



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA
MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



Renata de Souza Oliveira

**ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DE BIODIESEL SOBRE FIBRAS DE
BAGAÇO MODIFICADAS EM SUA SUPERFÍCIE**

UBERLÂNDIA

2017

Renata de Souza Oliveira

**ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DE BIODIESEL SOBRE FIBRAS DE
BAGAÇO MODIFICADAS EM SUA SUPERFÍCIE**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Biocombustíveis UFVJM / UFU, Universidade
Federal de Uberlândia, em cumprimento às exigências
para obtenção do título de mestre em Biocombustíveis.**

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Professor Dr. Reinaldo Ruggiero

Co-orientadora: Professora Dra. Rosana Maria
Nascimento de Assunção

UBERLÂNDIA / MG

JUNHO / 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48a
2017

Oliveira, Renata de Souza, 1985-
Adsorção de contaminantes de biodiesel sobre fibras de bagaço
modificadas em sua superfície / Renata de Souza Oliveira. - 2017.
72 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Dissertação (mestrado) -- Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Bagaço de cana - Teses.
4. Adsorção - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. III.
Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 11/PPBIC.

DATA: 02/06/2017

MATRÍCULA: 11412PGB005

DISCENTE: Renata de Souza Oliveira

TÍTULO DO TRABALHO: "Adsorção de contaminantes de biodiesel sobre fibras de bagaço modificadas em sua superfície".

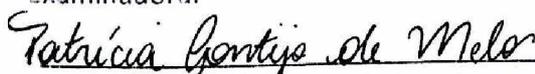
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e Coprodutos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Fibras de bagaço eterificadas na superfície para adsorção de biodiesel em Processo de remediação de águas.

Às treze horas e trinta minutos do dia dois de Junho do ano dois mil e dezessete, no Auditório Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, do Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Patrícia Gontijo Melo, do Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Douglas Queiroz Santos, da Escola Técnica de Saúde, e Reinaldo Ruggiero, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 15 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof(a). Dr(a). Patrícia Gontijo Melo


Prof(a). Dr(a). Douglas Queiroz Santos


Prof(a). Dr(a). Reinaldo Ruggiero

Aos meus amores Maria Clara e Gilmar Alexandre, dedico minha dissertação. E que minhas ausências sejam reconhecidas como esforço e determinação na busca de um futuro diferente para todos nós.

Obrigada pela confiança e apoio, vocês foram fundamentais nesta conquista!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo encantamento que sinto em adquirir o conhecimento e pela capacidade de buscá-lo com honestidade e perseverança, sem tua luz não teria tido a paciência de seguir em frente.

Agradeço aos meus pais pela educação, exemplos de vida e pelo auxílio com minha filha durante esse período.

Agradeço eternamente a meu amigo Tadeu Pereira, um dos seres humanos mais incríveis com o qual tive a honra de conviver, por ter aberto as portas de sua casa sempre que precisei e me tratado como membro de sua família, ainda que me conhecesse tão pouco até então, não me esquecerei de sua benevolência jamais.

Meu agradecimento especial ao professor Dr. Reinaldo Ruggiero e a professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pela orientação, respeito e amizade construída ao longo desses anos.

Agradeço ao Sistema de Laboratórios e Equipamentos Multiusuários – Campus Santa Mônica, nas pessoas de Flaysner Magayver Portela e Roni Marcos; ao Laboratório de Processos Catalíticos da Engenharia Química, Campus Santa Mônica, na pessoa de Franciel Aureliano Bezerra; ao Laboratório de Síntese Inorgânica e Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos, Campus Santa Mônica, nas pessoas de Drielly Paixão e Patrícia Gontijo; ao Laboratório de Reciclagem de Polímeros, Campus Santa Mônica, na pessoa de Mariana Alves Henrique e Elaine Mundim; ao Laboratório de Análise Ambiental, Campus Umuarama, na pessoa do professor Douglas Santos; ao Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e Catalise, Campus Pontal, nas pessoas de Andressa Tironi Vieira, Matheus Souza, Rebecca Dias, Antônio Carlos e Mayara Monteiro; ao Laboratório de Ensino em Química, Campus Pontal, na pessoa de Nilson Roberto Pereira.

Agradeço também ao Coordenador do Programa de Pós-Graduação Daniel Pasquini e aos secretários Gabriel Rezende e Mayta Peixoto pela atenção, boa vontade e cordialidade que sempre me foi dada durante esta trajetória.

À Franciel, Elaine e Magayver minha sincera gratidão! Vou levá-los comigo com carinho por serem pessoas tão humanas, sinceras e desprendidas de egoísmo acadêmico que souberam me ajudar sempre de prontidão e nunca requisitaram nada em troca.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pelas valiosas sugestões para o melhor desenvolvimento do meu trabalho.

E agradeço ainda a todos (as) que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a finalização deste trabalho.

“Tudo que é sólido se desmancha no ar.”

Karl Marx

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa
ignorância.”*

John Fitzgerald Kennedy

RESUMO

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar, quimicamente modificadas em sua superfície, foram utilizadas para adsorver contaminantes de biodiesel do óleo de soja. Utilizaram-se duas amostras de biodiesel como adsorventes, biodiesel bruto e lavado. Os contaminantes presentes foram principalmente glicerol e água, mas também íons e metanol. A lavagem do biodiesel com água destilada remove a maioria dos contaminantes, entretanto, adiciona grandes quantidades de água, sendo sua remoção difícil por causa do caráter hidrofílico do biodiesel, como aceitador de ligação de hidrogênio. O adsorvente utilizado neste trabalho mostrou ser muito eficiente para a remoção dos contaminantes do biodiesel bruto, e também, na remoção de água do biodiesel lavado. Os contaminantes adsorvidos do biodiesel foram determinados por análise térmica (DSC e DTA) nas fibras (adsorvente) e no biodiesel (adsorvato), comparando os resultados com o biodiesel puro. A porcentagem de glicerol livre no biodiesel bruto apresentou grande redução, mostrando a eficiência de adsorção nesta amostra de biodiesel, sendo estimado com base em dados de área do sinal do glicerol em DSC uma quantidade total de 1,34 g de fibras para sua remoção completa. A massa de fibras de bagaço adicionadas (0,00 g a 1,00 g) em um volume fixo de biodiesel (10,00 mL) foi um parâmetro relevante onde a saturação das fibras começou em torno de 0,70 g removendo cerca de 98% de glicerol e água.

Palavras-chave: Adsorção. Bagaço. Biodiesel. Contaminantes. Glicerol. Água.

ABSTRACT

The sugarcane bagasse fibers, chemically modified on their surface, were used to adsorb biodiesel contaminants from soybean oil. Two biodiesel samples were used as adsorbents, crude biodiesel and washed. The contaminants present were mainly glycerol and water, but also ions and methanol. Washing biodiesel with distilled water removes most of the contaminants, however, adding large amounts of water, being difficult to remove because of the hydrophilic character of biodiesel as a hydrogen bond acceptor. The adsorbent used in this work showed to be very efficient for the removal of the contaminants of the crude biodiesel, and also, in the removal of water from the washed biodiesel. The adsorbed contaminants of the biodiesel were determined by thermal analysis (DSC and DTA) in the fibers (adsorbent) and biodiesel (adsorbato), comparing the results with the pure biodiesel. The percentage of free glycerol in the crude biodiesel showed a great reduction, showing the adsorption efficiency in this biodiesel sample, being estimated based on DSC glycerol signal area data a total amount of 1.34 g of fibers for its complete removal. The mass of bagasse fibers added (0.00 g to 1.00 g) in a fixed volume of biodiesel (10.00 mL) was a relevant parameter where the saturation of the fibers started around 0.70 g removing about 98 % glycerol and water.

Keywords: Adsorption. Bagasse. Biodiesel. Contaminants. Glycerol. Water.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás natural.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- AOCS – American Oil Chemist’s Society.
- APROBIO - Associação dos Produtores de Biodiesel no Brasil.
- ASAP - Accelerated Surface Area and Porosimetry System.
- ASTM – American Society for Testing and Materials.
- B2 – Blenda 98% diesel de petróleo e 2% biodiesel.
- B5 – Blenda 95% diesel de petróleo e 5% biodiesel.
- B6 – Blenda 94% diesel de petróleo e 6% biodiesel.
- B7 – Blenda 93% diesel de petróleo e 7% biodiesel.
- B100 – Biodiesel Puro.
- BCA – Bagaço de Cana-de-açúcar Puro.
- BCAC – Bagaço de Cana-de-açúcar Purificado e Carboximetilado.
- BCAP – Bagaço de Cana-de-açúcar Purificado.
- BET - Teoria de Adsorção Multimolecular desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller.
- CCD – Cromatografia de Camada Delgada.
- CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.
- CMC – Carboximetilcelulose.
- CML – Carboximetil lignina.
- CNPE - Conselho Nacional de Política Energética.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento.
- CTC - Centro de Tecnologia Canavieira.
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial.
- DTA - Análise Térmica Diferencial.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
- EN 14214 – Norma europeia publicada pelo European Committee for Standardization para Biodiesel Puro.
- ESALQ – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- FMI – Fundo Monetário Internacional.
- IAC - Instituto Agrônomo de Campinas.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

IR – Índice de Refração.

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

MME – Ministério de Minas e Energia.

PROÁLCOOL - Programa Nacional do Alcool.

RB – República Federativa do Brasil (variedades de cana-de-açúcar).

RIDESA - Rede Interuniversitária de Desenvolvimento do Setor Sucoalcooleiro.

SINDIPEÇAS – Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores.

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

USDA - Departamento de Agricultura Americano.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Perfil nacional).....	15
Figura 2: Transesterificação de triglicerídeos com álcool (UCHOA, 2017).....	23
Figura 3: Produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em 31/01/2017.	25
Figura 4: Evolução da produtividade agrícola da cana-de-açúcar entre 1975 e 2010 no Brasil (NYKO, et al, 2013).	28
Figura 5: Percentual de área total de cana-de-açúcar por região (CONAB, 2016).....	29
Figura 6: Touceira com vários colmos na época de colheita (NETO, J. D. et al, 2010 apud SILVA; SILVA 2012).	29
Figura 7: Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas (FARINAS, 2011).....	31
Figura 8: Celobiase.	31
Figura 9: Estrutura típica da hemicelulose mostrando as diferentes ligações e compostos encontrados nas ramificações (FARINAS, 2011).	32
Figura 10: Monômeros precursores da lignina (a) álcool trans-para-cumárico, (b) álcool trans-conefírico e (c) álcool trans-sinapílico (FARINAS, 2011).	32
Figura 11: Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose (CERRUTTI, 2010).	33
Figura 12: Carboximetilcelulose (CMC).	34
Figura 13: Representação esquemática: a) formação do álcali lignina; b) reação de carboximetilação (SOUZA, 2006 apud CERRUTTI, 2010).	34
Figura 14: Carboximetil lignina (CML).....	35
Figura 15: (a) Separação de fases – biodiesel/glicerina; (b) Fase final - biodiesel livre de glicerina.	37
Figura 16: (a) Primeira lavagem do biodiesel com água destilada aquecida a 60 °C; (b) Segunda lavagem do biodiesel com água destilada aquecida a 60 °C.	38
Figura 17: Peneira de 20 Mesh utilizada na separação das fibras.	40
Figura 18: Sistema de extração utilizado na purificação das fibras de bagaço.	40
Figura 19: (a) Medida de temperatura inicial em termômetro químico de vidro; (b) Frascos âmbar fechados com batoque e tampa.	42

Figura 20: Viscosímetro de Ostwald (Departamento de Química da UFSC, 2010 apud SILVA, 2011).	45
Figura 21: DSC das três fibras de bagaço e uma de bagaço após adsorver glicerol e água do biodiesel bruto por 24 horas.	49
Figura 22: DSC do glicerol puro e adsorvido em BCAC 0,20g e BCAC 0,25g de duas fibras usadas neste experimento partindo de solução aquosa.	50
Figura 23: Difrátogramas de raios-X das fibras de bagaço de cana de açúcar sobrepostos (puro (BCA), purificado (BCAP) e carboximetilado (BCAC)).	51
Figura 24: Imagens de MEV das fibras de bagaço antes da purificação (BCA), após purificação (BCAP) e carboximetilada superficialmente (BCAC).	52
Figura 25: Isotermas de adsorção-dessorção da fibra purificada e carboximetilada (BCAC).	53
Figura 26: Curvas DSC das massas de bagaço testadas.	53
Figura 27: Área do sinal de DSC para contaminantes em função da massa adicionada.	54
Figura 28: Área da curva DTA.	55
Figura 29: Cálculo da área DTA (exemplo de cálculo com a massa 1,0g).	55
Figura 30: Quantidade de contaminantes no biodiesel em função da quantidade em massa de fibras.	56
Figura 31: Bandas de DTA na região de 50 °C e 230 °C utilizadas no cálculo dos contaminantes (água/glicerol).	57
Figura 32: DSC do biodiesel lavado após adsorção de diferentes massas de fibras de bagaço (BCAC).	57
Figura 33: Áreas dos picos referentes à água em torno de 110 °C e água mais glicerol em torno de 220 °C.	58
Figura 34: Percentagem de glicerina livre presente no biodiesel (bruto e lavado) determinado por titulação e pela área DSC em torno de 220 °C da figura 33.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
	Objetivo geral	17
	Objetivos específicos	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
	3.1 Histórico dos biocombustíveis no Brasil	18
	3.2 Características da soja	20
	3.3 Biodiesel	22
	3.4 Produção de biodiesel	24
	3.5 Purificação do biodiesel	25
	3.6 Cana-de-açúcar	27
	3.7 Bagaço de cana	30
	3.8 Carboximetilação	33
	3.9 Adsorção	35
4	PARTE EXPERIMENTAL	36
	4.1 Reagentes	36
	4.2 Síntese do biodiesel de soja	36
	4.3 Purificação do biodiesel	37
	4.3.1 <i>Via úmida</i>	37
	<i>Secagem do biodiesel com sílica</i>	38
	<i>Secagem do biodiesel com peneira molecular</i>	39
	4.3.2 <i>Via seca</i>	39
	4.4 Preparação das fibras de bagaço de cana	39
	4.5 Purificação das fibras	40
	4.6 Carboximetilação das fibras	41

4.7 Testes de adsorção	41
4.7.1 Biodiesel bruto	41
4.7.2 Biodiesel lavado	42
4.8 Caracterização do biodiesel	42
4.8.1 Índice de acidez	43
4.8.2 Índice de refração	43
4.8.3 Densidade a 20 °C	44
4.8.4 Viscosidade cinemática a 40 °C	45
4.8.5 Teor de água	45
4.8.6 Estabilidade oxidativa a 110 °C	46
4.8.7 Glicerina livre	46
4.9 Caracterização das fibras de bagaço	47
4.9.1 Difração de Raios-X (DR-X)	47
4.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.9.3 Diâmetro de poro/Tamanho de partícula	48
4.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Caracterização do biodiesel	48
5.2 Caracterização das fibras	48
<i>Análise térmica - DSC</i>	48
<i>Difração de Raios-X</i>	50
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	51
<i>Diâmetro de poro/Tamanho de partícula</i>	52
5.3 Análise térmica – DSC e DTA	53
5.4 Glicerina livre	59
6 CONCLUSÃO	60
7 REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O suprimento de energia no mundo ainda permanece dependente dos combustíveis fósseis: petróleo, carvão e gás natural. Considerando que essas fontes são finitas, fortemente prejudiciais a sustentabilidade do meio ambiente e tem seu preço afetado por conflitos políticos, sociais e religiosos em áreas de grande produção, como é o caso do Oriente Médio, faz-se necessário a ampliação da busca por fontes alternativas de energia e combustíveis renováveis. Neste cenário de inovação do mercado energético mundial o Brasil tem destaque devido a seu potencial na produção de biocombustíveis tanto para suprir sua demanda interna quanto para atender no futuro, as exportações (ADEODATO, 2008).

