionamento do biodiesel durante 30 minutos a 40°C para a dissolução de todas as partículas presentes. A utilização de uma bomba de vácuo (4) na saída do kitassato a um vácuo aproximado de 400 milibar (mBar) facilitou o processo.

A membrana foi previamente seca (105°C por uma hora) e tarada antes da utilização. O resultado da análise foi obtido através da diferença entre as massas da membrana antes e após a filtração.



(1) vidrarias acopláveis com funil de capacidade de 100 mL; (2) Local de acomodação da membrana; (3) Garra de pressão; (4) Mangueira para acoplar o sistema de vácuo; (5) Kitassato.

Figura 10: Aparato de filtração utilizado na determinação de contaminantes totais.

4.2.1.5 Massa específica

A massa específica foi determinada com a utilização do equipamento Stabinger Viscometer Anton Paar, modelo SVM 3000 seguindo norma ABNT NBR 14065. O equipamento continha um tubo oscilador em formato de “U” e medição de frequência. O equipamento é composto de um tubo oscilador em formato de “U” e medição de frequência, além de possuir controle automático de temperatura. A temperatura utilizada na análise foi de 20°C (ABNT, 2013).

4.2.1.6 Viscosidade Dinâmica

A viscosidade dinâmica foi determinada com a utilização do equipamento Stabinger Viscometer Anton Paar, modelo SVM 3000 seguindo a norma ASTM D7042. O método de ensaio consiste e especifica um processo para a medição simultânea da viscosidade dinâmica e a massa específica de produtos de petróleo ou óleos brutos transparentes ou opacos. A amostra foi inserida manualmente nas células de medição do equipamento, que foram ajustadas a uma temperatura de 40°C (ASTM, 2012a).

4.2.1.7 Viscosidade Cinemática

A viscosidade dinâmica foi determinada com os mesmos parâmetros e metodologia utilizados na determinação da viscosidade dinâmica.

4.2.1.8 Espectrometria de massas

As amostras de blendas coletadas antes e após o tratamento com coluna de bauxita foram analisadas através da técnica de espectrometria de massas ambiente com ionização *sonic-spray* (EASI-MS). Os espectros de massas foram obtidos no modo positivo usando um espectrômetro de massas Monoquadrupolo (Shimadzu LC2010) equipado com uma fonte de EASI, desenvolvida no Laboratório Thomson de espectrometria de massas. Uma gota da amostra (2 μL) foi colocada diretamente sobre a superfície do papel (papel de envelope pardo), e empregou-se um fluxo de metanol de 20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e N_2 como gás nebulizador na vazão de 3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, com um ângulo de incidência de $\sim 30^\circ$. Espectros de massas foram acumulados por 30 segundos e escaneados de m/z 100 a 1000 (CUNHA *et al.*, 2012).

4.2.1.10 Obtenção das curvas de saturação

Durante a realização do ensaio laboratorial com a utilização da bauxita ativada como agente adsorvente, foram estudadas curvas de saturação para os parâmetros do teor de água e acidez.

Foram utilizadas as amostras coletadas ao longo do período de sete horas, que compreendeu o tempo de tratamento.

Foi utilizado para este teste combustível conforme descrito no 4.1.1. Os parâmetros e dimensões do teste encontram-se expostos no tópico 4.2.2.2.

Após a obtenção da curva de saturação, foi possível obter informações do desempenho de operação da coluna como a capacidade efetiva de tratamento da coluna (E_f). Esses dados foram descritos por Sridhar *et al.* (1994), citado por Deboni (2012), e estão representados na Figura 11.

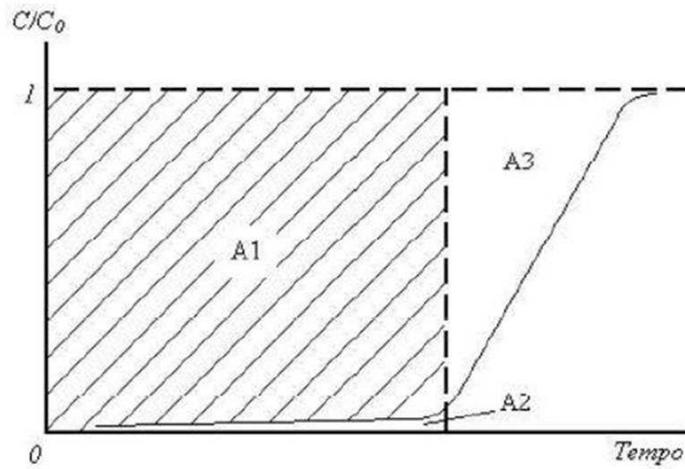


Figura 11: Gráfico de saturação com a denominação de áreas utilizadas para o cálculo de eficiência.

A partir da curva de ruptura foi possível descrever a eficiência de utilização do leito com a aplicação da equação (1).

$$E_f = A1/(A1 + A3) \dots\dots\dots (1)$$

Onde:

A1 = capacidade utilizada da coluna ou de ruptura

A2 = quantidade de soluto que sai no efluente

A3 = capacidade da coluna não utilizada

4.2.2 Procedimento Experimental

4.2.2.1 Dimensionamento dos processos

O princípio de similaridade está baseado na relação entre sistemas físicos de diferentes tamanhos, no que é fundamental para os processos de “scaling up” ou “scaling down” de processos físico químicos (JOHNSTONE e THRING, 1957)

A similaridade pode ser definida de duas maneiras, especificando as razões de diferentes medidas nos corpos ou as medições correspondentes, em corpos diferentes. A similaridade geométrica entre corpos é feita pelas suas proporções intrínsecas, por exemplo, a relação entra a altura e a largura. Em corpos geometricamente semelhantes, como é o caso dos tratamentos aqui apresentados, Figura 12, a correlação dessas relações é constante. Desta maneira, neste estudo procurou-se manter uma relação constante entre as dimensões gerais adotados para ambos os processos, o que é definido por Johnstone e Thring (1957) como *Scale ratio*.

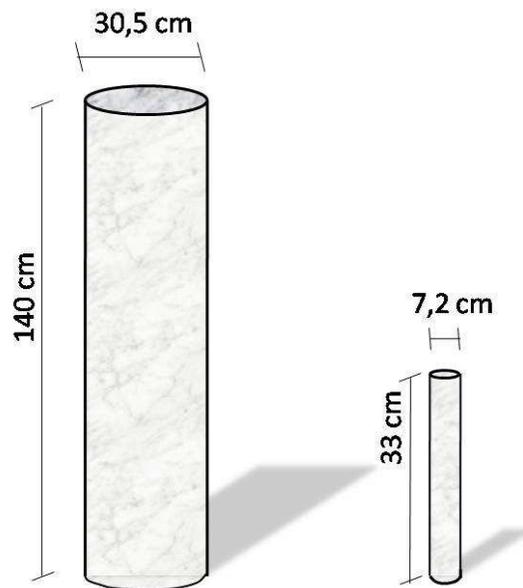


Figura 12: Princípio da similaridade utilizada no experimento.

O *scaling down* de operações de transferência de massa, como adsorção em leito particulado, é baseado na similaridade da taxa de transferência e tempo de contato entre as fases através da superfície de transferência. A taxa de transferência é ditada pelo coeficiente global de transferência de massa. Esse coeficiente é determinado pelos coeficientes difusivo e convectivo de transferência de massa. Considerando a mesma temperatura entre os aparatos de escalas diferentes (mesma difusividade mássica), o coeficiente convectivo é o que determina a taxa de transferência. Para manter esse mesmo coeficiente convectivo, é necessário que se tenha a mesma velocidade intersticial do fluido nas duas escalas. Quando se refere ao mesmo leito particulado e ao mesmo empacotamento do leito (igual fração de vazios) a similaridade da taxa de transferência é determinada pela mesma velocidade superficial nas diferentes escalas.

Desta forma, utilizou-se a fórmula apresentada na equação (2).

$$V = \frac{Q}{\pi \cdot r^2} \dots\dots\dots(2)$$

Onde:

V = velocidade superficial média

Q = Vazão volumétrica

πr^2 = Área Transversal

4.2.2.2 Teste Laboratorial

O experimento foi realizado no laboratório de Óleos e Gorduras, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas - SP.

Instalou-se uma coluna de percolação contendo 500 gramas de bauxita termicamente ativada. A coluna de eluição era possuidora de uma placa de vidro sinterizado de 70 a 100 mesh na parte inferior, como representado na Figura 13, menor que a granulometria mínima do recheio de percolação. A mesma possuía também uma válvula na parte inferior para o controle de vazão previamente estipulada.

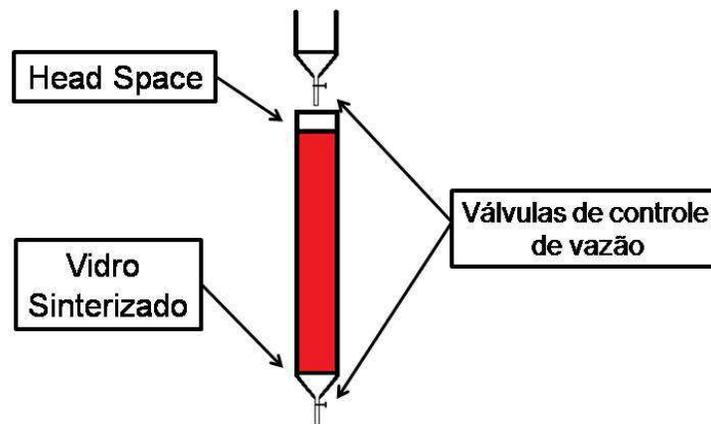


Figura 13: Coluna de purificação contendo bauxita termicamente ativada.

O sistema foi operado à temperatura ambiente (25°C) e foi composto de uma coluna auxiliar colocada sobre a coluna de purificação para melhor controle do fluxo de combustível. Foi adicionada a quantidade de combustível na mesma proporção de vazão da coluna de purificação, evitando-se ao máximo a variação da pressão de líquido no “*head space*”, uma vez que a mesma poderia ocasionar uma variação da vazão pré-determinada para o teste.

A vazão de aproximadamente sete litros/hora utilizada foi proporcional à utilizada no teste em escala piloto (tópico 4.2.2.3) para manter as mesmas condições de similaridade dos testes.

A bauxita termicamente ativada para o teste laboratorial foi previamente peneirada a fim de remover o máximo possível de partículas que não compreendem a faixa granulométrica estipulada de 20 a 60 Mesh. Posteriormente, a bauxita foi seca em estufa a 105°C por um período de 90 minutos a fim de remover por completo a umidade presente. Pesou-se exatamente 500 gramas do adsorvente e se acondicionou na coluna. Sobre a bauxita, foram colocadas pérolas de vidro com a finalidade de evitar a formação de caminhos preferenciais.

Utilizou-se para a percolação 55 litros de combustível biodiesel B5 adquiridos no comércio local. O biodiesel B5 foi percolado ininterruptamente com o controle de vazão. Foram coletadas amostras eluídas de litro em litro, totalizando 45 litros, armazenados em 47 frascos enumerados de 1 a 47. Os frascos 1, 2 e 3 correspondiam ao ponto um (P1), os frascos 4, 5 e 6 ao ponto dois (P2) e assim sucessivamente até o ponto P15. A disposição das amostras neste formato se fez devido à necessidade da grande quantidade de amostra exigida para a realização da análise de contaminantes totais.

As amostras utilizadas para determinar o teor de água, acidez, densidade, viscosidade cinemática e viscosidade dinâmica estão representadas na Figura 14.