A grande extensão territorial (o Brasil é o quinto país de maior extensão no mundo) e a localização geográfica do Brasil situado em sua maior parte na zona tropical favorecem as potencialidades produtivas diversificadas, sendo praticamente, toda sua extensão aproveitável na agricultura e/ou pecuária (IBGE, 2016). Assim sendo, é viável a destinação de espaços para a cultura de vegetais oleaginosos visando à produção de biocombustíveis.

Biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável podendo substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis. São empregados diretamente ou com alterações prévias, em motores a combustão interna ou, também, para outros tipos de geração de energia (BRASIL, 2011).

Os principais biocombustíveis líquidos brasileiros são o etanol, extraído de cana-de-açúcar, e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais (PORTAL BRASIL, 2011).

Segundo a Resolução ANP nº 30/2016 biodiesel é o combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de lipídios de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, ou outra que venha substituí-la.

Assim como o etanol, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de BX adicionado ao diesel de petróleo, essas reduções ocorrem de modo proporcional. O biodiesel é

adicionado ao diesel de petróleo em proporções (teores) regulamentadas por legislações específicas, recebendo a denominação de BX, onde X representa a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel comercial.

Existem inúmeras matérias-primas que podem ser aproveitadas para a produção de biodiesel como plantas oleaginosas (milho, girassol, algodão, soja, pinhão-manso, baru, dentre outras) e gorduras e óleos residuais. Entretanto, a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel brasileiro atualmente ainda é o óleo de soja com 69,30% no perfil nacional, conforme observado na figura 1 do Boletim Mensal do Biodiesel da ANP de janeiro de 2017.

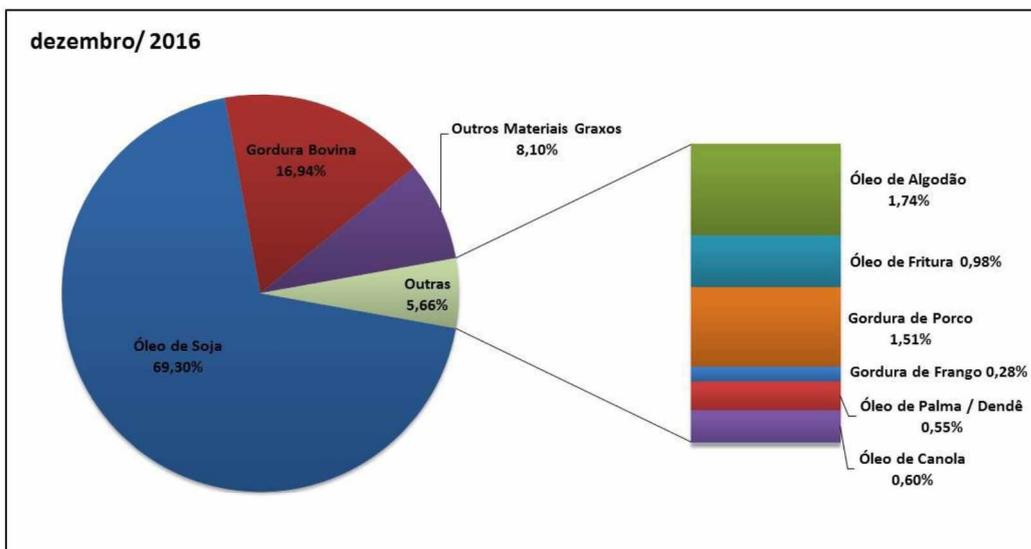


Figura 1: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Perfil nacional).

A soja (*Glycine max* L. Merrill) responde pela maior parcela do óleo vegetal brasileiro por razões principalmente econômicas, mas também tradicionais. Essa oleaginosa possui sua cadeia produtiva bem estruturada no país, com tecnologias de produção definidas e modernas e uma ampla rede de pesquisa. É uma cultura adaptada a todo o território nacional com igual eficiência, sendo seu ciclo curto, de 4 a 5 meses. É um produto de comercialização garantida, pois, são poucos os produtores mundiais. Seu óleo pode ser utilizado tanto para consumo humano, quanto para produzir biodiesel ou para usos na indústria química, além de produzir o farelo protéico utilizado em rações para animais produtores de carne (MAPA, 2016).

A comercialização de biodiesel requer conformidade com rigorosas normas e padrões internacionais, como a EN 14214 (European Standard) e ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials), e obter produtos que se enquadrem nesses padrões é tecnicamente difícil (KNOTHE, 2005 apud LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Neste sentido

pesquisas a cerca de minimizar problemas na produção, estocagem e abastecimento desses produtos contribuem para o aumento de sua qualidade, sua aceitação no mercado internacional e consequente retorno financeiro (FONTARAS et al., 2010).

O método para a produção de biodiesel mais utilizado mundialmente é a transesterificação, reação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, que resulta em uma mistura de ésteres denominada biodiesel. Essa reação fornece também como coproduto o glicerol, que em altas concentrações no biodiesel provoca problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (SUAREZ, 2007; CANDEIA, 2008 apud BORGES, 2011).

A água, oriunda do processo de lavagem do biodiesel para retenção da glicerina livre residual, gera complicações ao produto como a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres e um aumento na proliferação de microorganismos, além da corrosão em tanques de estocagem. Naturalmente o biodiesel apresenta certo grau de hidropacidade sendo importante então, o monitoramento do teor de água (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A presença de contaminantes no biodiesel como glicerol, água e outros provocam a deterioração de peças dos automóveis, diminuição da estabilidade oxidativa, crescimento bacteriano causando a degradação do biodiesel, entre outras dificuldades na sua utilização como substituinte dos derivados do petróleo (ATADASHI et al., 2011).

A separação e purificação do biodiesel bruto através de processos adsorptivos é uma alternativa promissora na remoção de contaminantes com menor gasto de água e tratamento de efluentes gerados, além da capacidade de reutilização do material adsorptivo (STOJKOVIC et al., 2014). Neste sentido, a purificação do biodiesel através do bagaço de cana-de-açúcar modificado superficialmente aponta uma opção viável.

Segundo Silva et al (2014), o processo de carboximetilação na superfície do bagaço de cana-de-açúcar produz materiais com elevada pureza e termicamente estáveis capazes de se complexar com determinados metais se tornando excelentes adsorventes de corantes têxteis a partir de solução aquosa. Carvalho et al (2011) também verificou a capacidade de adsorção desse tipo de material para fosfatos em água. Ambos os trabalhos mostram a facilidade e viabilidade com que materiais ligno-celulósicos oriundos do bagaço de cana possuem para adsorver moléculas polares.

O setor sucroenergético no Brasil aproveita em larga escala vários subprodutos do processo, entre eles o uso do bagaço de cana. O bagaço de cana já possui diversas aplicações, como geração de bioetanol (etanol de segunda geração), energia térmica e elétrica,

alimentação para gado, peças de artesanato, matéria-prima na produção de celulose, entre outros (RICO; SAUER, 2015). As variadas formas de utilização desse resíduo além de minimizar impactos ambientais, agregam valor a essas cadeias produtivas (VAZ JR., 2011). Neste contexto de biorrefinarias e química verde o presente trabalho pode aliar o aproveitamento deste coproduto (bagaço de cana-de-açúcar) com a otimização da produção do biodiesel de soja.

A proporção de bagaço de cana que remanesce da moagem da cana-de-açúcar nas usinas do país depende da quantidade de fibras que as cultivares de cana apresentam. As variedades RB – República Federativa do Brasil (lançadas pela rede RIDESA – Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroalcooleiro) respondem pela maior parte da área de plantio nas atuais safras brasileiras e, de um modo geral, apresentam um teor aproximado de 270 a 290 kg de bagaço em cada tonelada de cana processada (RAGAUSKAS et al., 2014). Tomando como base a estimativa de produção de cana-de-açúcar na safra 2016/2017 que produzirá 684,77 milhões de toneladas segundo levantamento feito em agosto de 2016 pela Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB, restariam em média 198,65 milhões de toneladas na forma de bagaço de cana, ou seja, 29% do total da produção de cana-de-açúcar do país pode ser aproveitada de variadas formas, dentre elas, como material adsorvente de alguns contaminantes do biodiesel, conforme proposto no presente trabalho.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

A proposta do presente trabalho foi o desenvolvimento de um material de fibras de bagaço de cana-de-açúcar que após modificação química na superfície fosse aplicado na adsorção de água e outros possíveis contaminantes do biodiesel.

Objetivos específicos

Para que o objetivo geral fosse atingido, outros objetivos se mostraram necessários durante a realização do trabalho:

- Preparar as fibras de bagaço de cana-de-açúcar através de moagem, purificação e secagem;
- Modificar superficialmente as fibras de bagaço de cana-de-açúcar por carboximetilação na intenção de torná-las relativamente hidrossolúveis;

- Caracterizar o novo material adsorvente por espectroscopia (DR-X), análise térmica (DSC, DTA), microscopia (MEV) e diâmetro de poro (BET);
- Realizar as reações de transesterificação alcalina com óleo de soja refinado para obtenção do biodiesel utilizado nas isotermas de adsorção;
- Determinar algumas características físico-químicas do biodiesel produzido, como índice de acidez, índice de refração, densidade, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa, glicerina livre e teor de água;
- Avaliar a possibilidade de aplicação do material produzido na adsorção de água e outros resíduos presentes no biodiesel sintetizado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Histórico dos biocombustíveis no Brasil

O processo evolutivo de utilização de biocombustíveis no Brasil se inicia em 1975, com a criação do Proálcool ou Programa Nacional do Álcool, que visava à produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, e sua introdução, em crescentes proporções, na gasolina. Esse programa era financiado pelo governo devido à crise do petróleo em 1973, onde os preços do barril de petróleo atingiram valores altíssimos, sendo necessário reduzir a dependência do petróleo importado (TAKASE et al., 2015).

Em 1979 foi lançado o primeiro automóvel equipado com motor a álcool fabricado em série, o Fiat 147, e assim, o programa seguiu diminuindo a frota de automóveis a gasolina no país (CASTAINGS; SAMAHÁ, 2016).

Contudo, à medida que baixava o preço internacional do petróleo a partir de 1986, diminuía também a vantagem do álcool combustível. Concomitantemente o preço do açúcar aumentava no mercado internacional, fazendo com que os donos de usina preferissem produzir açúcar no lugar do álcool. Deste modo, houveram crises de desabastecimento e o Proálcool entrou em declínio. A maioria das montadoras não ofereciam mais modelos novos movidos a álcool e os consumidores ficaram descrentes com o programa (MILANEZ; FAVERET FILHO; ROSA, 2008).

Em 2003 surgem os primeiros carros com tecnologia Flex Fuel (etanol e gasolina) apontando o retorno desse programa e seu sucesso permanente até a atualidade (CORTEZ, 2016). Segundo a Sindipeças – Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores, em 2016, os veículos flex representaram quase 59,8% da frota

circulante, o que possibilita a autonomia do consumidor brasileiro na escolha da melhor opção de combustível para seu perfil econômico e mostra sua preferência pelos veículos flex.

O Protocolo de Kyoto, entrando em vigor no ano de 2005, e seus compromissos na redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa contribuíram no despertar mundial pela busca de formas alternativas de substituição ao combustível fóssil. Assim, o consumo de combustíveis renováveis, entre eles o etanol, teve grande impulso (SALLET, 2011).

O Acordo de Paris aprovado em 2015 e em vigor desde 2016 estabelece mecanismos para que os países limitem o aumento da temperatura global, o que implica em uma redução drástica das emissões dos gases de efeito estufa reforçando a crescente preocupação mundial com a mitigação dos problemas ambientais, contexto que amplia a demanda por fontes renováveis de energia e combustíveis (PLANELLES, 2016).

O biodiesel no Brasil inicia oficialmente sua trajetória em 1980 com o primeiro pedido de patente ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI, feito por Expedito José Parente, da Universidade Federal do Ceará, com o título “*Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas*”. No mesmo ano, a Volkswagen do Brasil cedeu um carro Passat, com motor diesel, para que o grupo do professor Ulf Schuchardt, da Unicamp, realizasse testes com diferentes misturas de diesel/biodiesel/etanol.

Em 2005 no Brasil, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que incentivou a adição do biodiesel ao diesel de petróleo em escala crescente. Em 2008, tornou-se obrigatória a utilização do B2, ou seja, uma mistura de 98% de diesel de petróleo com 2% de biodiesel. Em 2010, sobe o percentual obrigatório do biodiesel para B5. Em 2014 esse percentual sobe para B6 em julho e para B7 em novembro, subindo também o percentual de etanol anidro na gasolina que atinge 27,5%. Em março de 2016 a Lei nº 13.263 aumenta os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel em 8% em até 12 meses após a data de promulgação da Lei, 9% em até 24 meses e em 10% até 36 meses após a data de promulgação da Lei, além de autorizar a adição de até 15% após testes e ensaios em motores que validem a utilização da mistura por parte do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE (ANP, 2016).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, ao introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira também ampliou a competência administrativa da Agência Nacional de Petróleo (ANP), que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. Com essas pequenas mudanças políticas percebe-se uma tendência de

expansão do consumo dos biocombustíveis no Brasil, que ainda que lentamente, buscam avanços tecnológicos e de pesquisa para torná-los economicamente viáveis.

A atividade de produção de biodiesel no país tem sofrido uma queda desde o final de 2008, quando iniciaram as publicações de Boletins Mensais sobre Biodiesel da ANP. De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel de dezembro de 2008 haviam 62 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação. Já em setembro de 2016 esse número caiu para 50 plantas autorizadas e mais 2 novas plantas autorizadas para construção. As regiões com maior número de usinas em funcionamento permaneceram as mesmas: Centro-oeste e Sul que juntas este ano somam 74% das usinas no país. Esses dados mostram que apesar de haver programas de utilização de combustíveis derivados de biomassa desde a década de 1980, apenas recentemente estes combustíveis estão ganhando destaque no Brasil, e ainda carecem de investimentos e avanços tecnológicos (ANP, 2016).

Dentre as dez maiores economias do mundo, em que o Brasil ocupa a 9ª posição segundo dados em 2016 do FMI – Fundo Monetário Internacional, o Brasil é o país que tem a maior porcentagem de sua matriz energética oriunda de fontes renováveis. Em média, 41,9% de toda a matriz energética brasileira têm sua origem em bioenergias, sendo que a cana-de-açúcar responde por 17,6% deste total (MME, 2016a). Portanto, embora seja consolidada a importância do uso automotivo do etanol de cana na economia brasileira, existem condições de crescimento para este setor. Já o biodiesel enquanto alternativa de bioenergia no Brasil ainda carece de aprimoramento e inovação nas tecnologias de produção, armazenamento e distribuição do produto, muito por falta de investimentos por parte do governo e da iniciativa privada, que ainda não vislumbraram vantagens suficientes na produção de biodiesel em grande escala, não somando esforços para o desenvolvimento que o setor necessita.

3.2 Características da soja

A soja cultivada atualmente é diferente dos seus ancestrais rasteiros que se desenvolviam no leste da Ásia. Cruzamentos entre plantas naturais foram domesticadas e melhoradas por cientistas da China antiga e desde então, a soja segue sua evolução junto com a história da humanidade.

Hoje a planta apresenta um caule herbáceo, ereto com porte variável de 0,60 m a 1,50 m, dependendo da variedade. É bastante ramificado, com os ramos inferiores mais alongados e todos os ramos formando ângulos variáveis com haste principal. Suas flores nascem em racínios curtos, axiliares de terminais, geralmente com 9 a 10 flores cada um, de coloração

branca, amarela ou violácea e os frutos são vagens achatadas, pubescentes, de cor cinza, amarela palha ou preta, podendo encontrar até 400 vagens por planta dependendo também da variedade cultivada (MISSÃO, 2006).

No Brasil, a soja ganha impulso no contexto do agronegócio no final da década de 60, surgindo como uma opção de verão, em sucessão ao trigo, que na época era a principal cultura do sul do Brasil. O país também gerava demanda por farelo de soja para produção de suínos e aves, e a produção comercial da soja passou a ser uma necessidade estratégica. A explosão do preço da soja no mercado mundial, em meados de 1970, desperta ainda mais os agricultores e o próprio governo brasileiro e, desde esse período, o país passou a investir em tecnologia para adaptação da cultura às condições brasileiras, processo liderado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (PORTAL EMBRAPA, 2017).

A soja no Brasil atualmente pode ser produzida desde o Estado de Roraima até o Estado do Rio Grande do Sul, ou seja, entre 5° de Latitude Norte até 33° de Latitude Sul, observando-se, evidentemente, as épocas mais propícias ao plantio para cada região (EMBRAPA, 2005).

O esforço conjunto e participação efetiva de Instituições de Pesquisa, Ensino e Extensão Rural, principalmente a EMBRAPA, permitiram que o Brasil se tornasse uma potência agrícola, em especial na produção de soja. O programa de melhoramento genético da Embrapa cresceu e possui uma base genética de um dos maiores programas de melhoramento da agricultura tropical. Todo um suporte técnico é oferecido aos produtores brasileiros, o que possibilita uma produtividade maior e sustentabilidade da cultura em todo território nacional.

Informações atualizadas subsidiam os produtores quanto a todo e qualquer aspecto da cultura, desde a faixa de temperatura ideal para o desenvolvimento da soja, passando por sistema de manejo do solo, doenças e medidas de controle até cultivares modificadas geneticamente, portadoras de genes capazes de expressar características que se adequam as diferentes condições edafoclimáticas de cada estado/região brasileiros (EMBRAPA, 2013).

As sementes de soja são fonte de óleo de altíssima qualidade, com teor em torno de 18% no grão. O óleo se caracteriza por ser rico em ácidos graxos insaturados (aproximadamente 85% do total), mais especificamente ácido palmítico (variação entre 7 – 14%), ácido oléico (faixa de 19 – 30%), ácido linoléico (entre 44 – 62%) e ácido linolênico (entre 4 – 11%) (GUNSTONE, 2005).

O mercado da soja tem sua estrutura elaborada para um total aproveitamento do grão e seus derivados. O óleo de soja sendo rico em ácidos graxos poliinsaturados pode ser usado como óleo de salada, de cozinha, de fritura, para a produção de maionese e margarinas. O

óleo também apresenta aplicações industriais como tinta de caneta, biodiesel, tintas de pintura em geral, xampus, sabões e detergentes. O que permanece após a extração do óleo com solventes, a torta, passa por torrefação e moagem, originando o subproduto farelo de soja. Com teor protéico de 44% a 48% (se o grão for descascado antes da extração do óleo), é usado basicamente como suplemento rico em proteínas para a criação de gado, suínos e aves domésticas. Emprega-se ainda o farelo de soja como alimento de peixe na aquicultura, na produção de ração de animais domésticos e como substitutos do leite para bezerros. Ainda há o aproveitamento da lecitina, da farinha de soja e da casca desse grão em outras áreas da economia (SANCHES, MICHELLON, ROESSING, 2005).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos EUA. Na safra 2015/2016, a cultura totalizou uma produção de 95,63 milhões de toneladas, com uma produtividade média de 2.882 kg por hectare (PORTAL EMBRAPA, 2017).

Segundo o Departamento de Agricultura Americano - USDA o Brasil é o maior exportador de soja em grãos do mundo, respondendo por 52,5% das exportações mundiais, exportando principalmente para a China.

A produção de soja no Brasil tem uma projeção de crescimento em 10,6% para safra 2016/2017, atingindo 105,56 milhões de toneladas e continua sendo uma das principais culturas produzidas no país (CONAB, 2017).

3.3 Biodiesel

As tecnologias usualmente empregadas para produzir biodiesel são classificados em misturas diretas, microemulsão, pirólise, esterificação e transesterificação (DEMIRBAS, 2009a; DEMIRBAS, 2009b apud MUSA, 2016). Porém, a reação de transesterificação é a tecnologia mais comercialmente utilizada para a produção de biodiesel (ATADASHI, et al., 2011 apud MUSA, 2016).

A transesterificação envolve a reação entre um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador, resultando em ésteres e glicerol, conforme observado na figura 2 (UCHOA, 2017). A razão molar 3:1 de álcool/óleo é necessária para completar a reação, mas, na prática razões mais elevadas são empregadas para garantir a reação completa (ATADASHI, 2015).

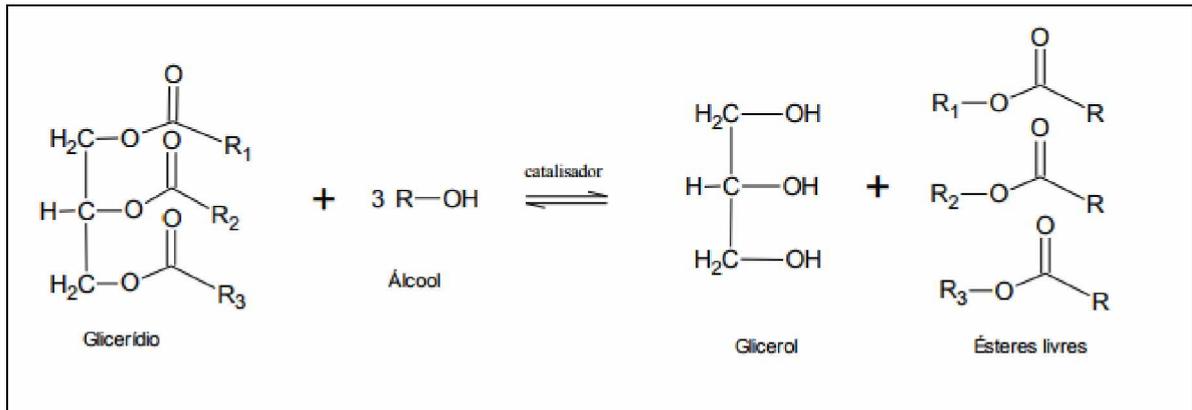


Figura 2: Transesterificação de triglicerídeos com álcool (UCHOA, 2017).

O metanol é mundialmente predominante na reação de transesterificação, pelo fato deste ser economicamente mais viável do que o etanol e não formar azeótropos com a água, ficando mais fácil sua recuperação (YUSUF, KAMARUDIN, YAAKUB 2011).

A reação de transesterificação catalisada por bases como NaOH, KOH, CH₃ONa e CH₃OK, proporciona maior conversão e taxas de reação (BENZIES, 2011 apud ATADASHI et al, 2015). Quanto à temperatura, a reação pode ocorrer em diferentes faixas dependendo do tipo de óleo. Contudo, normalmente em temperatura ambiente a velocidade da reação é suficiente para que a reação ocorra (BERGAMIN, 2013; LORA; VENTURINI, 2012).

Após a transesterificação, o biodiesel pode ser separado do glicerol por sedimentação gravitacional simples e lavado para remover vestígios de álcalis. Convencionalmente o biodiesel é purificado utilizando tecnologias de lavagem a água e a seco. A lavagem com água é eficiente, porém, está associada a problemas como aumento do tempo e custo de produção, e dificuldade em remover o biodiesel da água. Além disso, o uso de água na purificação do biodiesel bruto pode resultar em aumento das descargas de águas residuais, gerando impactos ambientais graves (HAYYAN et al, 2010).

Para assegurar que o biodiesel tenha alta pureza e possa ser convenientemente utilizado nos motores diesel é necessária a refinação do biodiesel bruto. Os processos desenvolvidos para a purificação do biodiesel bruto têm um papel vital na garantia de alta qualidade. Contudo, estes processos são limitados (KHAN, 2002 apud ATADASHI, 2015).

A legislação brasileira em vigor autoriza a adição de 8% de biodiesel ao diesel de petróleo (B8) a partir de março de 2017, apontando aumentos sucessivos até 15% (B15) precedidos de testes nos motores que validem esta adição (BRASIL, 2016). Já são realizados testes com o B100, que é o biodiesel puro (sem nenhuma porcentagem de diesel), em ônibus na Universidade de São Paulo e no transporte coletivo de Curitiba e Rio de Janeiro (SALLET,

2011). Estudos mostram que não há prejuízos nos motores, não havendo necessidade de ajustes, sendo que a dificuldade na troca do diesel pelo biodiesel está principalmente no preço e na disponibilidade do produto no mercado nacional (APROBIO, 2015).

O biodiesel, nos últimos anos, tem se mostrado uma alternativa atraente frente ao petrodiesel, principalmente por causa de seus benefícios ambientais. Vantagens como ausência de enxofre e compostos aromáticos, diminuição na emissão de CO₂, SO_x, hidrocarbonetos, materiais particulados e compostos poliaromáticos durante o processo de combustão, baixo risco de explosão (temperaturas superiores a 1500°C – o que facilita o transporte e a armazenagem), maior viscosidade e ponto de fulgor que o diesel convencional, possibilitando maior confiabilidade no transporte, manuseio e armazenamento, grandes áreas de cultivo para produção de matérias-primas no Brasil, geração de emprego e renda no campo evitando o êxodo rural, além da agregação de valor econômico a resíduos e subprodutos da produção de biodiesel, fazem deste produto apto a assumir uma maior parcela da economia brasileira (BERGAMIN, 2013; MANIQUE, 2011).

Existem discussões quanto ao uso de matérias-primas para a produção de biodiesel por competirem com o setor alimentício. Outras desvantagens como a cristalização do biodiesel em temperaturas baixas, gasto energético alto para a produção, menor poder calorífico, favorecimento a autoxidação, fotoxidação e termoxidação e produção de grande volume de glicerina apontam a necessidade de mais pesquisas afim minimizar esses fatores negativos (SERQUEIRA, 2014).