Figura 14: Alguns pontos coletados para o teste laboratorial (ponto de controle = PC, P1, P3, P5, P7, P9, P11, P13 e P15).

O ponto de controle (PC) corresponde ao biodiesel B5 adquirido em comércio local sem o tratamento com a coluna de bauxita termoativada, enquanto que o ponto 1 (P1) corresponde ao diesel coletado com 30 minutos de tratamento e o ponto 2 (P2) corresponde ao diesel coletado com 60 minutos de tratamento e assim sucessivamente até o P15 (450 minutos de tratamento).

4.2.2.3 Teste em Escala Piloto

O teste em escala piloto foi realizado na cidade de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais.

A estrutura, conforme mostrado no esquema da Figura 15 foi instalada na empresa Transportadora Alcace, situada na Avenida João Pinheiro, nº. 6500. Consistindo de um tanque de alimentação (1) com capacidade de 15 mil litros, uma coluna de purificação que continha 100 Kg de bauxita ativada (2), um tanque de recepção do biodiesel purificado com capacidade para receber 25 mil litros (3), 3 válvulas (4), (sendo que a próxima do tanque de armazenamento (1) foi aberta no início do processo e somente fechada após o término do teste) e duas válvulas na coluna de bauxita ativada para a retirada das amostras antes da entrada do combustível na coluna e logo após a saída da mesma. O sistema ainda contou com uma válvula para medir e controlar a vazão, que operou somente sob gravidade com um fluxo constante de 120 litros/hora. O processo foi realizado à temperatura ambiente, variando de 20 a 35°C ao longo do dia.

Para manter o tanque sob estas condições, tomou-se o cuidado para que o nível do tanque (1) sempre se mantivesse acima da metade da capacidade, ou seja, mais de 5000 litros.

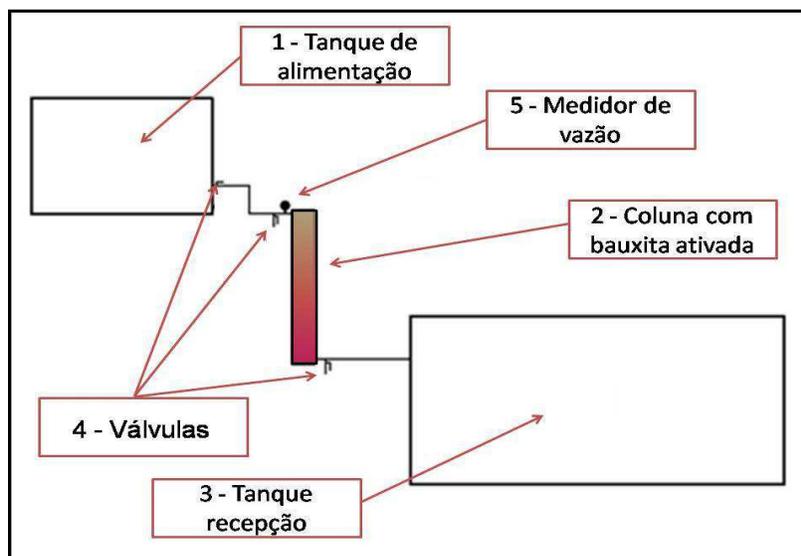


Figura 15: Sistema de purificação em coluna de bauxita.

Na parte inferior da coluna foi colocada uma tela de aço inox de 100 mesh presa em torno da circunferência com silicone para alta temperatura. A coluna foi apoiada em um tripé a 40 centímetros do nível do solo.

Previamente ao início do teste, o tanque de armazenamento foi limpo e seco, ambientado com 10.000 litros de biodiesel B5 e posteriormente drenado para a incorporação de novos 5000 litros.

O teste foi iniciado no dia três de setembro de 2012 até o dia treze de outubro, totalizando 41 dias.

As amostras foram coletadas em horários pré-determinados (08:00 hs; 16:00 hs e 24:00 hs).

A cada tempo de coleta, foram recolhidas 2 amostras, uma de entrada e outra de saída (2 litros por amostra), totalizando 6 amostras diárias (12 litros), com total, ao final do experimento, de 246 amostras (492 litros).

As amostras foram recolhidas em frascos limpos e secos, previamente ambientados por 3 vezes antes da tomada da porção de amostra, e em seguida fechados duplamente (um batoque e uma tampa) para evitar o vazamento e posteriormente armazenados ao abrigo da luz e umidade.

Todos os frascos foram identificados contendo a data de coleta, horário e o ponto de coleta (antes ou após a percolação).

Para análise em laboratório e melhor compreensão dos resultados, denominou-se D1 (dia um) como a amostra do primeiro dia de tratamento, D2 (dia dois) e assim por seguinte até o último dia de tratamento D41.

As análises das amostras obtidas através do tratamento em escala piloto foram realizadas em tempos distintos (D1, D11, D21, D31 e D41) para verificar a possibilidade de variação nos resultados provenientes do tratamento. Através desse acompanhamento foi possível avaliar pontos de influência do tratamento e otimizar pontos sem alteração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste Laboratorial

5.1.1 Contaminantes Totais

A análise de contaminantes totais foi realizada na amostra de biodiesel B5 a fim de verificar a qualidade do combustível pré e pós tratamento de percolação em coluna ativada. Podemos incluir e chamar de contaminante total toda e qualquer substância não dissolvida no combustível, podendo estes provirem de diferentes vias, como o transporte entre a refinaria e o posto de distribuição através de caminhões tanques mal limpos. Outros possíveis meios de contaminação são os compostos provenientes dos resíduos de reação citados no tópico 3.3.2.1, os compostos presentes naturalmente na matéria prima (tópico 3.3.2.2) e, em casos mais complexos e avançados, os produtos resultantes da oxidação dos ésteres que geram polímeros (JUNIOR *et al.*, 2012; PFALZGRAF *et al.*, 2007; ABDUL e VAN GERPEN, 2001).

A redução de contaminantes é de suma importância, pois a sua presença acarreta na deposição deste material no interior dos motores que são alimentados por este combustível, e o entupimento precoce dos filtros que precedem o motor (LÔBO e FERREIRA, 2009).

A quantidade de contaminantes totais na amostra inicial, está acima do estipulado pela legislação vigente que determina valor máximo de 24 mg/Kg. Frente ao tratamento de redução de contaminantes utilizando a coluna contendo bauxita ativada pôde-se observar uma redução deste parâmetro em comparação ao PC durante todo o tempo dos testes.

Na Figura 16, está a representação gráfica do comportamento da redução de contaminantes totais do tratamento em escala laboratorial. A linha contínua representa a variação durante o tratamento e em tracejado o limite estipulado pela norma ANP nº65/2011.

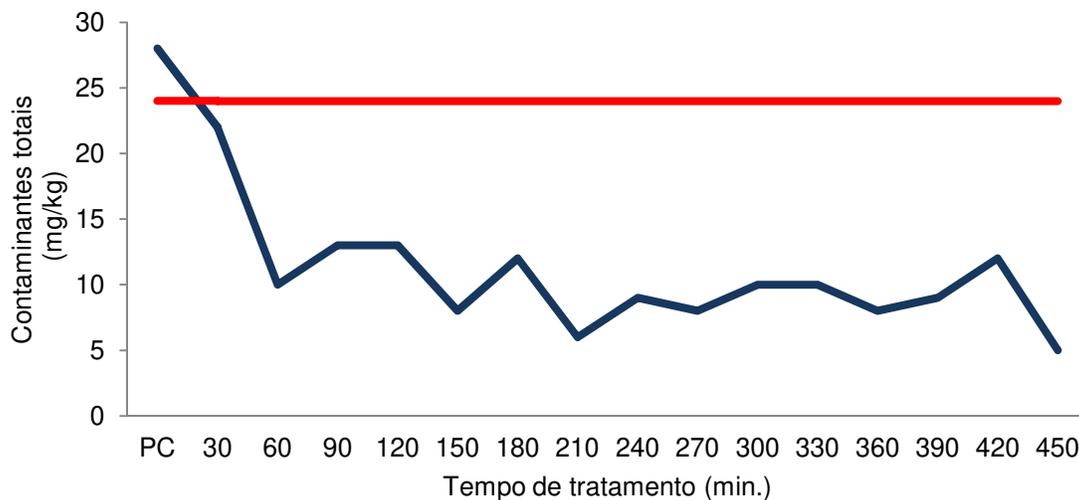


Figura 16: Representação gráfica do teor de contaminantes totais do teste laboratorial em função do tempo de tratamento.

Embora possa ser observada uma oscilação dos valores de contaminantes ao longo do tratamento, a queda brusca deste parâmetro em comparação ao combustível de entrada foi nítida, permanecendo a níveis consideravelmente abaixo do limite máximo de 24 mg/Kg determinado pela legislação vigente. Isto mostra que o processo de purificação do biodiesel B5 com bauxita ativada termicamente é muito eficiente na redução da contaminação total.

5.1.1.1 Curva de saturação de contaminantes totais

O acompanhamento da ruptura do leito para os parâmetros de contaminantes totais e umidade é descrito neste tópico.

Confirmaram-se nas condições empregadas durante o teste em escala laboratorial comportamentos semelhantes para a redução dos contaminantes totais em ambos os processos, onde se obteve a redução contínua deste parâmetro determinado. É importante ressaltar que a saturação que se pretendia obter, não foi alcançada nestas condições de estudo. Esta dedução pode ser

explicada, uma vez que os contaminantes englobam uma ampla variedade de compostos, principalmente partículas dispersas no ar e que são incorporadas no combustível acidentalmente, devendo ser retidos fisicamente pela bauxita, e não por um processo adsortivo. Para a confirmação desta observação, estudos mais específicos e detalhados devem ser desenvolvidos.

Na Figura 17, é possível observar a redução gradual dos contaminantes totais, o que pode sugerir que a retenção deva-se dar fisicamente.

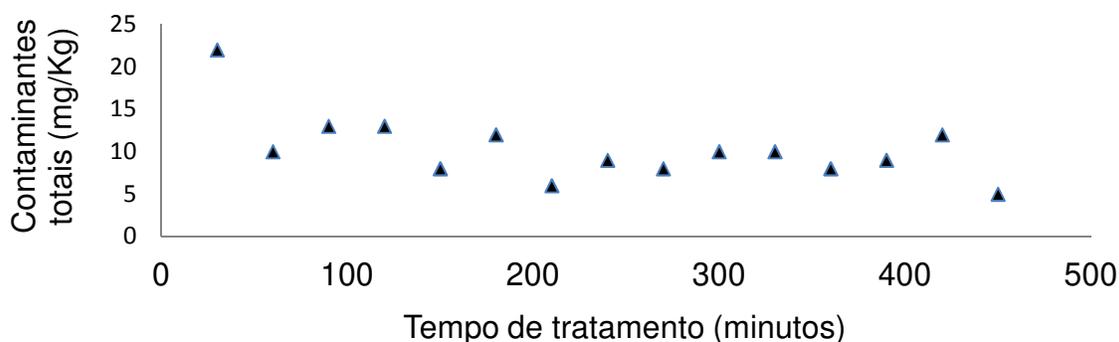


Figura 17: Comportamento do processo adsortivo sobre a redução de contaminantes totais.

5.1.3 Teor de água

A determinação do teor de água nas blendas de biocombustível é de suma importância uma vez que a sua presença em níveis acima do estipulado pela legislação acarreta conseqüências indesejáveis tanto no combustível como em tanques nos quais será feito o armazenamento. Pode-se, por exemplo, citar neste contexto, a formação de material gerado pela proliferação de microorganismos, formação de ferrugem, além da água ser um agente indutor de cristalização em zonas de frio mais acentuado (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Na Figura 18, é possível verifica-se a presença de água e mucilagens encontrados em tanques de armazenamento de biodiesel. A amostra de

combustível exposta foi adquirida em um posto de distribuição na cidade de Campinas, SP.

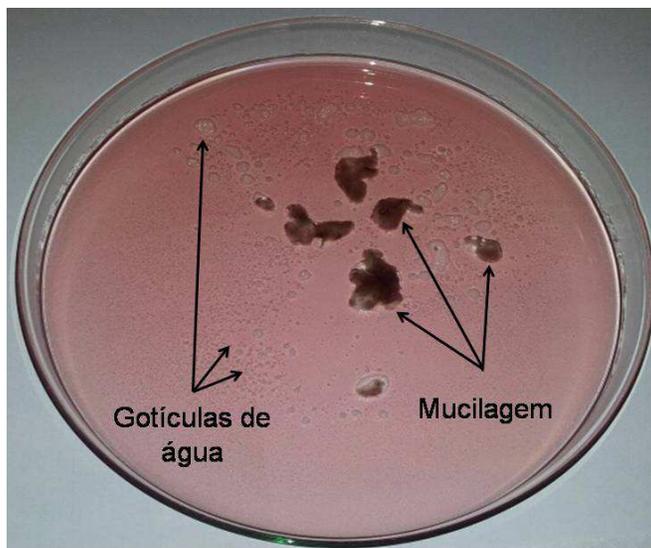


Figura 18: Depósito (água e mucilagens) encontrados na blenda de biodiesel B5.

Segundo Oliveira (2008) a presença de água no biodiesel B5 se deve a maior higroscopicidade dos ésteres em comparação aos hidrocarbonetos e a presença de fissuras em tanques de estocagem que permitem a entrada da umidade.

No tratamento com bauxita ativada termicamente, pode-se notar a redução considerável do teor de água a níveis abaixo do limite estipulado em legislação. Os valores iniciais da amostra (717 mg/kg, se encontram acima do limite de 200mg/Kg, sendo reduzida à praticamente 10% do valor inicial ao longo do tempo de tratamento.

Na Figura 19, é possível observar a presença de fase com gotículas de água na amostra de entrada (PC) após a centrifugação do tubo de ensaio.

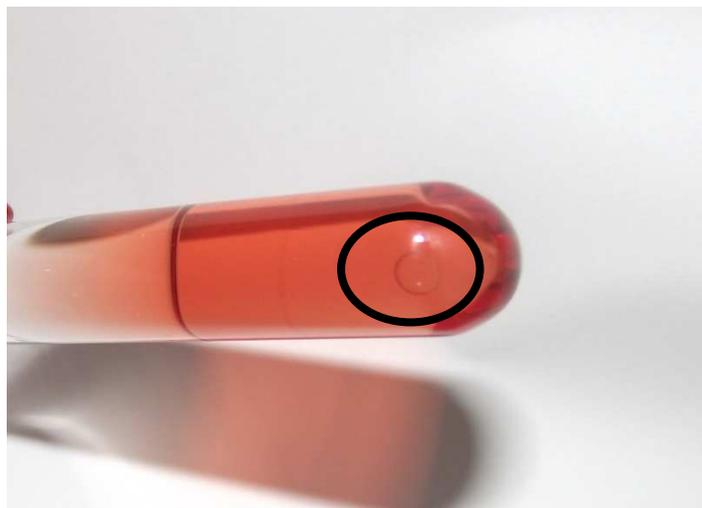


Figura 19: Presença de gotículas de água na amostra de biodiesel B5 obtida em um posto de distribuição (Campinas, SP).

Na Figura 20, está a representação gráfica do tratamento com o limite estipulado pela legislação vigente ANP nº65/2011 que determina valor máximo de 200 mg/kg de água (BRASIL, 2011).

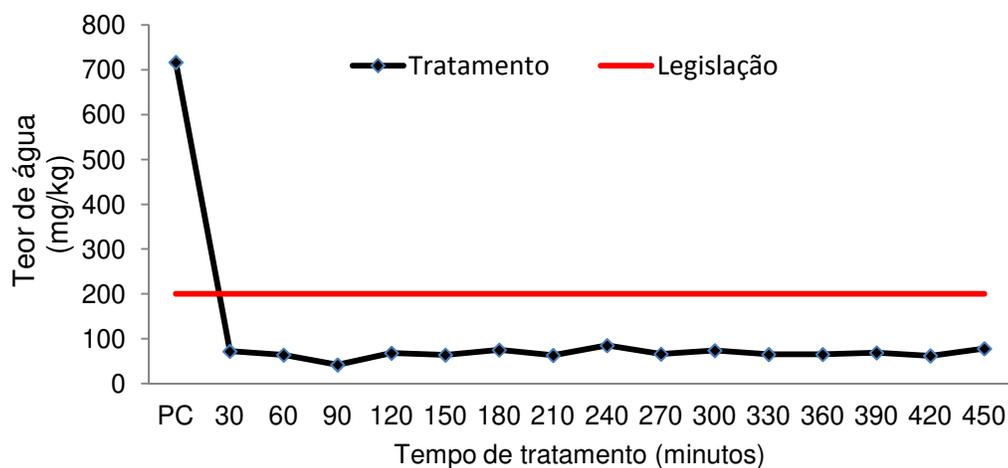


Figura 20: Teor de água em biodiesel B5 durante o tratamento com bauxita ativada termicamente.

Fregolente e Maciel (2012), em seus estudos, utilizaram diferentes adsorvedores, (hidrogéis de poliacrilamida) para a redução de umidade em diferentes blendas de combustível. Neste trabalho os adsorventes utilizados em estudo foram secos e posteriormente colocados diretamente no interior dos vasos que continham o combustível durante 240 minutos. Na ocasião, conseguiu-se a redução de 58, 57 e 64% do conteúdo inicial de umidade em blendas B20, B40 e B60, todavia, a utilização desta técnica em grande escala necessita da abertura dos tanques e a remoção desta material adsorvente, o que não é necessário na utilização da coluna de bauxita ativada. Além disso, a redução na umidade observada utilizando os adsorvedores alternativos foi inferior ao observado neste estudo.

5.1.3.1 Curva de saturação para teor de umidade

O comportamento de retenção de água foi estudado e pôde se observar na Figura 21 que a saturação da coluna não foi alcançada ao final do tratamento. Deboni (2012) cita em seu estudo uma alternativa de aumento do tempo de percolação, porém, esta escolha pode ocasionar em tratamentos demasiadamente prolongados.

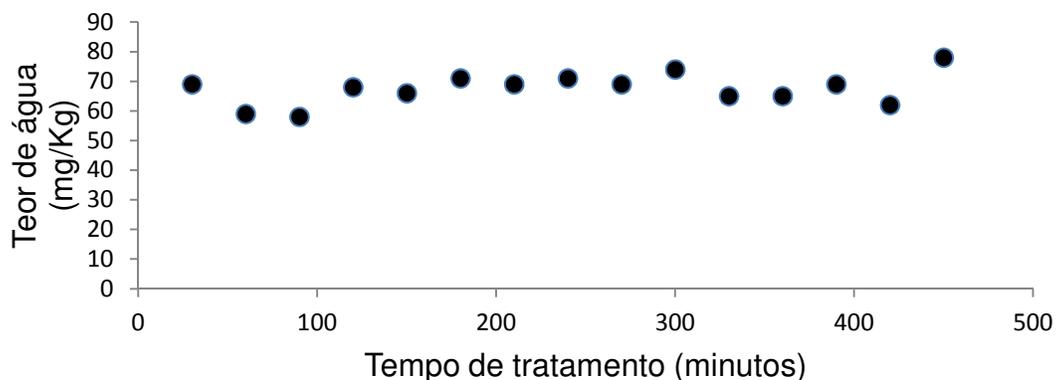


Figura 21: Comportamento do processo adsorativo sobre a redução de água no tratamento.

Embora a avaliação em questão não tenha alcançado o objetivo em detalhar a eficiência de trabalho da coluna, é possível atestar que a capacidade efetiva da coluna durante o teste é total ao longo deste tratamento. Assim, a saturação para a água deva ocorrer em tempos superiores ao utilizado para o teste.

5.1.4 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez, embora não sendo especificada na legislação para blendas, é um dos parâmetros de qualidade exigidos no controle de biodiesel puro segundo a legislação ANP nº14 de 2012 (BRASIL, 2012b).

Quando referimos as blendas distribuídas no varejo, as refinarias aconselham tempo máximo de três meses de estoque deste combustível e assim, os valores de acidez obtidos podem ser tanto do resultado da má condição e tempo excedente de armazenamento, bem como a má qualidade de biodiesel B100 utilizado previamente na mistura (ALLEMAN *et al.*, 2011).

Em relação a fonte de biodiesel Tang e colaboradores (2008) avaliaram o valor de acidez total em blendas (B20) com a inserção de três diferentes matérias prima para a produção de biodiesel (soja, algodão e gordura de aves). Depois do estoque das amostras a 4°C, observaram valores de acidez 0,22 para o B20 óleo de soja, 0,26 para B20 de óleo de algodão e 0,30 mg KOH/g para o B20 de gordura de aves, estando estes valores dentro dos padrões que seriam exigidos pela legislação brasileira vigente.

Alleman *et al.* (2011) observaram valores abaixo de 0,02 mg/KOH/g para 28 amostras de blendas B6 – B20 analisadas, sendo que num total de 30 amostras avaliadas, apenas duas amostras apresentaram valores superiores a 0,15 mg/KOH/g.

Segundo a normativa ASTM D974 estes compostos podem estar presentes devido à degradação do biodiesel, oxidação, e/ou aditivos químicos

adicionados no combustível (ASTM, 1998). Outro fator importante associado a acidez da amostra é o aumento da viscosidade, segundo Tyson e McCormick (2006).

Na Tabela 6 mostram-se os resultados de índice de acidez obtidos no teste laboratorial. Os resultados demonstram uma redução acentuada do PC para o P1. Embora tenha sido verificado essa redução em alguns pontos, os resultados obtidos em P13, P14 e P15 apresentaram valores semelhantes ao PC, sugerindo uma possível saturação da bauxita.

Tabela 6: Índice de acidez (mgKOH/g) em amostras de diesel purificado em escala laboratorial.

Ponto	PC	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Índice de acidez	0,21	0,03	0,04	0,04	0,07	0,09	0,13	0,14
Ponto	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
Índice de acidez	0,14	0,15	0,14	0,14	0,16	0,19	0,19	0,19

Os valores de acidez determinados devem ser exclusivos praticamente à parte do combustível não derivado do petróleo, uma vez que a parte predominante da blenda é constituída de hidrocarbonetos derivados do petróleo (ALLEMAN *et al.*, 2011). Por esta razão, os valores obtidos representaram uma preocupação, pois se trata de apenas 5% de biodiesel B100 na blenda total. Assim, a extrapolação do valor obtido para o B100 mostra valores 8,4 vezes acima do limite estabelecido (0,50mg KOH/g) (BRASIL, 2012b).

Valores semelhantes aos encontrados neste estudo foram observados por Tang e colaboradores (2008), que avaliaram a qualidade de diferentes blendas. Neste estudo foram observados valores inferiores a 0,3 mg KOH/g para todas as 5 amostras de blendas analisadas.

5.1.4.1 Curva de saturação para acidez

Neste tópico é abordado o efeito do tratamento quanto à saturação do leito na redução de acidez no combustível ao longo do tratamento laboratorial.