3.4 Produção de biodiesel

Em 2016 o montante de B100 produzido no país atingiu 3.494 mil m³ até o mês de novembro, um decréscimo de 3,8% em relação ao mesmo período de 2015 (3.631 mil m³). O percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral manteve-se em 7%. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (77,6%), seguido do sebo bovino (16,5%) e algodão (1,0%). O preço médio do biodiesel no produtor foi de R\$ 2,86/L, sendo 50,6% superior à média do diesel (R\$ 1,90) (MME, 2016b).

A produção regional do biodiesel no Brasil em janeiro de 2017 aponta a região Centro-Oeste como maior produtora, seguida da região Sul e Sudeste. Nenhuma das regiões atingiu a capacidade autorizada máxima, como mostra a figura 3 do Boletim Mensal dos Biocombustíveis de dezembro de 2016.

Região	Capacidade autorizada (m ³)	Produção Mensal de Biodiesel ¹ (m ³)	Demanda B100 ² (m ³)
Centro-Oeste	243.638	126.050	32.340
Nordeste	37.954	24.737	53.977
Norte	20.130	146	29.075
Sudeste	82.833	27.009	119.974
Sul	243.370	118.203	58.847
TOTAL	627.924	296.145	294.213

Figura 3: Produção, demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em 31/01/2017.

As propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras utilizados na produção de biodiesel dependem da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triglicerídeos (MBA; DUMONT; NGADI, 2015).

Diferentes tipos de ácidos graxos presente nos triglicerídeos podem influenciar nas características do biodiesel produzido. Um exemplo é o ácido ricinoléico presente no óleo da mamona que possui uma hidroxila ligada à cadeia carbônica do éster, a qual dificulta o tratamento (refino) da fase biodiesel após a transesterificação, além de influenciar na viscosidade tanto no óleo quanto no biodiesel final, deixando os ésteres provindos da mamona fora da especificação para a viscosidade cinemática (PEREIRA; RUGGIERO 2015).

O processo de produção do biodiesel pode gerar contaminantes, entre eles: água, glicerina livre, glicerina total, álcool, metais (no caso de transesterificação alcalina), entre outros (KNOTHE; SHARP; RYAN, 2006). Outro fator importante é o armazenamento do biodiesel que pode absorver água, ocasionando a degradação através da formação de peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular incentivando alteração na estabilidade oxidativa (KNOTHE, 2007).

3.5 Purificação do biodiesel

A transesterificação alcalina em meio homogêneo, processo tradicional de produção do biodiesel, requer várias etapas de purificação para que os ésteres assim produzidos obedeçam aos parâmetros recomendados pela Resolução ANP 30/2016.

Após a transesterificação é realizada a separação de fases, removendo o subproduto glicerol da fase que contém os ésteres, processo que utiliza centrífuga ou decantação por gravidade, este último mais rotineiro. Na sequência neutraliza-se o meio com solução ácida, em geral solução de ácido clorídrico 1 M, para uma posterior purificação dos ésteres. A etapa de purificação, também conhecida por refino se inicia com a remoção dos sais e outras impurezas formadas na reação (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

A purificação por via úmida é o método mais utilizado consistindo na adição de água destilada ao biodiesel. Em seguida, a mistura de biodiesel e água é deixada em repouso até obter-se boa separação de fases por decantação. O processo é repetido até obter-se água de lavagem incolor, e os resíduos de água são removidos do biodiesel, após a última repetição de lavagem, por evaporação (CAVALLARI, 2012; MANUALE et al., 2012). Este método é eficiente devido à alta solubilidade de contaminantes como glicerina livre, metanol, sabões e outros em água, além de um baixo custo, simplicidade e abundância (ATADASHI et al., 2011; CAVALLARI, 2012; MANIQUE et al., 2012; VASQUES, 2010). No entanto, por ser realizado em várias etapas repetidas, torna-se lento e gera grandes volumes de efluentes, produzindo danos ao meio ambiente quando descartado incorretamente. Tratar esse resíduo antes do descarte é difícil e dispendioso o que leva a um aumento no custo de produção deste biocombustível (CAVALLARI, 2012; CÉSARE et al., 2010; MANUALE et al., 2012; SILVA et al., 2009; VASQUES, 2010).

O biodiesel lavado atende às normas de qualidade especificadas, com exceção do teor máximo de água, precisando passar por uma etapa de secagem para remoção da mesma (COSTA, 2010).

A purificação por via seca é um método alternativo que gera uma menor quantidade de efluentes. A adsorção em sólidos aparece como uma técnica promissora para a retirada dos contaminantes presentes no biodiesel (CAVALLARI, 2012).

Para que o processo de purificação à seco seja eficiente, é necessário que o adsorvente utilizado tenha alta capacidade de adsorção, interagindo com o adsorvato e removendo a maioria das impurezas. Este deve também ser economicamente viável (MANIQUE, 2011). Existem vários adsorventes que podem ser utilizados neste processo: silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras e adsorventes orgânicos (FACCINI, 2008).

3.6 Cana-de-açúcar

No Brasil, a produção de cana-de-açúcar estimada para a safra 2016/17 é de 684,77 milhões de toneladas. Um crescimento de 2,9% em relação à safra anterior. A área a ser colhida foi avaliada em 8.973,2 mil hectares, aumento de 3,7%, se comparada com a safra 2015/16 (CONAB, 2016).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB – em seu segundo levantamento em agosto de 2016, a produção de açúcar deverá atingir 39,96 milhões de toneladas, 19,3% superior à safra 2015/16, em função de preços mais rentáveis. Já a produção de etanol deverá sofrer redução de apenas 9,7%, em função da preferência pela produção de açúcar, ficando acima de 27,5 bilhões de litros.

O Brasil é o maior produtor de etanol de cana-de-açúcar do mundo e ocupa posição de liderança na tecnologia de sua produção. Os enormes progressos observados na produtividade da cana-de-açúcar são fruto do trabalho de melhoramento, mas também dos desenvolvimentos em manejo da cultura, nutrição e adubação, controle de pragas e doenças, mecanização agrícola, entre outros, que permitiram a expansão dessa cultura dos melhores solos onde era cultivada, principalmente em São Paulo, para solos com limitada fertilidade e condições climáticas mais desafiadoras (CORTEZ, 2016).

Atualmente, existem quatro programas de melhoramento genético de cana convencional no Brasil: IAC/APTA (Instituto Agrônomo/Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios), CTC (Centro de Tecnologia Canavieira), RIDESA (Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroenergético) e Syngenta. Um exemplo do sucesso alcançado com os programas de melhoramento e a evolução da produtividade agrícola experimentada pela cana no país entre 1975 e 2010 pode ser observado na figura 4 (CORTEZ, 2016).

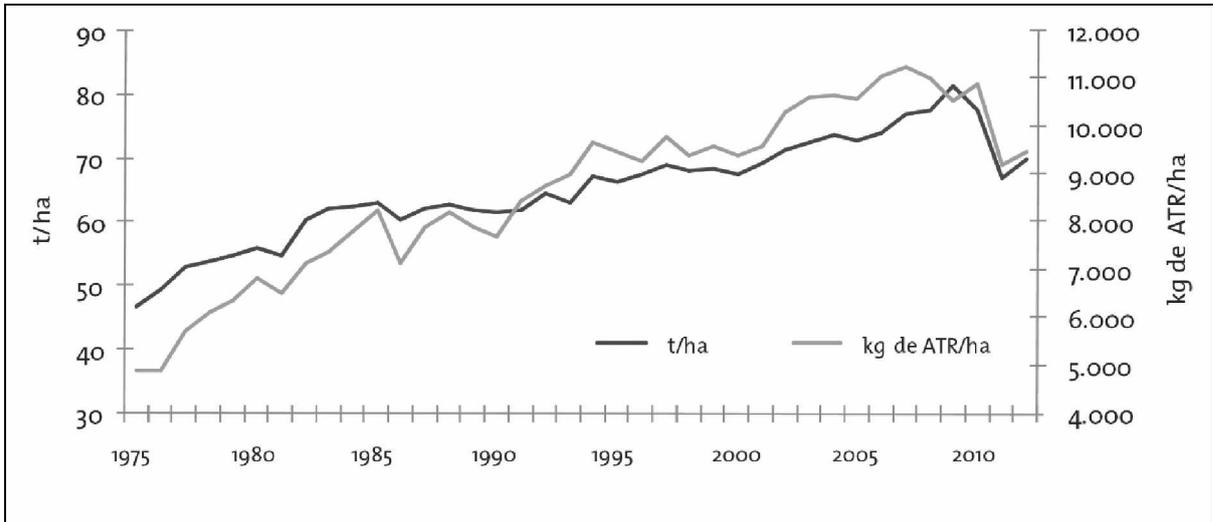


Figura 4: Evolução da produtividade agrícola da cana-de-açúcar entre 1975 e 2010 no Brasil (NYKO, et al, 2013).

O Programa de Controle Biológico das pragas da cana-de-açúcar no Brasil é considerado um dos maiores do mundo, pois quase metade da área plantada no país tem sido tratada com agentes de controle biológico. Quem iniciou tal programa, criando a “cultura” do controle biológico, foi Domingos Gallo, do Departamento de Entomologia da ESALQ/USP, que já nas décadas de 1950-1960 começou a utilizar moscas nativas para controlar a broca-da-cana, *Diatraea saccharalis* (CORTEZ, 2016).

A indústria canavieira avançou na evolução de tecnologias: melhores equipamentos, processos e unidades (plantas) ou usinas completas, com total abrangência nos diferentes estágios de conhecimento, iniciando com o domínio da pesquisa e desenvolvimento e passando pela engenharia processual, básica e detalhada, e pela implantação e a operação eficiente das unidades (CORTEZ, 2016).

Em relação à sustentabilidade da produção de cana-de-açúcar no Brasil algumas transformações já foram conseguidas, como o fim das queimadas de cana no centro-sul brasileiro, redução do consumo de água nos processos industriais, regulação das dosagens de aplicação da vinhaça e proteção das matas ciliares vizinhas aos canaviais. Apesar disso, muito ainda precisa ser feito para melhorar os indicadores relativos à sustentabilidade (FILOSO et al., 2015).

A região do país com maior área cultivada pela cultura da cana é a região Sudeste, com destaque para o estado de São Paulo. A figura 5 mostra os percentuais de área cultivada por região no Brasil.

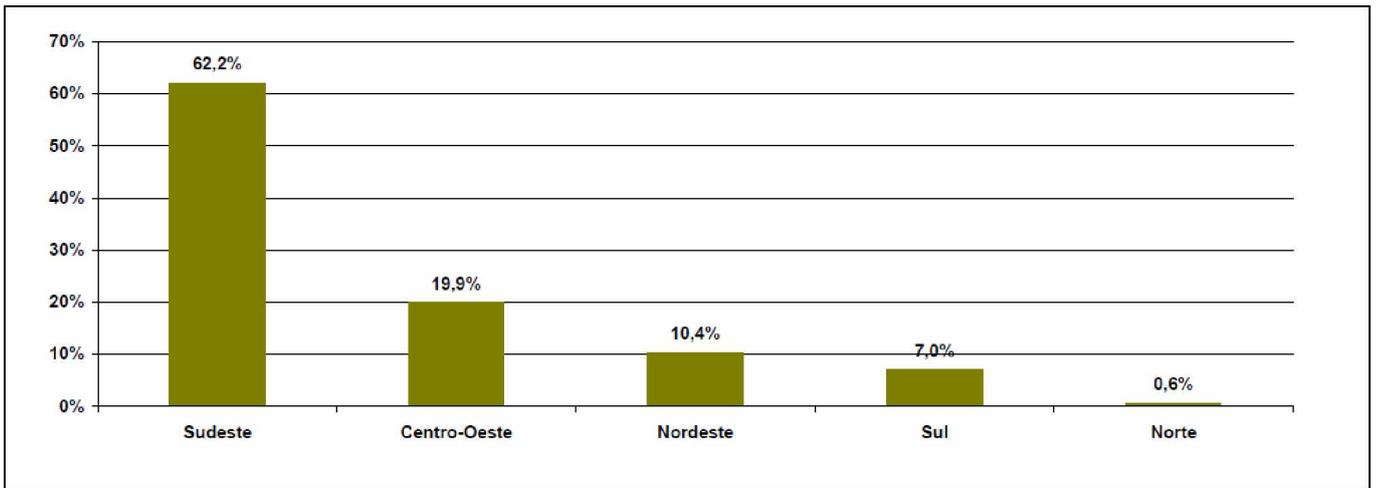


Figura 5: Percentual de área total de cana-de-açúcar por região (CONAB, 2016).

A cana-de-açúcar pertence à família Poaceae e a ordem das gramíneas. Desenvolve-se em forma de touceira (moita) sendo sua parte aérea formada por colmos (caule típico das gramíneas), folhas e inflorescências. A parte subterrânea é formada por raízes fasciculadas e rizomas (BACCHI, 1983).

O colmo é caracterizado por nós bem marcados e entrenós distintos e fica acima do solo. É responsável pela sustentação das folhas e das panículas e seu porte pode ser ereto, semiereto ou decumbente, dependendo da idade da planta. A figura 6 ilustra colmos maduros, na época da colheita.



Figura 6: Touceira com vários colmos na época de colheita (NETO, J. D. et al, 2010 apud SILVA; SILVA 2012).

A inflorescência típica da cana-de-açúcar é uma panícula aberta, denominada bandeira ou flecha. As flores muito pequenas formam espigas florais agrupadas em panículas e rodeadas por longas fibras sedosas, congregando-se em enormes pendões terminais de coloração cinza-prateada (SILVA; SILVA 2012).

As principais espécies estudadas no cultivo são: *Saccharum officinarum*, *Saccharum spontaneum*, *Saccharum sinensis*, *Saccharum barbiri* e *Saccharum robustum*. Nas lavouras canavieiras é cultivado um híbrido interespecífico que recebe a denominação *Saccharum spp* (RIPOLLI et al., 2006).