A curva de saturação mostrada na Figura 22 é um exemplo, embora apresente um comportamento atípico e diferente do encontrado por Cren (2009) e Deboni (2012). Nesta curva foi possível observar dois pontos de inflexão, o primeiro em P3 e o segundo em P11. Todavia, como a concentração de saturação geralmente é estipulada em concentrações mais baixas (geralmente 10%) o ponto P3 foi o utilizado para o cálculo de eficiência do leito.

Após a plotagem dos pontos e visualizada a linha de tendência, foram calculadas as áreas A1 (8,68) e A3 (5,04) que originaram o valor de eficiência de 63%, o que mostra uma boa utilização da bauxita ativada no leito. Valores próximos a esta realidade foram encontrados por Deboni (2012) em seus estudos de saturação para acidez em coluna de resina de troca iônica. Cren (2005) relata valores baixos de aproveitamento de leito, girando em torno de 34 a 44%.

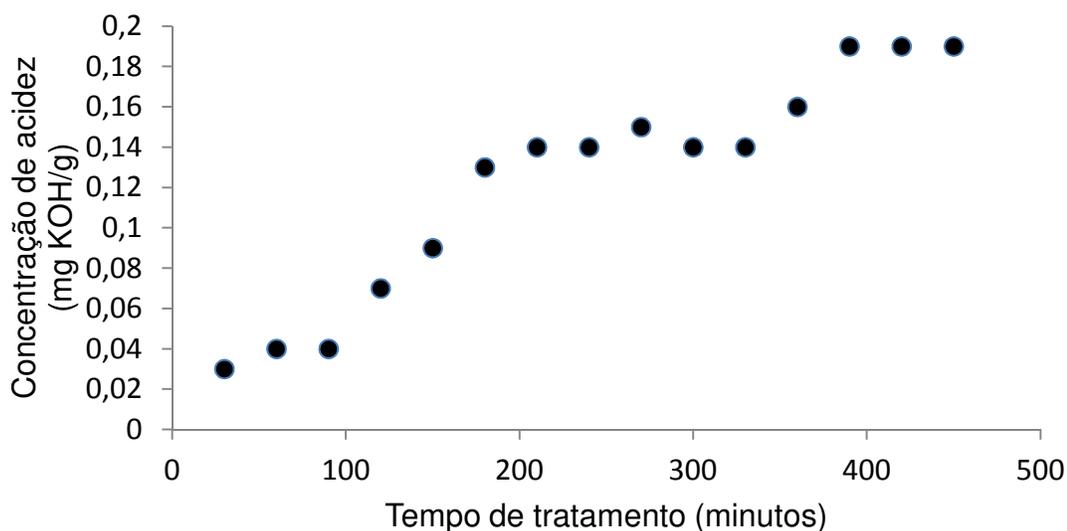


Figura 22: Curva de observação para adsorção de acidez (mgKOH/g).

Conclui-se que a adsorção da acidez pela bauxita é o ponto crítico quando se avalia sua capacidade de purificação de biodiesel B5 e quem provavelmente determinará a vida útil da coluna antes da sua regeneração.

5.1.6 Espectrometria de massas ambiente com ionização *Sonic-Spray* (EASI) de biodiesel B5 purificadas com bauxita.

As amostras PC e tempos, P1 (30 minutos), P8 (240 minutos), e P15 (450 minutos), foram submetidas à análise de EASI-MS com a finalidade de identificar os compostos provenientes do biodiesel presente na blenda, assim como verificar a eficiência da coluna de bauxita ativada na redução de compostos contaminantes totais.

Apesar das fontes derivadas do petróleo (biodiesel B0) serem pouco capazes de sofrer a ionização por esta técnica de ionização utilizada, é possível visualizar uma série homologa de alquil piridinas (marcadores naturais dos derivados do petróleo) de razão m/z expostos no espectro de massas da Figura 23, que são detectados principalmente nas suas formas protonadas (CUNHA *et al.*, 2012; ALBERICI *et al.*, 2010, EBERLIN *et al.*, 2009).

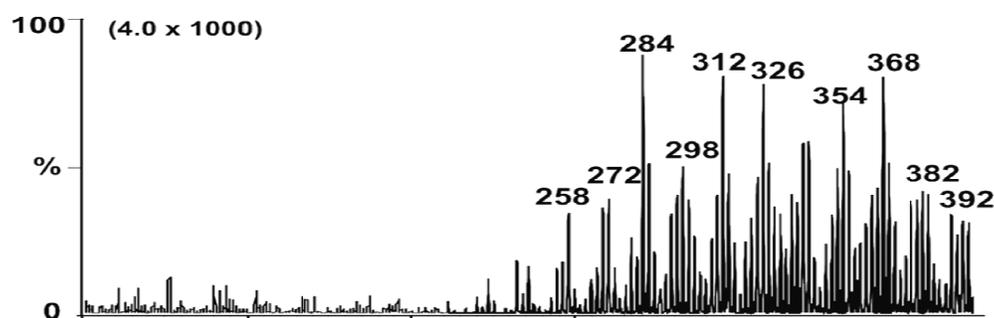


Figura 23: Espectro de massas de petrodiesel B0 (Fonte: CUNHA *et al.*, 2012).

A Figura 24 mostra o *fingerprint* EASI (+) – MS típico de biodiesel de soja B5 na amostra PC. Os íons analíticos predominantes formados por EASI-MS são $[M + Na]^+$ e $[M + K]^+$. Estes adutos são conhecidos por formarem espécies gasosas estáveis de alta resistência a dissociação. Identificou-se principalmente, íons referentes aos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e resíduos da reação de transesterificação, como monoacilglicerois de ácido linoléico $[FAEE + K]^+$ de razão m/z 377. Além destes compostos, também foi possível identificar produtos primários de oxidação na forma sodiada ($[FAME(OO) + Na]^+$ do ácido linoléico), também chamados de hidroperóxidos, com m/z 349. A maior intensidade relativa se refere ao éster metílicos do ácido graxo linoléico sodiado de razão massa/carga m/z 317, característico da soja. Também se nota a presença do íon de massa 349 (m/z) que pode sugerir a presença de éster etílico de ácido graxo oléico potassiado, pois a mesma massa pode ser atribuída a um hidroperóxido do éster metílico linoléico sodiado de mesma razão massa/carga.

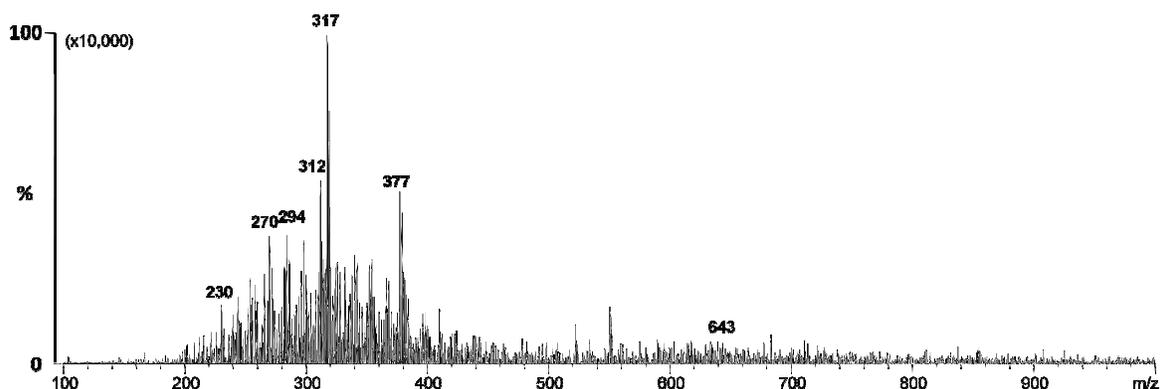


Figura 24: Espectro de massa da blenda de biodiesel B5 (PC) adquirido em posto de distribuição de Campinas – SP com os principais íons identificados.

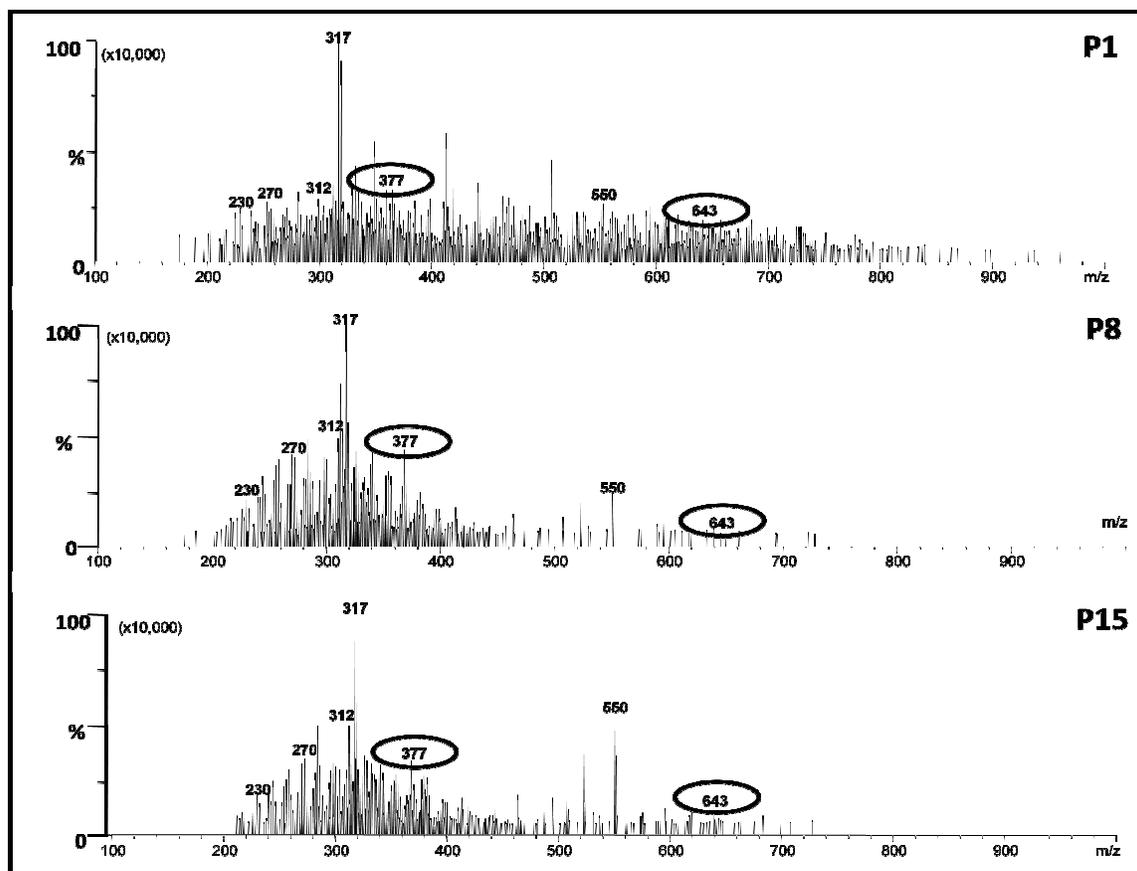


Figura 25: Espectros de massa nos pontos P1, P8 e P15 da blenda de biodiesel (B5) após o tratamento com a bauxita ativada.

Um ponto importante observado nesta determinação foi a presença do sinal que representa o íon m/z 377 no ponto PC, com intensidade relativa de 57%. Este íon representa um contaminante característico do processo de transesterificação do óleo, um monoacilglicerol sodiado do ácido linoléico. Ao longo do processo de tratamento nos pontos P1, P8 e P15 da Figura 25 esta intensidade decresce o que deve estar correlacionado ao poder de remoção deste componente pela bauxita ativada.