3.7 Bagaço de cana

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto fibroso resultante da moagem da cana. Ao sair da moenda, o bagaço tem de 30% a 40% da massa da cana e uma umidade em torno de 50% (MACHADO, 2000).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio. É matéria orgânica vegetal rica em polissacarídeos (açúcares complexos), como a celulose e a hemicelulose, compostos comumente encontrados nas paredes celulares das células vegetais. Também está contida nessa massa orgânica a lignina (biomassa lignocelulósica). Esses três materiais juntos compõem mais de 75% da biomassa vegetal e conferem resistência mecânica à planta. O restante da biomassa é composta por substâncias como proteínas, óleos vegetais e minerais (ROGALINSKI, et al 2008).

A celulose é um polímero de glicose que apresenta regiões amorfas e cristalinas, conforme figura 7. Possui alto peso molecular e fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$. Este polissacarídeo é formado por unidades repetidas de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, conhecidas como celobiose, contendo seis grupos hidroxila que estabelecem ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A celobiose, unidade básica da celulose, pode ser observada na figura 8. Devido a essas ligações, existe uma tendência muito forte em se formar cristais, fazendo da celulose completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Porém, ocorrem zonas amorfas alternadamente que podem absorver água, tornando a celulose macia e flexível (BRAGA, 2012; CHRISTOFOLETTI, 2010; MARABEZI, 2009).

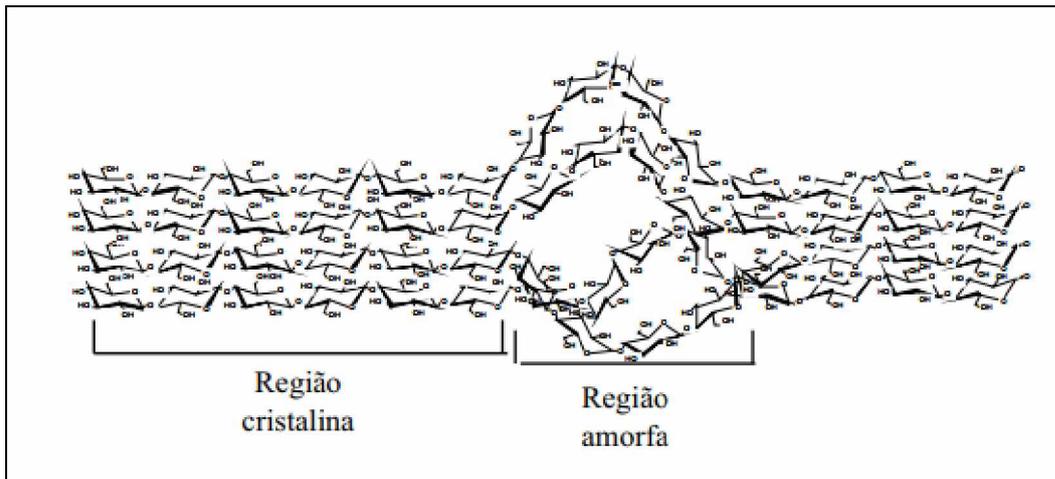


Figura 7: Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas (FARINAS, 2011).

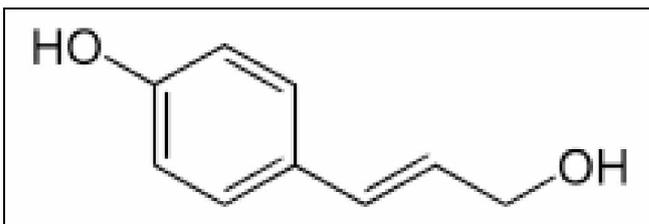


Figura 8: Celobiose.

Fonte: Autora.

A hemicelulose é um heteropolímero de pentoses e hexoses, com natureza amorfa. É constituída por vários monossacarídeos polimerizados, sendo a xilose a unidade mais abundante. Esta molécula possui cadeias mais curtas e com diversas ramificações (NOVO, 2012; MARABEZI, 2009; CURVELO, 1992). As hemiceluloses podem ser classificadas de acordo com o açúcar predominante na cadeia principal e na ramificação lateral. As principais hemiceluloses encontradas em plantas são os xiloglucanos, os glucuronoarabinoxilanos e os mananos. Em todos os casos, há uma cadeia principal de glicose, xilose e manose, respectivamente, que pode ser ramificada com diferentes monossacarídeos (figura 9). Na maioria das eudicotiledôneas encontra-se os xiloglucanos. Nas gramíneas (família Poaceae) aparecem em maior proporção os glucuronoarabinoxilanos e os mananos são de ampla ocorrência, mas geralmente aparecem em baixa proporção (BUCKERIDGE, 2010 apud FARINAS 2011).

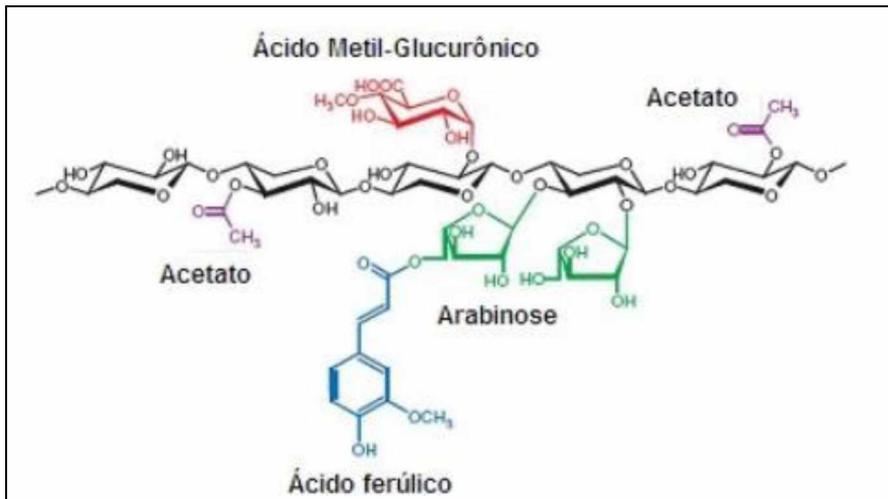


Figura 9: Estrutura típica da hemicelulose mostrando as diferentes ligações e compostos encontrados nas ramificações (FARINAS, 2011).

A lignina tem uma estrutura muito complexa, formada por unidades de fenilpropano. É um heteropolímero amorfo, de alta massa molecular, incorporado na parede celular durante o crescimento do vegetal, conferindo rigidez e também proteção contra o ataque de microrganismos. É uma substância polifenólica hidrofóbica, altamente ramificada (CURVELO, 1992).

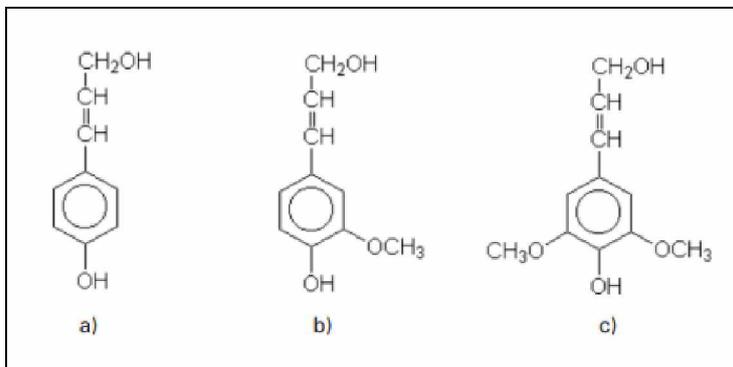


Figura 10: Monômeros precursores da lignina (a) álcool trans-para-cumárico, (b) álcool trans-coneírico e (c) álcool trans-sinapílico (FARINAS, 2011).

A quantidade de bagaço produzida depende do teor de fibra da cana processada, mas, em média, 280 kg de bagaço são produzidos por tonelada de cana-de-açúcar processada. Pela proporção produzida e composição deste material, o bagaço constitui-se em um importante subproduto da indústria sucroalcooleira. É aplicado como combustível para caldeira, etanol de segunda geração, fabricação de papel, alimento para gado, aditivo em misturas asfálticas, entre outros (LEAL, 2013; ALCARDE, 2007).

Esse subproduto lignocelulósico é uma matéria-prima sustentável, abundante, de baixo custo e agrega valor ao material residual que em sua maioria, é queimado, para geração de energia elétrica nas usinas (CGEE, 2009).

3.8 Carboximetilação

O processo de carboximetilação na superfície do bagaço de cana-de-açúcar deve ocorrer nos dois principais precursores: celulose e lignina. A reação acontece entre os precursores, o hidróxido de sódio e ácido monocloraacético, em solução de álcool etílico.

No caso da celulose há a formação do álcali-celulose na forma de um alcoolato nas hidroxilas secundárias como na primária (devido ao meio fortemente básico), levando a formação da carboximetilcelulose (CMC), conforme pode ser observado nas figuras 11 e 12. Suas propriedades são muito dependentes do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias. Quanto maior o grau de substituição e/ou a uniformidade de distribuição, maior a solubilidade em água.

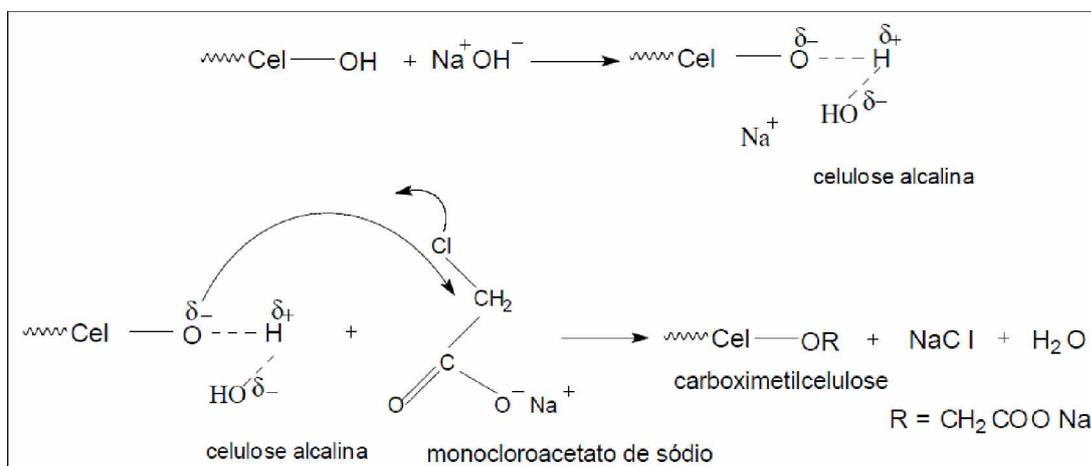


Figura 11: Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose (CERRUTTI, 2010).

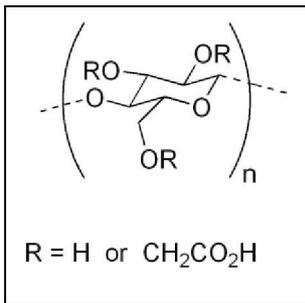


Figura 12: Carboximetilcelulose (CMC).

Fonte: a autora.

No caso da lignina a carboximetilação deve ocorrer preferencialmente na hidroxila fenólica formando a carboximetil lignina (CML), como visto nas figuras 13 e 14.

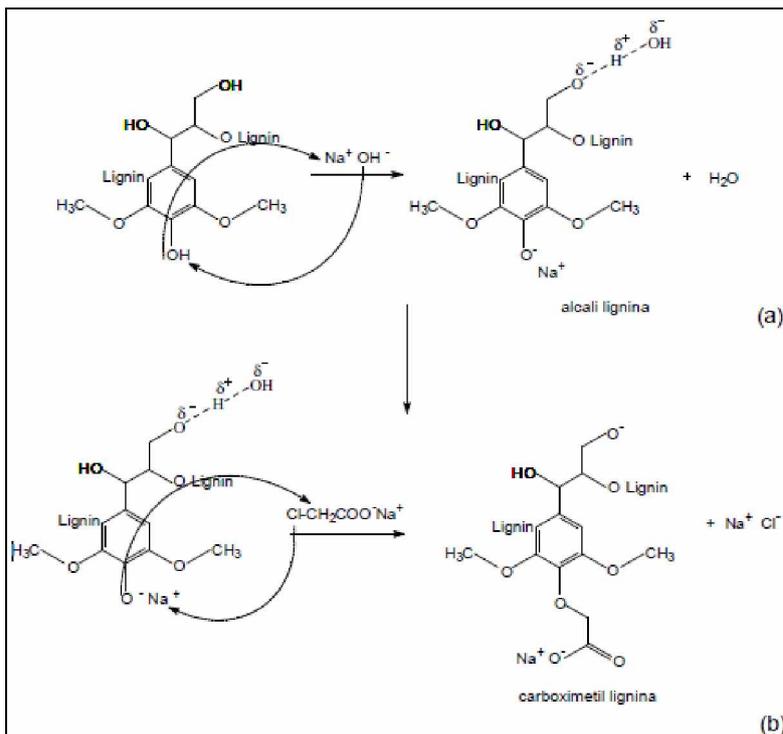


Figura 13: Representação esquemática: a) formação do álcali lignina; b) reação de carboximetilação (SOUZA, 2006 apud CERRUTTI, 2010).

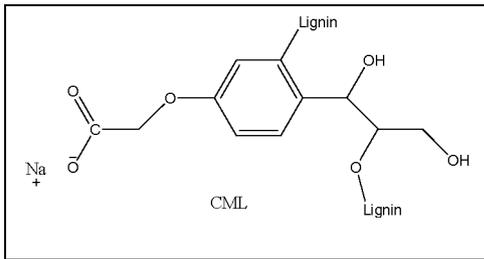


Figura 14: Carboximetil lignina (CML).

Fonte: a autora.

3.9 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico em que há transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (MANIQUE, 2011; VASQUES, 2010).

Alguns fatores podem afetar o processo de adsorção, dentre eles podemos destacar a natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação); a natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade, diâmetro da partícula e peso molecular); e as condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação ou fluxo, concentração do adsorvato, tempo de contato) (CAVALLARI, 2012; SOUZA, 2013; VASQUES, 2010).

De acordo com as diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisiossorção) ou química (quimiossorção) (MANIQUE, 2011).

A fisiossorção apresenta interações entre o adsorvente e o adsorvato do tipo Van der Waals ou dipolo-dipolo (repulsão e dispersão), resultando em forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. É um fenômeno reversível, o que torna possível a recuperação do adsorvente e, conseqüentemente, a liberação da substância adsorvida, com a modificação de temperatura ou pressão (CAVALLARI, 2012; VASQUES, 2010).

A quimiossorção é um processo quase sempre irreversível e específico em que a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Devido à dificuldade de reversão do processo, que aplica mudanças drásticas nas condições superficiais de pH, esta sorção é pouco visada industrialmente (CAVALLARI, 2012).

Existem vários tipos de adsorventes, como adsorventes inorgânicos, orgânicos e poliméricos (resinas). Eles podem ser classificados, quanto ao diâmetro de seus poros, como adsorventes microporosos, mesoporosos e macroporosos (CAVALLARI, 2012, FACCINI et al., 2011).

A purificação do biodiesel por lavagem a seco é comumente realizada com materiais adsorventes como silicatos, carvão ativado, resinas de trocas iônicas, gel de sílica, peneiras moleculares, entre outros. Alguns pesquisadores também utilizam resíduos agroindustriais neste processo, como cinzas de casca de arroz, palha de milho e até mesmo o bagaço de cana-de-açúcar, porém, nenhum estudo acerca da remoção de contaminantes do biodiesel, principalmente água e glicerol foi descrita em paralelo ao presente trabalho.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Para a transesterificação foi utilizado óleo refinado de soja (ABC, Brasil), hidróxido de potássio 85% e metanol 99,8% (ambos Dinâmica). O bagaço de cana de açúcar foi obtido em usina da região do Triângulo Mineiro e foi purificado (Soxhlet) com ciclohexano 99% (Synth), etanol 99,5% (Dinâmica) e água destilada. Para a carboximetilação das fibras de bagaço foram utilizados etanol 99,5% (Dinâmica), hidróxido de sódio 97% (Dinâmica), ácido monocloroacético 99% (Vetec) e ácido acético 99,7% (Glacial; Isofar).

4.2 Síntese do biodiesel de soja

O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina do óleo refinado de soja (ABC), através da via metílica e em temperatura ambiente. A razão molar álcool/óleo foi de 9:1 e 1,7% de catalisador.

Foram solubilizadas 4,7 g do catalisador hidróxido de potássio em 67 g de metanol com auxílio de agitador magnético. Esta solução foi adicionada lentamente em um bécker contendo 200 g de óleo refinado de soja, e esta mistura permaneceu sob agitação magnética constante por 1 hora.

Ao término do tempo de reação foram confeccionadas placas cromatográficas em camada delgada (CCD) para verificação da qualidade da transesterificação. A CCD foi realizada com solvente constituído de hexano, acetato de etila e ácido acético glacial, na

proporção respectiva de 7/2/1. As placas foram reveladas em cuba contendo vapores de iodo sublimado. Em seguida a mistura foi transferida para um funil de decantação para a separação de fases: glicerol (fase inferior) e biodiesel (fase superior) – Figura 15 (a). Em média, após três horas em repouso é possível retirar satisfatoriamente a fase contendo a glicerina, o que garante um biodiesel de maior qualidade – Figura 15 (b).

O biodiesel retirado foi acondicionado em frasco âmbar para as etapas posteriores. Esta etapa de síntese do biodiesel foi repetida diversas vezes para atender o volume necessário aos testes realizados no decorrer do trabalho.

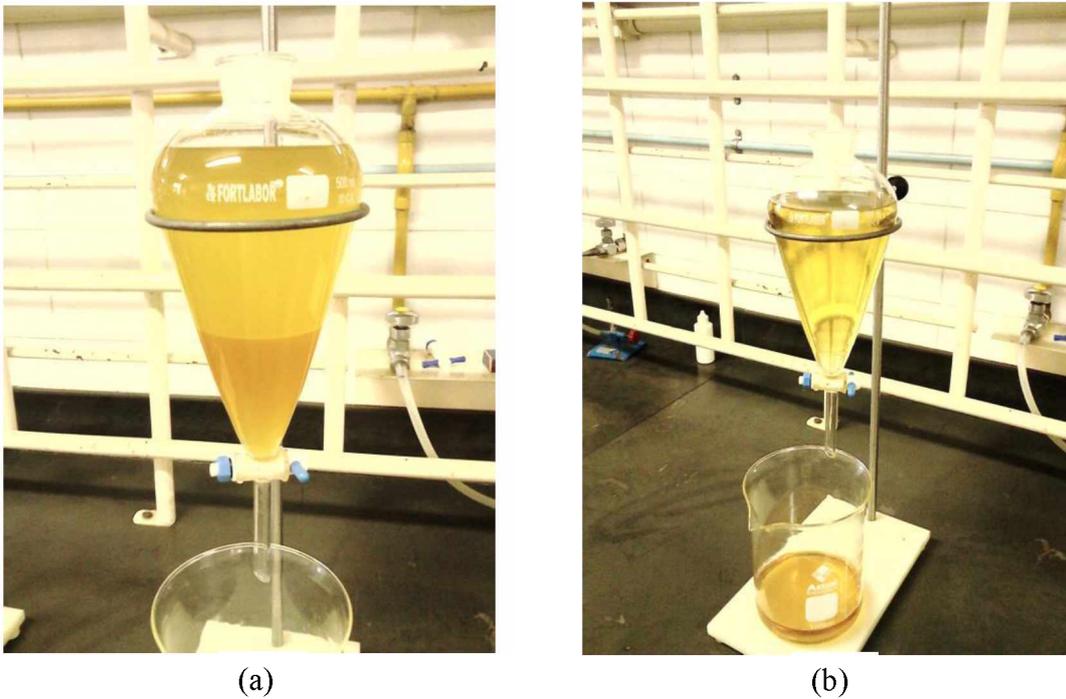


Figura 15: (a) Separação de fases – biodiesel/glicerina; (b) Fase final - biodiesel livre de glicerina.

Fonte: Autora.

4.3 Purificação do biodiesel

4.3.1 Via úmida

Uma amostra de 250 ml de biodiesel bruto foi transferida para um funil de decantação e neutralizada com solução de ácido clorídrico 1 M – 1:4. Em seguida, foram efetuadas

sucessivas lavagens com água destilada aquecida a 60 °C. Este procedimento de lavagem foi repetido por cinco vezes até obter-se água de lavagem incolor – Figura 16 (a) e (b). Após a separação das fases oleosa e aquosa, o biodiesel foi transferido para um frasco âmbar para posterior análise físico-química.



(a)



(b)

Figura 16: (a) Primeira lavagem do biodiesel com água destilada aquecida a 60 °C; (b) Segunda lavagem do biodiesel com água destilada aquecida a 60 °C.

Fonte: Autora.

Secagem do biodiesel com sílica

Foram destinados cerca de 200 ml do biodiesel lavado para a secagem com sílica. Um funil de buchner foi acoplado a um kitassato de 500 ml com longa e conectado a mangueira da bomba à vácuo. O funil foi coberto com sílica em uma espessura de cerca de 2 cm. O biodiesel foi passado pela sílica. Este procedimento foi repetido seis vezes. Após a secagem a amostra foi acondicionada em frasco âmbar para ser caracterizada e servir de comparativo de eficiência com relação a purificação do biodiesel pelo material adsorvente construído no presente trabalho.

Secagem do biodiesel com peneira molecular

A peneira molecular utilizada foi da marca Acros organics, com abertura de 4 Å (8 a 12 Mesh). Um volume de 200 ml de biodiesel lavado foi destinado para quatro testes com diferentes massas de peneira molecular e diferentes tempos de ativação da mesma.

Os tempos de ativação da peneira molecular escolhidos foram: 0 h (ou seja, não foi ativada), 1 h, 2 h, 12 h. Já as massas de peneira utilizadas nos testes foram: 10 g, 30 g e 41 g.

No primeiro teste de secagem 10 g de peneira molecular ativada por 1 h em estufa a 120 °C foram colocadas em um bécker e adicionados 50 g de biodiesel lavado, que permaneceram em contato por 15 h 30 min. Em seguida foi realizada filtragem à vácuo para retirada do biodiesel.

No segundo teste de secagem 30 g de peneira molecular não ativada ficaram em contato com 50 g de biodiesel lavado por 15 h 30 min, sendo realizada a filtragem à vácuo ao final deste tempo.

No terceiro teste de secagem 41 g de peneira molecular ativada por 12 h em estufa a 120 °C foram colocadas em contato com 100 g de biodiesel lavado, permanecendo por 24 h. Ao término deste tempo procedeu-se a filtragem à vácuo.

No quarto e último teste de secagem 10 g de peneira molecular ativada por 2 h em estufa a 120 °C permaneceram em contato com 20 g de biodiesel lavado por 15 h 30 min. A filtragem à vácuo também foi realizada após o tempo de residência.

4.3.2 Via seca

No presente trabalho, o bagaço de cana-de-açúcar modificado superficialmente foi utilizado como material adsorvente. Isotermas de adsorção foram construídas a partir de diferentes quantidades (massas) de fibras de bagaço carboximetiladas (BCAC) com um volume fixo de biodiesel bruto e biodiesel lavado.

4.4 Preparação das fibras de bagaço de cana

O bagaço de cana-de-açúcar foi triturado em liquidificador comercial e passado manualmente em peneira para separação por tamanho, sendo selecionadas aquelas na faixa de 20 Mesh (figura 17). As fibras foram mantidas em um almofariz de porcelana em uma estufa a 110 °C durante 24 horas para a retirada de umidade do material.



Figura 17: Peneira de 20 Mesh utilizada na separação das fibras.

Fonte: Autora.

4.5 Purificação das fibras

As fibras foram purificadas através de um sistema de extração com suporte universal, soxhlet, condensador, balão de fundo chato de 1000 ml e manta aquecedora (figura 18). No balão foram colocados 200 ml de ciclohexano e 200 ml de etanol (1/1, v/v) durante 48 h. Ao término desse tempo a solução foi substituída por 500 ml de água e a extração prosseguiu por 24 h. Em seguida as fibras foram secas em estufa a 110 °C durante 3 h.



Figura 18: Sistema de extração utilizado na purificação das fibras de bagaço.

Fonte: Autora.

4.6 Carboximetilação das fibras

Para a modificação superficial das fibras de bagaço (carboximetilação) foram misturados em um bécker sob agitação magnética com aquecimento em 60 °C por 3 h: 540 ml de etanol (95%) e 20 g das fibras purificadas. Durante os 30 min iniciais foram gotejados 53 ml de solução aquosa de hidróxido de sódio 40%, permaneceu sob agitação por mais 1,5 h e na última uma hora foram adicionados 24 g de ácido monocloroacético. A suspensão foi neutralizada com ácido acético e filtrada em bomba à vácuo com 600 ml de etanol (95%). Em estufa a 110 °C retirou-se a umidade do material adsorvente (fibras carboximetiladas) por 3 h.

4.7 Testes de adsorção

4.7.1 Biodiesel bruto

Isotermas de adsorção foram construídas a partir de diferentes quantidades (massas) de fibras de bagaço carboximetiladas (BCAC) com um volume fixo de biodiesel bruto em 10 ml durante 24 h. Foram testadas massas de adsorvente entre 0,05 g e 1,00 g.

Frascos âmbar de 30 ml foram utilizados como suporte para os testes de adsorção. Em cada frasco foram adicionados 10 ml de biodiesel bruto. Posteriormente foram adicionadas as massas do material adsorvente. Os frascos foram rapidamente fechados com batoque e tampa, evitando a absorção da umidade do ar no teste. As misturas permaneceram em repouso durante 24 h. A temperatura das amostras foi medida antes e depois da contagem do tempo e se mantiveram em sala climatizada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ao longo da pesquisa – Figura 19 (a). Após 24 h de teste o material adsorvente foi separado do biodiesel bruto por filtração simples com papel de filtro e ambos (biodiesel bruto e BCAC) foram colocados em novos frascos âmbar para análises – Figura 19 (b).



(a)



(b)

Figura 19: (a) Medida de temperatura inicial em termômetro químico de vidro; (b) Frascos âmbar fechados com batoque e tampa.

Fonte: Autora.

4.7.2 Biodiesel lavado

O procedimento anterior utilizado nos testes de adsorção em biodiesel bruto foi idêntico ao utilizado nos testes com biodiesel lavado. Isotermas de adsorção foram construídas a partir de diferentes quantidades (massas) de fibras de bagaço carboximetiladas (BCAC) variando-se a amostra de biodiesel, sendo utilizada a de biodiesel lavado, mantendo-se o volume e o tempo de residência constantes.

Foram adicionadas novamente diferentes massas (entre 0,05 g e 1,00 g) em frascos âmbar para o teste de adsorção em 10 ml de biodiesel lavado em cada frasco. As alíquotas de cada teste foram armazenadas e realizadas as análises.

4.8 Caracterização do biodiesel

As amostras de biodiesel sintetizadas: bruto e lavado foram analisadas de acordo com o Regulamento Técnico ANP n° 3/2014. As características analisadas neste trabalho foram índice de acidez, índice de refração, densidade a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, estabilidade oxidativa a 110 °C e glicerina livre.

4.8.1 Índice de acidez

A conservação do biodiesel é indicada pelo índice de acidez (Ia), que é definida como a massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. Quando este índice apresenta altos valores relaciona-se diretamente com o processo de hidrólise e oxidação (COSTA, 2010; LORA; VENTURINI, 2012). Esse método consiste em analisar uma quantidade conhecida de biodiesel com uma mistura de etanol e éter etílico, seguido de titulação do ácido graxo livre com solução etanólica de KOH.