Também foi possível identificar o sinal do íon m/z 643, característico de um diacilglicerol ($C_{39}H_{72}O_5 = O-O/S-L + Na^+$), entretanto, não foi possível verificar uma redução deste componente, o que pressupõe que a bauxita ativada possui mínima afinidade de retenção deste tipo de impureza.

5.1.5 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica.

A determinação da viscosidade dinâmica, cinemática e a massa específica nas blendas tem como finalidade avaliar uma possível alteração destas propriedades no comportamento do combustível pós tratamento.

A viscosidade é dependente de fatores no biodiesel tais como a composição dos ácidos graxos que irão originar os ésteres metílicos. Todavia, a produção em larga escala e de diversas fontes acarreta em uma variação muito grande da viscosidade. Segundo Mustafa e Van Gerpen (1999), os valores de viscosidade acima do estipulado pela legislação, podem ocasionar pressões excessivas durante a injeção de combustível e conseqüentemente provocar o aquecimento demasiado do motor.

A massa específica é uma relação entre a massa e o volume do combustível, que está associada diretamente à quantidade de combustível injetado para a sua pulverização, influenciando o desempenho de combustão do motor (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Segundo o boletim disponibilizado pela Confederação Nacional do Transporte (CNT, 2012), os motores estão projetados para operar em uma determinada faixa de massa específica, tendo em vista que a bomba de injeção, que compreende o sistema mecânico, regula o volume de combustível a ser injetado. A variação da massa específica afeta diretamente a dosagem ideal de combustível que será injetado no motor. Quantidades de combustível abaixo do ideal levam a subutilização do motor, reduzindo a sua potência, e uma dosagem acima da ideal leva a queima incompleta do combustível, produzindo desta maneira fuligens, que são emitidas ao meio ambiente.

A viscosidade do biodiesel é levemente superior ao diesel mineral e consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem (DEMIRBAS, 2009a). Este parâmetro serve também como método indireto para monitorar a qualidade do combustível, uma vez que compostos com os glicerídeos não

reagidos tendem a aumentar a viscosidade do combustível (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Na Tabela 10 são mostrados os valores de viscosidade dinâmica (mPa/s), viscosidade cinemática (mm²/s) e massa específica (Kg/m³). Verificou-se que o tratamento com bauxita termoativada não alterou os valores de viscosidade cinemática, permanecendo dentro do padrão determinado pela legislação (2,0 a 5,0 mm²/s) (BRASIL, 2011). O mesmo se pode observar na determinação da massa específica (Tabela 9), sendo que uma pequena redução, mesmo não relevante, foi observada somente no P1, e nos demais pontos não houve alteração.

Tabela 7: Viscosidade dinâmica (mPa/s), viscosidade cinemática (mm³/s) e massa específica (Kg/m³) em amostras de biodiesel B5 durante o tratamento com bauxita termoativada em escala laboratorial.

Tempo de tratamento (minutos)	Viscosidade Dinâmica 40°C (mPa/s)	Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /s)	Massa específica a 20°C (Kg/m ³)
PC	3,7715	2,8611	847,8
30	3,6958	2,8021	846,1
60	3,7234	2,8386	847,6
90	3,7611	2,8438	847,7
120	3,7668	2,8466	847,7
150	3,7540	2,8452	847,8
180	3,7217	2,8509	847,8
210	3,7634	2,8454	847,7
240	3,7420	2,8490	847,8
270	3,7634	2,8459	847,7
300	3,7514	2,8457	847,7
330	3,7291	2,8488	847,8
360	3,7286	2,8442	847,7
390	3,7384	2,8461	847,8
420	3,7556	2,8438	847,8
450	3,7633	2,8523	847,8

Valores semelhantes encontrados neste trabalho, para a viscosidade cinemática, também foram observados por Moraes (2008), que observou o comportamento de diferentes blendas de biodiesel derivado de sebo bovino com diesel mineral. Neste estudo o valor encontrado foi de 2,8 mm²/s.

Resultados próximos a 3,0 mm²/s para a blenda B5 também foram relatados no estudo de Mustafa e Van Gerpen (1999), que relacionaram o teor de ésteres de ácidos graxos com a viscosidade cinemática.

Candeia *et al.* (2009), avaliaram o comportamento da massa específica a 20°C em blendas (B5, B15 e B50). Os resultados comprovam que a adição de diferentes concentrações de biodiesel nas blendas não representa variações drásticas quanto a massa específica até concentrações de 50% de ésteres metílicos.

5.2 Teste em escala piloto

5.2.1 Contaminantes Totais

Assim como já fora mencionado no tópico 2.3, deste trabalho, sobre as inúmeras causas e conseqüências da influência dos contaminantes nos combustíveis, esta análise referente a qualidade do biodiesel B5 teve a finalidade de quantificar os contaminantes totais presentes ao longo do processo piloto.

Diferente do teste realizado em escala laboratorial, no qual foram coletadas 15 amostras com percolação e somente uma amostra sem percolação, durante o procedimento em escala piloto, devido a grande volume necessário, foram coletadas amostras de entrada e saída para os 41 dias de tratamento. Na Tabela 10 estão dispostos os resultados de contaminantes totais referentes as amostras de entrada e saída nos dias em que o teste foi executado.

Frente aos resultados demonstrados pode se observar que ao longo do tratamento a amostragem de combustível utilizada para o teste esteve em todo momento com valores de contaminantes totais acima do estipulado pela legislação

vigente, que determina limite máximo de 24 mg/Kg. No primeiro dia de processo (D1) foi observado um aumento no teor de contaminantes passando de 47 mg/Kg na entrada para 64 mg/Kg após a saída na coluna. Este resultado pode ser explicado uma vez que a bauxita utilizada não passou pelo processo de peneiramento antes de ser inserido na coluna de aço inoxidável mantendo partículas inferiores a granulometria pré-determinada, e assim passando pela tela de aço que suporta o material adsorvente. O mesmo não é observado no ponto seguinte (D6), para o qual a quantidade de contaminantes de entrada (42 mg/kg) é superior ao de saída (33 mg/kg), mostrando uma remoção de 21,4% em relação a quantidade de contaminantes totais presentes na amostra de entrada no mesmo dia.

Tabela 8: Teor de contaminantes totais (mg/Kg) em amostras de biodiesel B5 purificadas em processo piloto de percolação com uso de bauxita.

	Dia 1	Dia 6	Dia 11	Dia 16	Dia 21	Dia 26	Dia 31	Dia 36	Dia 41
Entrada	47	42	45	48	53	51	57	50	41
Saída	64	33	35	37	25	23	25	19	13

Na Figura 26 está exposto o percentual de remoção de contaminantes de acordo com o tempo de tratamento em dias. Nesta projeção podemos observar o aumento da eficiência de remoção de contaminante, chegando a nível superior a 50% no vigésimo primeiro dia de tratamento alcançando no término do teste a níveis de 68,3% de remoção, o que demonstra que o tratamento contínuo interfere de forma positiva na retenção de compostos indesejáveis.

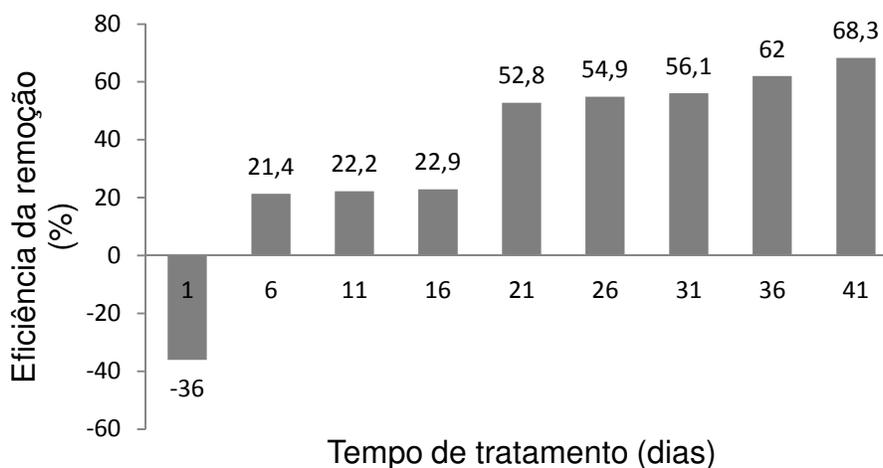


Figura 26: Eficiência da remoção de contaminantes totais (%) em amostras de biodiesel B5 purificadas em escala piloto ao longo de 9 dias eqüidistantes.

Na Figura 26 é possível observar a redução de contaminantes a partir do dia 6 até o dia 16 na qual a variação de redução foi semelhante a 21%. Nos dias subseqüentes, dia 16 ao dia 26, houve uma redução acima dos 52% em relação ao combustível de entrada do mesmo dia. Embora se observe uma grande variação na redução de contaminantes a partir do dia 26 a relação entre a entrada e saída é notória e os valores determinados começam a ficar abaixo do limite determinado pela legislação.

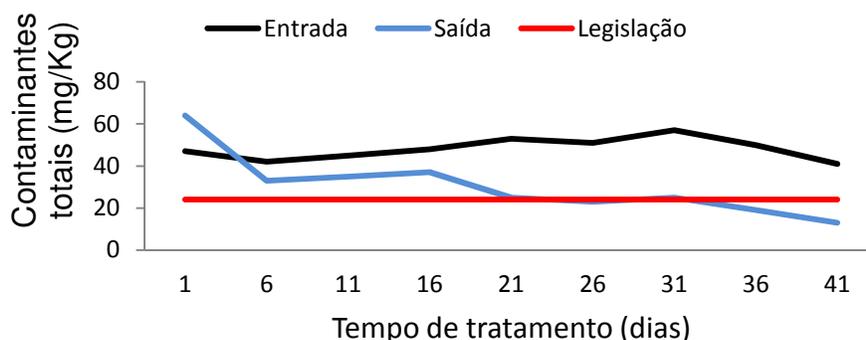


Figura 27: Comportamento da redução de contaminantes totais (mg/Kg) em amostras de entrada e saída de biodiesel B5 em escala piloto e os limites estabelecidos pela legislação.

5.2.3 Teor de água

Durante o teste foi observada uma variação considerável do teor de água entre os dias D1 e D11, o que proporcionou um trabalho mais detalhado entre esses dias de tratamento. O motivo do aumento de amostras intermediárias entre D1 e D11 foi que se julgou necessário verificar em que momento seria possível observar uma saturação do leito frente a adsorção da água. Logo, se observou uma perda de adsorção na metade do terceiro dia (D3 - 16h) no qual a concentração de 74 mg/kg de água na saída da coluna de percolação se equivaleu ao de entrada.

Este valor encontrado foi diferente do observado no teste em escala laboratorial, na qual a saturação da coluna não pôde ser observada. Este comportamento pode ser explicado, uma vez que o recheio da coluna piloto não passou por um processo de secagem prévia, podendo assim, ter sofrido uma saturação precoce. Desta maneira, a saturação da coluna poderia ter sido alcançada em dias mais avançados de teste, podendo a mesma ser utilizada por um período de tempo maior.

Na Figura 28 é demonstrado o comportamento da adsorção de água ao longo do tratamento no teste piloto.