Em um erlenmeyer de 125 mL foram colocados dois gramas da amostra de biodiesel. Em seguida foram adicionados 25 mL da solução neutra de éter etílico mais etanol na proporção, em volume de 2:1 respectivamente. Adicionou-se à solução três gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com solução KOH 0,1 M até a predominância de uma coloração rósea. O Ia é determinado a partir da equação 1.

$$Ia = V \times N \times f \times 56,11 / P \quad (1)$$

Onde:

Ia = índice de acidez (mg de KOH/g)

V = volume em mL de KOH gasto na titulação;

N = normalidade da solução de KOH;

f = fator de correção da solução KOH;

P = massa em gramas da amostra.

As normas EN 14214, ASTM D6751 e o Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP estabelecem limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g (DANTAS, 2010; LÔBO et al., 2009; RESOLUÇÃO ANP nº 45/2014; SERQUEIRA, 2014).

4.8.2 Índice de refração

O índice de refração (IR) é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação, peróxidos e outros componentes (BORGES, 2011).

Ajustou-se previamente o refratômetro de Abbé com água destilada (IR 20°C = 1,333). Colocou duas gotas de amostra entre os prismas e focalizou. A leitura na escala informou diretamente o índice de refração absoluto deu o índice de refração absoluto à temperatura do ambiente. Os prismas foram rigorosamente lavados com acetona e posteriormente secos com papel absorvente. O cálculo para a conversão do IR em função da diferença das temperaturas foram realizados como sugere Moretto, 1998 e está expresso abaixo.

$$\text{Cálculo: } 40\text{ }^{\circ}\text{C} - \text{Temperatura ambiente} = T\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$- T\text{ }^{\circ}\text{C} \times 0,000326 = y$$

Exemplo – Amostra que a 15 °C dê um IR = 1,4730

$$40\text{ }^{\circ}\text{C} - 15\text{ }^{\circ}\text{C} = 25\text{ }^{\circ}\text{C} \times 0,000362 = 0,0090$$

$$1,4730 - 0,090 = 1,4640$$

4.8.3 Densidade a 20 °C

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro de 25 ml em um banho termostático a 20 °C.

Primeiramente pesou-se o picnômetro vazio e seco. Para transportar o picnômetro utilizou-se um pedaço de papel toalha para evitar o contato direto com as mãos. Na sequência, o picnômetro foi completado com água destilada. Tampou-se o picnômetro de forma que o excesso de água escorresse pelo capilar. Tomou-se o cuidado de não deixar ocorrer à formação de bolhas de ar no interior do picnômetro. Aguardou-se 15 min para que o equilíbrio térmico fosse atingido.

Pesou-se o picnômetro com água. Este procedimento de pesagem foi repetido mais duas vezes. A diferença entre essa massa e a massa do picnômetro vazio permitiu determinar a massa de água contida no picnômetro e por meio da densidade determinou-se o volume do picnômetro.

Da mesma forma que se determinou a massa da água destilada, a massa do biodiesel também foi determinada.

A norma européia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg.m⁻³. A Resolução n°45/2014 da ANP, fixa uma faixa de valores entre 850 a 900 kg.m⁻³. Nesta resolução brasileira fica estabelecido ainda que o biodiesel produzido tenha um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Depois deste prazo, deve ser realizada uma nova análise da densidade a 20 °C, onde, existindo diferença inferior a 3,0 kg.m⁻³ em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados o teor de água, o

índice de acidez e a estabilidade oxidativa a 110 °C. Se a diferença for superior a 3,0 kg.m⁻³, deverão ser reavaliados todos os parâmetros da resolução.

4.8.4 Viscosidade cinemática a 40 °C

Viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento sob ação da gravidade de certa massa de fluido em relação ao seu volume, ou seja, é a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido.

Foi medido o tempo de escoamento do biodiesel através de um viscosímetro capilar, e o produto entre a medida de tempo de fluxo e a constante de calibração do tubo viscosímetro, é o valor referente à viscosidade cinemática (ASTM D445 apud SILVA, 2011).

O viscosímetro utilizado foi similar a figura 20 que representa um viscosímetro de Ostwald.

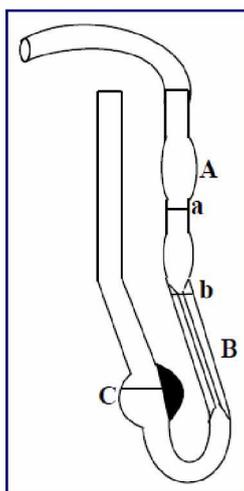


Figura 20: Viscosímetro de Ostwald (Departamento de Química da UFSC, 2010 apud SILVA, 2011).

O limite aceito para a viscosidade cinemática a 40 °C segundo as normas europeia, americana e brasileira está entre 3,0 e 6,0 mm²/s.

4.8.5 Teor de água

A determinação do teor de água para o biodiesel foi determinada de acordo com o método da ASTM D6304 (RESOLUÇÃO ANP n°45/2014). As variações no teor de água das alíquotas foram analisadas em um equipamento Karl Fischer.

O valor máximo permitido no teor de água é de 200 mg/kg e para efeito de fiscalização no Brasil, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no

limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor (ATADASHI et al., 2010).

4.8.6 Estabilidade oxidativa a 110 °C

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em quatro repetições utilizando equipamento Rancimat (873), marca Metrohm com base na norma EN 14112, EN 15751. Neste método, três gramas da amostra são envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h⁻¹). O rápido aumento da taxa de oxidação é expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e de voláteis. Como resultado esperado determina-se o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução nº 45/2014 deve ser superior a 8 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 873 - Rancimat).

4.8.7 Glicerina livre

A determinação da glicerina livre foi realizada por método iodométrico com ácido periódico onde 3,0 g da amostra de biodiesel foram colocadas em um funil de separação de 250 ml. Adicionou-se 20 ml de água destilada e 0,5 ml de ácido sulfúrico (1:4, v/v), agitando-se para homogeneizar a solução. A solução permaneceu em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada e colocada em um erlenmeyer de 250 ml.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Foram adicionados 50 ml de solução de periodato de sódio 5,5 g L⁻¹ deixando em repouso por 10 min. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 2,0 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1 mol/L até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido (1%, m/v), continuando a titulação até a viragem, ou seja, quando a solução apresentava-se incolor (GONÇALVES FILHO, MICKE, 2007; LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009).

O cálculo foi baseado na equação 2 abaixo:

$$\% \text{ Glicerina livre} = \frac{(V_b - V_s) \cdot T \cdot 0,1}{m} \quad (2)$$

Onde:

V_b = volume (ml) da solução de arsenito consumido na titulação do branco;

V_s = volume (ml) da solução de arsenito consumido na titulação da amostra;

T = título da solução de arsenito de sódio;

m = massa (g) da amostra do biodiesel.

A ANP em sua especificação para biodiesel estabelece que a quantidade máxima de glicerina livre no biodiesel B100 é de 0,02% em massa.

4.9 Caracterização das fibras de bagaço

4.9.1 Difração de Raios-X (DR-X)

O equipamento utilizado para a realização das análises de difração de raios-X foi da marca Shimadzu, modelo Labx XRD-6000, operando com potência de 40 kV, corrente de 30 mA e radiação Cu $K\alpha$. Os difratogramas de raios-X das fibras de bagaço de cana de açúcar (puro, purificado e carboximetilado) foram obtidos à temperatura ambiente com intervalo de 2θ de 5 a 40° e uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . A determinação do índice de cristalinidade (CrI) foi calculada através da equação (3) baseada no método de Segal-WAXS (18°) (SEGAL et al, 1959).

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

Onde I_{002} representa a intensidade máxima em $2\theta = 23^\circ$ e I_{am} em $2\theta = 18^\circ$.

4.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os três tipos de bagaço (puro, purificado e carboximetilado) foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN e modelo VEGA 3, operando na faixa de tensão de 5 kV. As amostras foram colocadas em um suporte metálico (estágio) e previamente recobertas com uma fina camada de ouro. Em seguida as imagens foram obtidas em diferentes pontos das amostras e em magnificações na ordem de 30, 10, 5 e 1 kx. A partir da análise das imagens foi possível observar as modificações morfológicas superficiais nas diferentes fibras.

4.9.3 Diâmetro de poro/Tamanho de partícula

O equipamento ASAP 2020, da micrometrics, foi utilizado na adsorção física de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para determinar a área superficial da fibra carboximetilada (BCAC).

4.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas em um calorímetro da marca TA Instruments, modelo 2910, com um aquecimento de $25\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do biodiesel

Tabela 1. Valores obtidos da análise físico-química dos parâmetros analisados

Parâmetros	Biodiesel de óleo de soja bruto	Biodiesel de óleo de soja lavado	Limite ANP
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	0,23	0,25	0,5
Índice de refração	1,4530	1,4545	
Densidade a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kg/m^3)	872,0	883,0	850,0-900,0
Viscosidade cinemática a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mm^2/s)	7,0	6,0	3,0-6,0
Teor de água, máx. (mg/Kg)	1355,5	4119,7	200
Estabilidade oxidativa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, mín. (horas)	8,1	3,2	8,0
Glicerina livre, máx. (% massa)	0,11	0,013	0,02

Fonte: Autora.

5.2 Caracterização das fibras

Análise térmica - DSC

O gráfico da figura 21 apresenta os resultados de DSC para as três fibras: pura - BCA, purificada – BCAP e purificada e carboximetilada em sua superfície – BCAC, comparado com uma fibra após adsorção dos contaminantes do biodiesel bruto por 24 h.

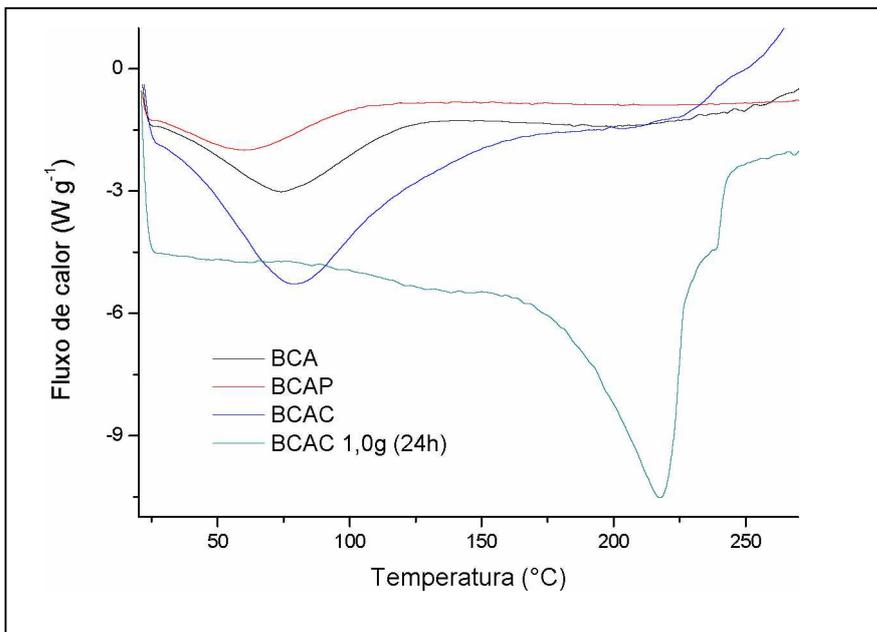


Figura 21: DSC das três fibras de bagaço e uma de bagaço após adsorver glicerol e água do biodiesel bruto por 24 horas.

Nota-se na figura 21 uma maior quantidade de água adsorvida na fibra modificada BCAC pela sua característica mais hidrofílica do que as outras duas fibras. A saída de água das fibras pode ser notada por volta de 80 $^{\circ}C$. Por outro lado, quando glicerol e água estão presentes, a banda de saída de água da fibra não apresenta um pico característico, devido, provavelmente à presença dos outros contaminantes como os íons da mistura reacional no processo de transesterificação. No caso do glicerol, a sua saída da fibra se dá por volta de 220 $^{\circ}C$, como pode ser visto na figura 21, que é comprovado pelos resultados de DSC do glicerol puro e de duas fibras adsorvidas com diferentes quantidades de glicerol visto na figura 22.

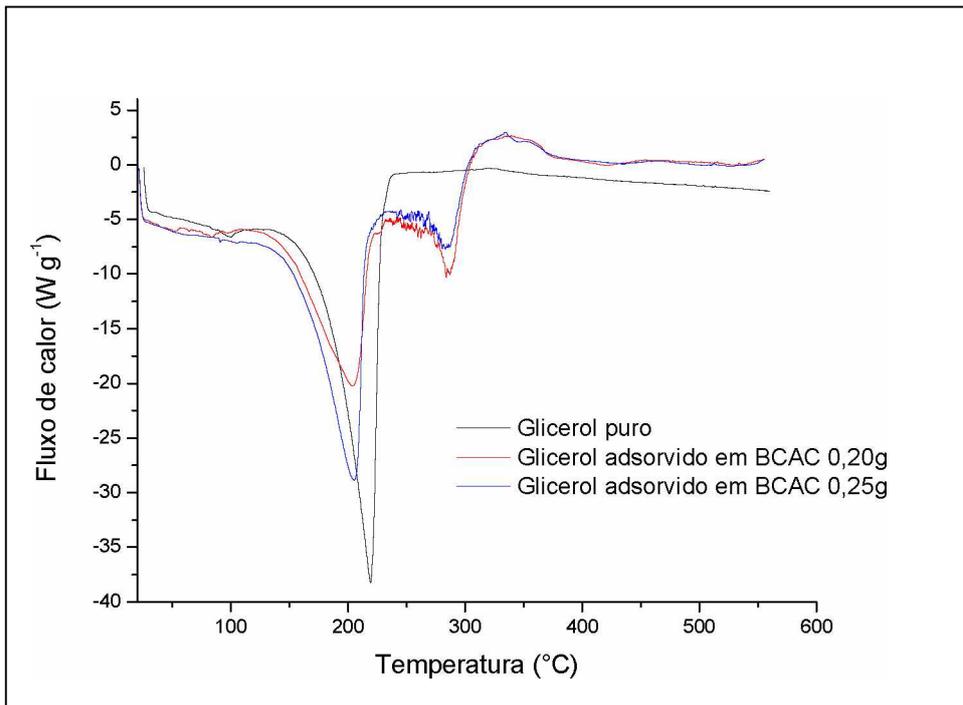


Figura 22: DSC do glicerol puro e adsorvido em BCAC 0,20g e BCAC 0,25g de duas fibras usadas neste experimento partindo de solução aquosa.