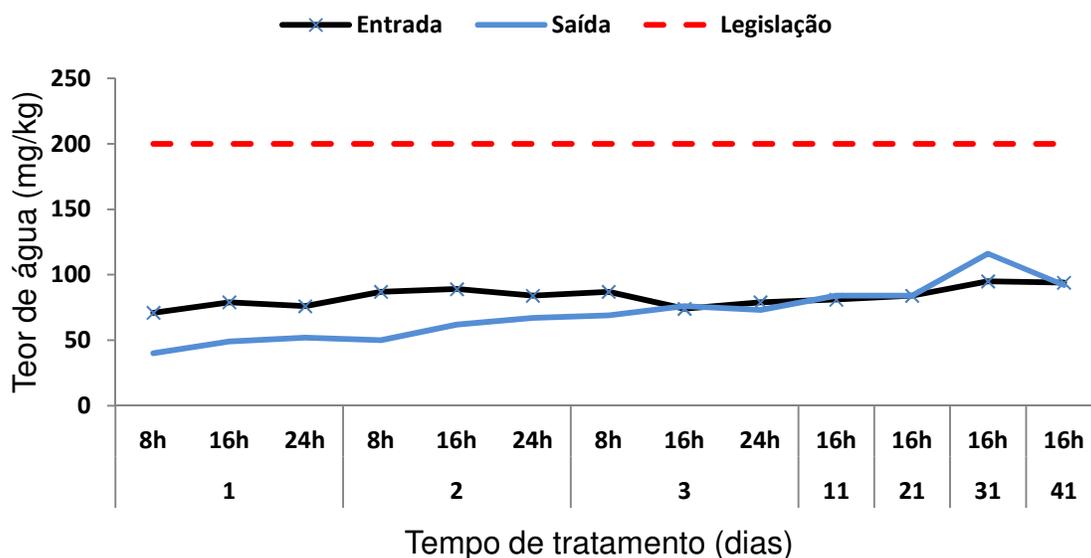


Figura 28: Comportamento da adsorção de água (mg/Kg) em amostras de entrada e saída de biodiesel B5 em escala piloto e os limites estabelecidos pela legislação.

5.2.4 Índice de Acidez

O índice de acidez ou índice de neutralização é uma determinação importante no controle de qualidade que o combustível apresenta no momento do monitoramento, embora não existam limites estipulados para a blenda B5. Assim sendo, biocombustíveis com teores de acidez elevados devem estar em um estado de hidrólise muito avançado.

Os resultados observados na Tabela 9 demonstraram um combustível com baixa acidez de entrada ao longo do tempo de tratamento. Contudo, foi adotado no tópico 5.1.4 que a presença majoritária de acidez seja em consequência do B100. Os valores determinados expõem um problema sério com

a matéria prima utilizada nas blendas. Na ocasião exposta, a qualidade do biodiesel B100 poderia estar comprometida no momento da mistura, ou a presença da água durante a estocagem estaria acarretando a hidrólise dos ésteres. Os valores que foram obtidos, extrapolados para o biodiesel puro B100, são valores quatro vezes acima do limite máximo de 0,5 mg KOH/g de índice de acidez determinado pela legislação em vigência (BRASIL, 2012b).

Todavia, discutindo a eficiência de remoção da acidez para o teste piloto, se nota que estes valores de entrada e saída ao longo do tratamento são praticamente constantes. Assim, estudos variando a concentração inicial deste composto deverão ser testados futuramente a fim de se obter resultados mais conclusivos quanto à capacidade de remoção da acidez pela bauxita.

Tabela 9: Resultado da determinação do índice de acidez (mg KOH/g) das amostras em escala piloto.

	Dia 1	Dia 11	Dia 21	Dia 31	Dia 41
Entrada	0,10	0,11	0,11	0,13	0,13
Saída	0,07	0,10	0,14	0,15	0,13

5.2.6 Espectrometria de massas ambiente com ionização Sonic-Spray das amostras submetidas ao processo piloto

Amostras de entrada e saída dos dias D1, D21 e D41 do teste em escala piloto foram submetidas à análise de EASI-MS com a finalidade de identificar os compostos provenientes do biodiesel presente na blenda, assim como verificar a eficiência da coluna de bauxita ativada na redução de compostos contaminantes totais.

A identificação dos compostos presentes no combustível utilizado no teste piloto coincidiu com os verificados no teste laboratorial, entretanto notou-se uma diferença quando ao tipo de ésteres que compreendem a fração do biodiesel B100. No teste laboratorial, em se tratando de uma única amostra utilizada ao longo de todo tratamento, se observou ésteres metílicos do ácido linoléico de m/z 317, ao passo que no teste piloto foi possível observar a presença deste éster tanto na forma metílica como na etílica (m/z 331). Estas verificações foram esperadas, pois a principal fonte utilizada no Brasil até o presente momento é o óleo de soja. Também, a distinção entre os ésteres etílicos e metílicos se deve ao fato de diferentes fornecedores de B100 atenderem ao mercado brasileiro. Outra questão importante na formação do complexo dos componentes com o sódio ou potássio durante a análise de espectrometria pode ser explicado pela diferença dos álcalis (NaOH ou KOH) utilizados no processo de transesterificação. Ou seja, um éster poderá preferencialmente se ionizar na forma sodiada quando o hidróxido de sódio for empregado e estar presente no combustível de forma residual.

Nas Figuras 29, 30 e 31, é possível notar a predominância dos ésteres etílicos em D1 e D21 e em D41 uma mescla de ésteres metílicos e etílicos, possivelmente de diferentes fornecedores de combustível. Os marcadores característico do grupo das alquil piridinas do petrodiesel de m/z 230, 272 e 326 foram identificados, bem como o íon de m/z 377 característico do monoacilglicerol (Na^+), porém após o tratamento com a coluna de bauxita ativada este contaminante não foi removido.

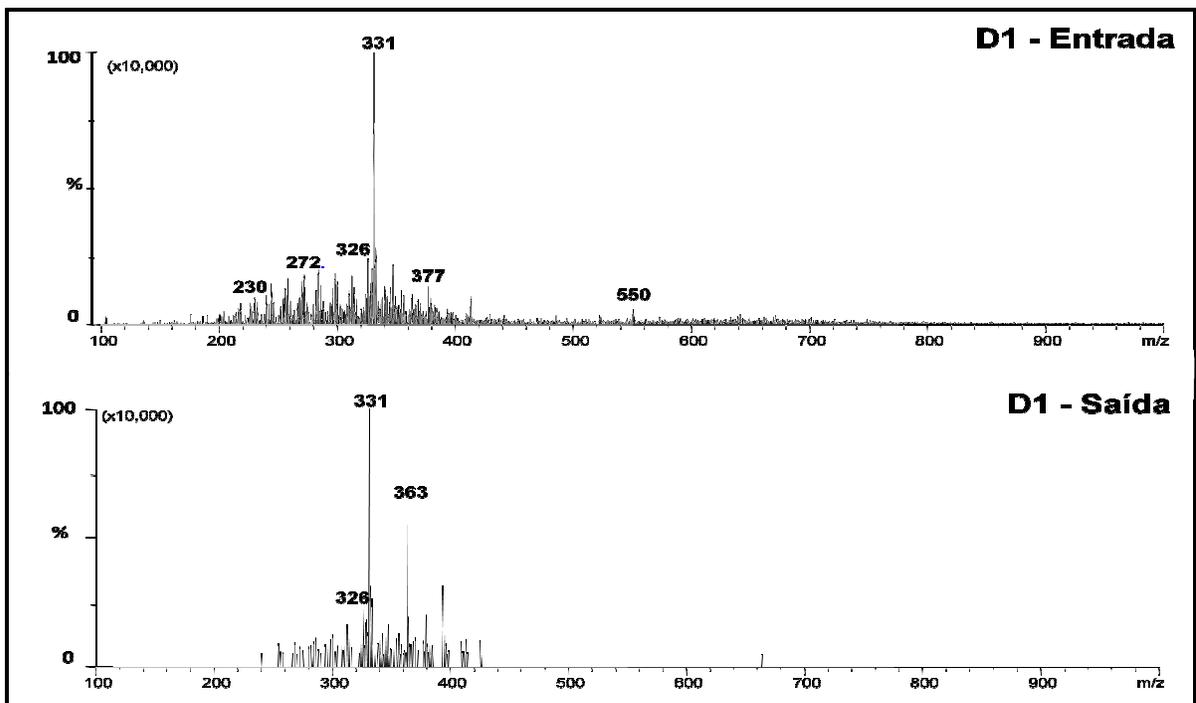


Figura 29: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D1.

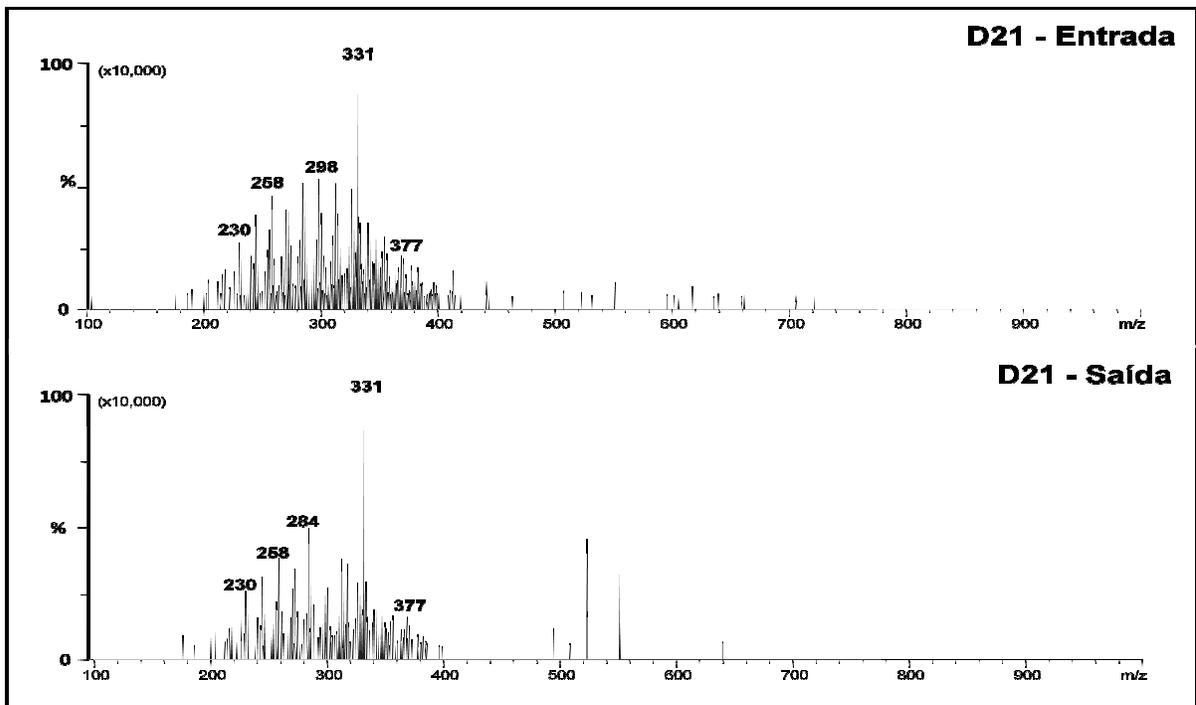


Figura 30: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D21.

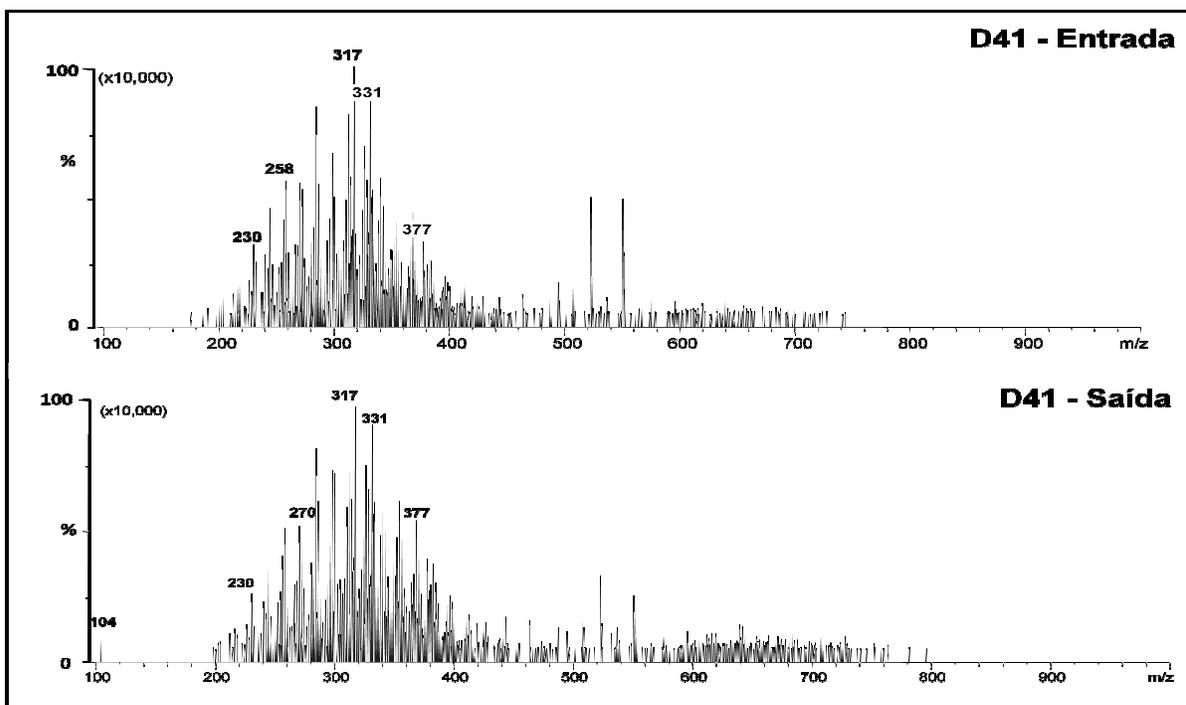


Figura 31: Espectros de massa do biodiesel B5 de entrada e saída da amostra D41.

5.2.5 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica.

Como já mencionado no tópico 5.1.5, do teste elaborado em escala laboratorial, sobre a importância desta determinação, estes parâmetros também foram observados para o teste em escala piloto com os mesmos propósitos de verificar as possíveis alterações de qualidade no tratamento.

Assim sendo, os resultados expressos na Tabela 10 demonstram o efeito pré e pós-tratamento em escala piloto sobre essas propriedades. Na Tabela 10 é possível observar que o combustível utilizado durante o tratamento estava dentro das especificações para a viscosidade cinemática e massa específica, mantendo-se adequada e dentro dos parâmetros impostos pela ANP. Cabe acrescentar uma observação de que as variações observadas no parâmetro de viscosidade

cinemática entre os D1 ao D41 se deve ao fato da reposição de combustível no tanque de alimentação, alterando assim os valores entre dias de tratamento, porém praticamente invariáveis entre entrada e saída da coluna.

Tabela 10: Resultados das determinações de viscosidade dinâmica (mPa/s), viscosidade cinemática (mm²/s) e massa específica (Kg/m³) na escala piloto.

Tempo de tratamento (dias)	Viscosidade Dinâmica (mPa/s)	Viscosidade Cinemática (mm²/s)	Massa específica a 20°C (Kg/m³)
Dia 1 - Entrada	3,1126	3,6779	859,9
Dia 1 - Saída	3,0849	3,6475	859,4
Dia 11 - Entrada	2,9952	3,5500	857,4
Dia 11 - Saída	2,9933	3,5479	857,3
Dia 21 - Entrada	3,1614	3,7482	857,3
Dia 21 - Saída	3,1627	3,7289	857,1
Dia 31 - Entrada	2,9377	3,4813	857,5
Dia 31 - Saída	2,8221	3,3546	855,0
Dia 41 - Entrada	3,0621	3,6137	862,2
Dia 41 - Saída	3,0939	3,6441	862,3

6. CONCLUSÃO

A utilização da técnica de purificação de biodiesel B5 com bauxita termoativada em escala piloto reduziu os níveis de contaminantes totais, embora não se tenha alcançado níveis abaixo dos 24 mg/kg estipulados pela legislação.

No que se refere à redução de água, foi possível concluir, comparando os resultados obtidos no teste laboratorial e piloto, que há necessidade de utilização da bauxita termoativada devidamente acondicionada sem a presença de umidade para um melhor rendimento na remoção da água.

Quanto aos atributos de identidade, como a viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e massa específica, estes não foram alterados, sugerindo que o tratamento não influencia nas características físicas do biocombustível.

Verificou-se que a coluna contendo a bauxita ativada também possui uma boa capacidade de retenção de acidez, isto permite uma nítida visualização para a interrupção do processo quando a saturação é alcançada. Para os parâmetros de umidade e contaminantes, a coluna apresenta capacidade de remoção maior que a observada para acidez, porém, há necessidade de testes com colunas dimensionadas para conseguir obter a saturação sem a necessidade de testes muito demorados.

A análise de espectrometria de massas EASI-MS é uma técnica promissora para auxiliar de forma rápida o monitoramento da eficiência de remoção de contaminantes residuais com a utilização de adsorventes como a bauxita ativada.

A utilização da coluna contendo como material de recheio a bauxita termicamente ativada é uma alternativa para a redução de contaminantes totais (barreira física) e água total em blenda de biodiesel B5.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDUL, M.; VAN GERPEN, J.. "The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions." **Biomass and Bioenergy** 20.4 (2001): 317 - 325.

ALBERICI, R.M.; SIMAS, R.C.; SOUZA, V.; de SÁ, G.F.; DARODA, R.J.; EBERLIN, M.N. Analysis of fuels via easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analytica chimica Acta**, v. 659, n. 1, p. 15 - 22, 2010.

ALLEMAN, T.L.; FOUTS, L.; McCORMICK, R.L.. "Quality analysis of wintertime B6–B20 biodiesel blend samples collected in the United States.". **Fuel Processing Technology** 92.7 (2011): 1297 - 1304.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2623 - 2630, 2008.

ALTUNDOĞAN, H.S.; TÜMEN, F.. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 77: 77–85. doi: 10.1002/jctb.525. 2002.

ALVARINHO, S.B.; MARTINELLI, J.R.. "Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes.". **Cerâmica** 46.298 (2000): 104-117.

AMBROZIN, A.R. P.; KURI, S.E.; MONTEIRO, M.R.. "Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis.". **Química Nova** 32.7 (2009): 1910-1916.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM D6304-07 – **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration**. Pennsylvania, USA: ASTM 2011. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM D7042-12a – **Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. Pennsylvania, USA: ASTM 2012(a). 11p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM D974-12 – **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration**. Pennsylvania, USA: ASTM 1998. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. International Standards Worldwide. **Standard Specification For Biodiesel Fuel – Blend Stock (B100) for distillate fuels**. 2012.

AQUINO, T.F.. **Beneficiamento Químico da Bauxita de Santa Catarina**. 2007. 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT. NBR 14065 - Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital**. Rio de Janeiro: ABNT, 2013. 19P.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. "The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review.". ***Renewable and Sustainable Energy Reviews*** 16.5 (2012): 3456-3470.

AYOOB, S.; GUPTA, A.K.; BHAKAT, P.B.. "Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As (V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB)". ***Separation and purification technology*** 52.3 (2007): 430 - 438.

AZEVEDO, D.C.S.. **Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeolita 3^A. Comercial.** 195f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: DEQ/UFSCar, 1993.

BARNES, C.D., GARWOOD, D.R., PRICE, T.J.. "The use of biodiesel blends in domestic vaporising oil burners.". ***Energy*** 35.2 (2010): 501-505.

BELTER, P.A. ; CUSSLER, E.L.; HU, W. **Bioseparations: down stream processing for biotechnology.** New York: John Wiley & sons, 1988, 368 p.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L.. "Comparison of purification methods for biodiesel". ***Chemical Engineering Journal*** 144.3 (2008): 459 - 465.

BIODIESELBR. 2012. **Uso Energético de Óleos Vegetais Como Combustíveis no Brasil.** Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2012.

BIODIESELBR. **Sobre os biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/biocombustiveis.htm>>. Acesso em: 21 de outubro de 2013.

BOHORQUEZ, J.F.C.. **Avaliação e Aplicação dos Resultados da Curva PEV Estendida em Sistemas de Processamento e Refino de Frações Pesadas de Petróleo.** 2008. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BRASIL. Agência Nacional Do Petróleo Gás Natural E Biocombustíveis (ANP). **O biodiesel obrigatório**. Disponível em: <<http://tinyurl.com/8jzg2t9>>. Acesso em: 04 outubro de 2013.

BRASIL(a). Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP). **O biodiesel obrigatório**. Disponível em: <<http://tinyurl.com/8jzg2t9>>. Acesso em: 04 outubro de 2012.

BRASIL(b). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº.14/2012. Brasília, DF, 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 65/2011. Brasília, DF, 2011.

BRAUN, S.; APPEL, L.G.; SCHMAL, M.A poluição gerada por máquinas de combustão interna à diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Quim. Nova**, v. 27, p. 472-482, 2003.

BÜCKER, F.; SANTESTEVAN, N.A.; ROESCH, L.F.; JACQUES, R.J.S.; PERALBA, M.C.R.; CAMARGO, F.A.O.;BENTO, F.M. "Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil." **International Biodeterioration & Biodegradation** 65.1 (2011): 172-178.

CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO FILHO, J.R.; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. "Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends." **Fuel** 88.4 (2009): 738-743.

CHOE, E.; MIN, D.B.. "Mechanisms and factors for edible oil oxidation." ***Comprehensive reviews in food science and food safety*** 5.4 (2006): 169-186.

CNT. Confederação Nacional do Transporte (Brasília). Os Impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Catálogo. Brasília, 2012. 28p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores- PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4828.htm>>. Acesso em: 04 outubro de 2012.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W.. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. ***Química Nova***. Vol. 25. Nº 3, p. 490-498, 2002.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.. "Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras." ***Química Nova*** 23.4 (2000): 531-537.

COSTA, A.C.A.; PEREIRA JÚNIOR, N.; ARANDA, D.A.G. The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies, ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v. 14, p. 3041-3049, 2010.

CREN, E.C. ***Recuperação de Ácidos Graxos Livres em Resina de Troca Iônica***. 2005. 159 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CREN, E.C.; CARDOZO FILHO, L.; SILVA, E.A.; MEIRELLES, A.J.A. Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin. **Separation and Purification Technology**, v. 69, p. 1-6, 2009.

CUNHA, I.B.S; FERNANDES, A. M.A.P; TEGA, D.U.; SIMAS, R.C.; NASCIMENTO, H.L.; de SÁ, G.F.; DARODA, R.J.; EBERLIN, M.N. Quantitation and Quality Control of Biodiesel/Petrodiesel (B n) Blends by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 11, p. 7018 - 7022, 2012.

DA SILVA, A.C.M.. **Microemulsões Aplicadas ao Tratamento de Óleos Isolantes**. 227p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: Pós Graduação em Eng. Química, 2006.

DE PAULA, A.J.A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J.P.; ROSSI, L.F.S.; NETO, P.R.C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

DE QUADROS, D.P.C.; CHAVES, E.; SILVA, J.S.A.; TEIXEIRA, L.S. G.; CURTIUS, A.J.; PEREIRA, P.A.P.. "Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade." **Revista Virtual de Química** 3.5 (2011): 376-384.

DEBONI, T.M. **Desacidificação de óleo de soja por resina de troca iônica**. 2012. 127 f. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

DEMIRBAS, A. "Progress and recent trends in biodiesel fuels." **Energy Conversion and Management** 50.1 (2009a): 14-34.

DEMIRBAS, A. Recovery of gasoline range fuels from vegetable oils. **Energy Sources, Part A**, v. 31, n. 5, p. 420-426, 2009.

DUNN, R.O. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel, **Energy & Fuels**, v. 22, p. 657-662, 2008.

EBERLIN, L.S.; ABDELNUR, P.V.; PASSERO, A.; de SÁ, G.F.; DARODA, R.J.; SOUZA, V.; EBERLIN, M.N. Analysis of biodiesel and biodiesel-petrodiesel blends by high performance thin layer chromatography combined with easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry. **Analyst**, v. 134, n. 8, p. 1652-1657, 2009.

EUROPEAN STANDARD – EN. **EN 12662** – Liquid petroleum products – Determination of contamination in middle distillates. Brussels: EN 2007. 11p.

FACCINI, C.S.. **Uso de Adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FARIA, R.C.M.; REZENDE, M.J.; REZENDE, C.M.; PINTO, A.C.. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrométrica de massas. **Química Nova**, Vol. 30, Nº 8, p. 1900-1905, 2007.

FERRARI, R.A.; ARDALLA, S.; OLIVEIRA, V.S.. "Produção e uso de biodiesel etílico na UEPG." **Publicatio UEPG-Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias** 10.02 (2009).

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S., e ARDALLA, S.. "Biodiesel de soja–taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia." *Química Nova* 28.1 (2005): 19-23.

FIGUEIREDO, E.C.; SANVIDO, G.B.; ARRUDA, M.A.Z; EBERLIN, M.N.. Molecularly imprinted polymers as analyte sequesters and selective surfaces for easy ambient sonic-spray ionization. *Analyst*, v. 135, n. 4, p. 726-730, 2010.

FOLLIS, P.A. An Investigation into the biodegradability of soy diesel under various environmental conditions. **Masters Thesis.School of Natural and Environmental Sciences**, Dusquesne Univesity. 58p., 1994.

FREGOLENTE, P.B.L.; MACIEL, M.R.. "Water Absorbing Material to Removal Water from Biodiesel and Diesel." *Procedia Engineering* 42 (2012): 2170-2175.

GANCEV, R.K. **Concentração de bauxita por flotação reversa**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-04092009-16--59/>>. Acesso em: 2012-10-05.

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

GERPEN, J.H.; HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; MARLEY, S.J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A.. **Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Proprieties**.Yowa State University, 1996. 28p. (Final report prepared for: The Iowa Soy bean Promotion Board).

GODOY, A.T.; PEREIRA, G.G.; FERREIRA, L.L.; CUNHA, I.B.S.; ARELLANO, D. B.; DARODA, R.J.; EBERLIN, M.N.; ALBERICI, R.M. Biodiesel Oxidation Monitored by Ambient Desorption/Ionization Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, 2013.

GOMES, L.F.S.; SOUZA, S.N.M.; BARICCATTI, R.A.. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum Technology**. Vol. 30. Nº 1, p. 57-62, 2008.

GONZALEZ, I.M.; CORRÊAI, J.V.; STORINOI, M M.. "Mistura de biodiesel de sebo bovino em motor diesel durante 600 horas." **Ciência Rural** 41.7 (2011): 1189-1194.

GRABOSKI, M.S.; McCORMICK, R.L.. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines." **Progress in Energy and Combustion Science** 24.2 (1998): 125-164.

HE, B.B.; THOMPSON, J.C.; ROUTT, D.W.; Van GERPEN, J.H.. "Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends". **Applied Engineering in Agriculture** 23.1 (2007): 71-76.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Informações e análises da economia mineral brasileira. 7ª edição, 2012.** Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00003797.pdf>>. Acesso em: 17 julho de 2013.

JOHNSTONE, R.E.; THRING, M.W. **Pilot plants, models, and scale-up; methods in chemical engineering.** New York, 1957. 307p.

JORGE, F.A.S. **Estudo da adsorção do gossipol existente em óleo de semente de algodão.** 2006. 72 P. Dissertação (mestrado em Tecnologia de

Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

JUNIOR, V.J.F.; ARAUJO, A.S.; VINHADO, F.S.; PIVESSO, P.R. Caracterização de Resíduos Sólidos Formado em Biodiesel de Sebo Bovino. **Química Nova**, Vol. 35, nº.10, 1901-1906, 2012.

KARAOZMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K.B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S.. "Investigation of the refining step of biodiesel production." **Energy & Fuels** 10.4 (1996): 890-895.

LEE, I., PFALZGRAF, L.M.; POPPE, G.B.; POWERS, E.; HAINES, T.. The role of sterol glucosides on filter plugging. **Biodiesel Mag** 4:105–112. 2007.

LIU, S.; SULFITA, M.. Anaerobic biodegradation of methyl esters by *Acetobacterium woodii* and *Eubacterium limosum*. **Journal Industrial Microbiology**. 13, 321-327, 1994

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**. V. 32, nº 6, p.1596 – 1608, jan. 2009.

MENDEZ, C.A.; GROSSMANN, I. E.; HARJUNKOSKI, I.; KABORÉ, P. Optimization Techniques for Blending and Scheduling of Oil-Refinery Operations. Disponível em: <<http://egon.cheme.cmu.edu/Papers/CarlosBlendingABB%20Paper-pub.pdf>>. Acesso em: 02 novembro de 2007.

MENEZES, E.W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R.J.C. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, p. 815-882, 2006.

MENEZES, R.S.; LELES, M. I.G.; SOARES, A.T.; BRANDÃO, P.I.; FRANCO, M.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, 2013.

MINERAÇÃO CURIMBABA (Poços de Caldas, MG). Arnaldo Curimbaba. **Process For Purification of Biodiesel and Biodiesel Obtained by Said Process**. WO 2012/068651. 31 May, 2012.

MORAES, M.S.A.; KRAUSE, L.C.; CUNHA, M.E.; FACCINI, C.S.; MENEZES, E. W.; VESES, R.C.; RODRIGUES, M.R.A.; CAMARÃO, E.B.. "Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine." **Energy & Fuels** 22.3 (2008): 1949 - 1954.

MOREAU, R.A.; WHITAKER, B.D.; e HICKS, K.B.. "Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses." **Progress in Lipid Research** 41.6 (2002): 457 - 500.

MUSTAFA, E.T.; e VAN GERPEN, J.H.. "The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel." **Journal of the American Oil Chemists' Society** 76.12 (1999): 1511 - 1513.

NUR, H.; SNOWDEN, M.J.; CORNELIUS, V.J.; MITCHELL, J.C.; HARVEY, P.J.; BENÉE, L.S.. "Colloidal microgel in removal of water from biodiesel." **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 335.1 (2009): 133 - 137.

OLIVEIRA, A.H.. **Avaliação de um Sistema de Descoloração de Caldas de Açúcar para Obtenção de Açúcar Líquido**. 2000. 92p. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química) – Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

OLIVEIRA, M.B.; VARANDA, F.R.; MARRUCHO, I.M.; QUEIMADA, A.J.; COUTINHO, J.A.P. "Prediction of water solubility in biodiesel with the CPA equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.12 (2008): 4278 - 4285.

PETROBRAS(a). 2012. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://tinyurl.com/8g22lh3>>. Acesso em: 03 de outubro de 2012.

PETROBRAS(b). 2012. Características do **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://tinyurl.com/9xyq5n5>>. Acesso em: 03 de outubro de 2012.

PFALZGRAF, L.; LEE, I.; FOSTER, J.; POPPE, G.. "Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability." *Inform Supplement Biorenewable Resources* 4 (2007): 17 - 21.

PLÁ, J.A. 2008 Jul 15. Existe viabilidade econômica para o biodiesel no Brasil. *Indicadores Econômicos FEE [Online]* 32:4. Disponível: <<http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/view/1059/1381>>. Acesso em: 04 outubro, 2012.

PLÁ, J.A.. "Existe viabilidade econômica para o biodiesel no Brasil." *Indicadores Econômicos FEE, Porto Alegre* 32.4 (2005): 271 - 294.

PRADO, J.; VIEIRA, W.. Leilões de biodiesel conduzidos pela ANP: uma avaliação preliminar. *Revista Nexos Econômicos*, América do Norte, 4, fev. 2011. Disponível em:

<<http://www.portalseer.ufba.br/index.php/revnexeco/article/view/4862>>. Acesso em: 30 Jul. 2013.

QUARESMA, L.F.. **Perfil da Mineração de Bauxita**. Cidade. Ministério de Minas e Energia – MME, 2009. 40 p. (Relatório Técnico 22). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P11_RT22_Perfil_da_Minerao_de_Bauxita.pdf>. Acesso em: 06 out. 2012.

RAMIRES, I.; GREC, R.H.C; CATTAN, L.; MOURA, P.G.; LAURIS, J.R.P.; BUZALAF, M.A.R.. "Avaliação da concentração de flúor e do consumo de água mineral." *Rev. Saúde Pública* 38.3 (2004): 459 - 65.

RICHTER, W.; ARELLANO, D.B. Depósitos nos tanques de estocagem de biodiesel: Tem Solução?. *Biodieselbr*. Curitiba, Ano 5, nº 29, p. 30-33, jun-jul, 2012.

SAMPAIO, J.A.; NEVES, C.H.B. **Bauxita – MSL MINERAIS S.A.** Rio de Janeiro: CETEM, 2002. 09 p. (Comunicação Técnica elaborada para o Livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil – CT2002-183-00).

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M C.; DA MOTTA, M.. Lama Vermelha da Indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*. V.12, nº. 2, 322-338, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rmat/v12n2/v12n2a10.pdf>>. Acesso em: 06 out. 2012.

SLUSZZ, T.; DESSIMON, J.A.. "Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar." *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural* (2006).

SOUZA, C.D.R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C.. Caracterização físico-química das Misturas de biodiesel Comercial no Amazonas. **ACTA Amazônica** Manaus. V. 39. nº 2. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S004459672009000200017&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 06 out. 2012.

TANG, H.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. N.. "Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends." **Fuel** 87.13 (2008): 3006 - 3017.

TYSON, K. S.; McCORMICK, R. L.. **Biodiesel Handling and Use Guidelines**. Bechtel: National Renewable Energy Laboratory, 2006. 48p.

VAN GERPEN, J.H.; HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; MARLEY, S.J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A.. "Determining the influence of contaminants on biodiesel properties." **Warrendale, PA: SAE, SP-1274** (1997): 173 - 190.

VAZ, F. S.. **Bactérias Degradadoras de Biodiesel, Diesel e Misturas em Tanques de Armazenamento**. 2010. 56 p. Dissertação (Mestrado em Concentração Microbiológica) – Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010. Disponível em: <http://portais.ufg.br/uploads/59/original_DissertacaoFernandoVaz2010.pdf>. Acesso em: 06 out. 2012.