Difração de Raios-X

Na figura 23 observa-se os resultados de difração de raios-X para as três fibras. A fibra pura (BCA) e a fibra purificada (BCAP) apresentam uma cristalinidade próxima, ao passo que a fibra modificada superficialmente (BCAC) apresenta uma cristalinidade diferente. Dois intensos sinais surgem em 2θ igual $31,66^\circ$ e $45,46^\circ$ e um menos intenso em $27,34^\circ$. Tais sinais mostram que uma estrutura cristalina se formou, provavelmente em torno do sódio, o íon metálico que está presente quando as fibras são carboximetiladas. Pelo fato das fibras serem compostas de dois compostos principais, a celulose (~ 40 a 60%) e a lignina (~ 20 a 40%), a carboximetilação deve ocorrer nestas duas estruturas, formando a carboximetilcelulose de sódio e a carboximetil lignina de sódio. A modificação química das fibras é evidente quando se observa na figura os sinais intensos e característicos em 2θ $31,66^\circ$ e $45,46^\circ$ e o sinal em $27,34^\circ$, por um lado, e uma diminuição na banda em torno de 22° e o desaparecimento da banda em torno de 16° . Estes resultados confirmam a modificação química das fibras superficialmente.

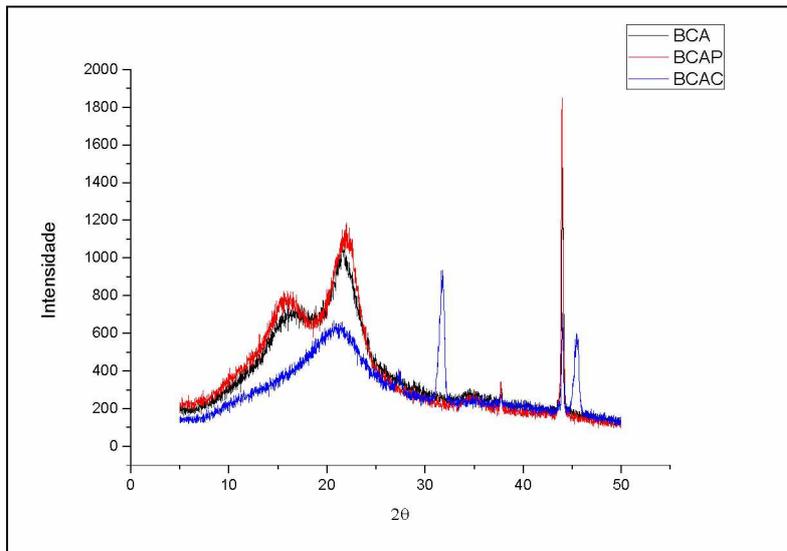


Figura 23: Difratoformas de raios-X das fibras de bagaço de cana de açúcar sobrepostos (puro (BCA), purificado (BCAP) e carboximetilado (BCAC)).

O aumento da cristalinidade da fibra purificada se deve ao processo de purificação da mesma que elimina principalmente graxas e ceras presentes no bagaço. A modificação química das fibras é evidente quando se observa na tabela a grande queda nos valores de CrI para a fibra modificada quimicamente (BCAC) em relação à fibra purificada (BCAP). Estes resultados confirmam a modificação química das fibras superficialmente.

Tabela 2. Valores obtidos para índice de cristalinidade (CrI) das fibras baseado em Segal-WAXS (18°) (SEGAL et al, 1959)

Fibras	BCA	BCAP	BCAC
CrI (%)	15,8	26,4	16,3
I ₀₀₂	786	860	540
I _{am}	662	634	452

Fonte: Autora.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV estão apresentadas na figura 24, para as diferentes fibras de bagaço de cana-de-açúcar (puro, purificado e carboximetilado). Pela análise das imagens é possível observar que os materiais possuem formatos, tamanhos e texturas diferentes, o que

implica em tamanhos de áreas superficiais das partículas também diferentes. Tais mudanças exercem papéis diferenciados na adsorção dos contaminantes do biodiesel.

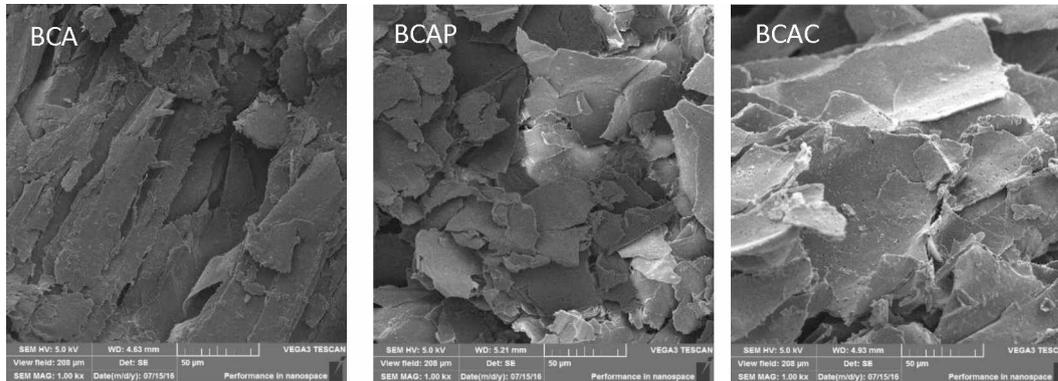


Figura 24: Imagens de MEV das fibras de bagaço antes da purificação (BCA), após purificação (BCAP) e carboximetilada superficialmente (BCAC).

As fibras de bagaço são materiais lignocelulósicos constituídos de fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de poliooses e lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (FENGEL; WEGENER, 1989). A composição química da biomassa lignocelulósica, geralmente contém 32-48% de celulose, seguido de 19-24% de hemicelulose, 23-32% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos. As modificações nas fibras ocasionadas pelo processo de carboximetilação ocorrem preferencialmente em precursores da celulose (celobiose) e da lignina (grupo fenil propano) e as tornam susceptíveis a solubilização em água. Como as modificações só ocorrem na superfície das mesmas, elas não solubilizam, continuando íntegras.

Diâmetro de poro/Tamanho de partícula

A área superficial determinada por fisorção (ASAP) para a fibra carboximetilada (BCAC) apresentou os seguintes resultados: $2,0589 \pm 0,2511 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro de poro de 9.81321 nm. As isotermas de adsorção e dessorção na figura 25 mostram uma histerese de adsorção para esse material neste tipo de medida que envolve a adsorção do N_2 em diferentes pressões aplicadas. Apesar de ser uma área bastante reduzida quando comparado com a área do carvão ativado que possui $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ determinado pelo mesmo método, a adsorção deve

se dar mais pela interação hidrofílica das partículas do adsorvente com os contaminantes com tamanho de poro cerca de dez vezes menor do que o BCAC.

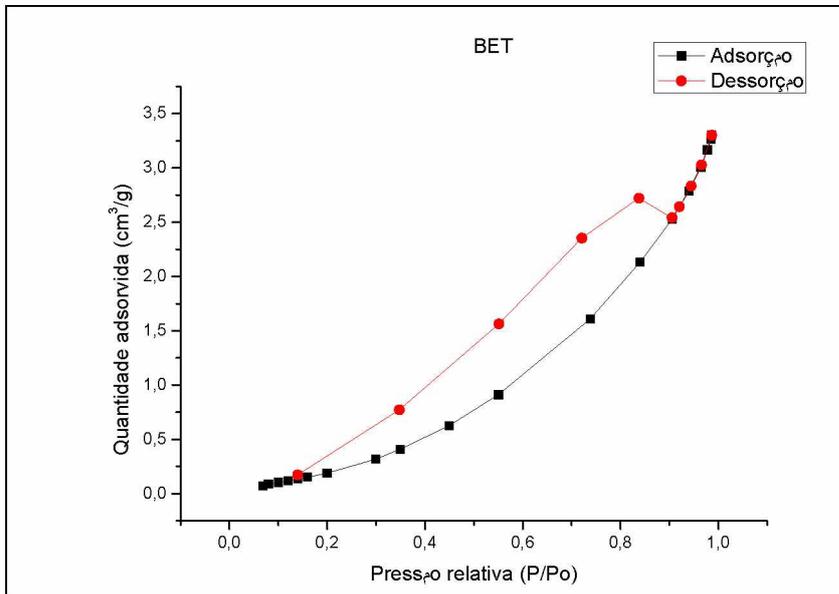


Figura 25: Isotermas de adsorção-dessorção da fibra purificada e carboximetilada (BCAC).

Adsorção no Biodiesel bruto:

5.3 Análise térmica – DSC e DTA

As curvas termogravimétricas DSC dos ensaios de adsorção em biodiesel bruto com diferentes massas do material adsorvente são apresentadas na figura 26.

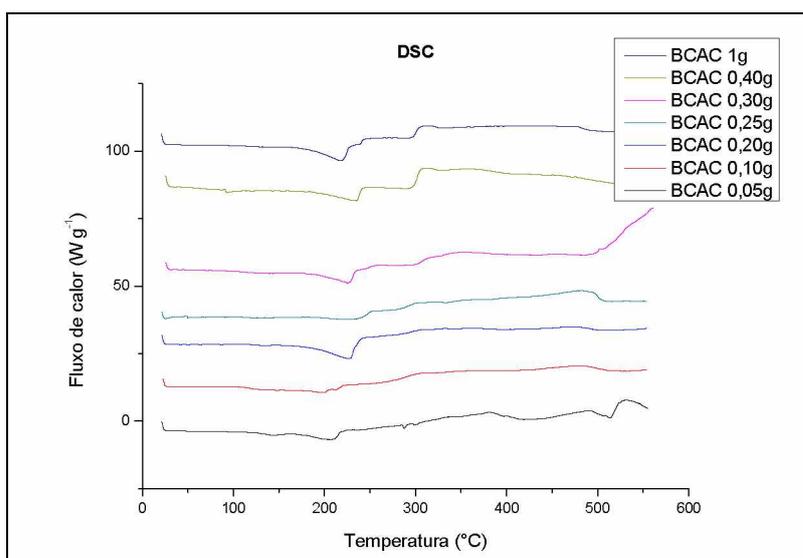


Figura 26: Curvas DSC das massas de bagaço testadas.

Nestas curvas existe uma dificuldade de quantificar os contaminantes, pois, além do glicerol e da água presentes, estão misturados todos os íons e solventes usados na reação de transesterificação. Pode-se observar nestas curvas, um aumento dos sinais das endotermas na região da saída destes contaminantes entre 25 °C e 250 °C proporcionais ao aumento das massas dos materiais usados na adsorção, sendo o último pico o do material BCAC 1g em 220 °C. Os picos endotérmicos são atribuídos à descontaminação do biodiesel, o que sugere que o aumento na massa de material adsorvente contribui na retirada de água do biodiesel.

A figura 27 mostra o resultado dos cálculos da área do sinal de DSC na região de saída dos contaminantes em função da massa de adsorvente (0,10g, 0,30g, 0,40g e 1,0g) adicionado ao biodiesel bruto.

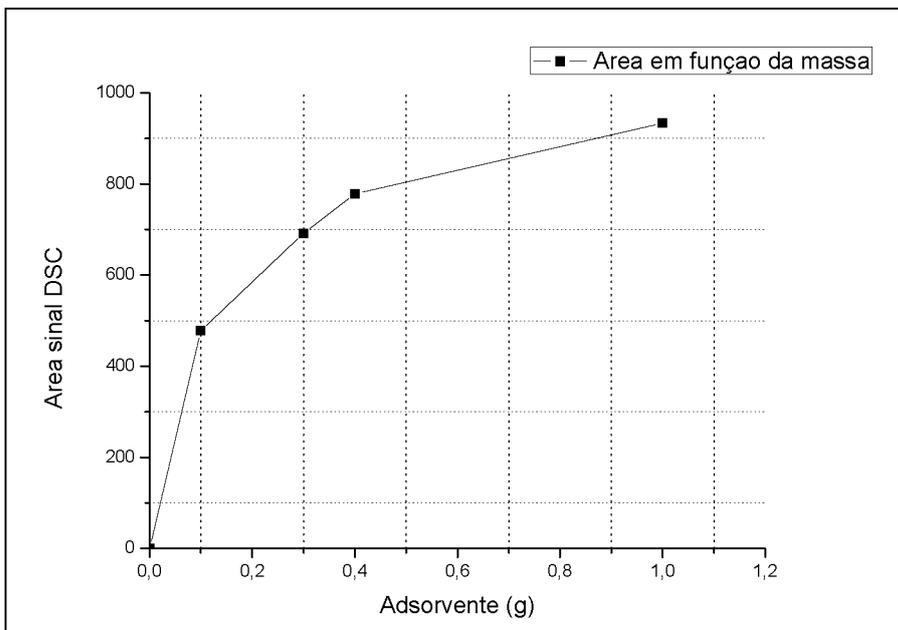


Figura 27: Área do sinal de DSC para contaminantes em função da massa adicionada.

A área da curva de DTA na região dos contaminantes do biodiesel bruto (entre 50 °C e 230 °C) em função da massa de fibras adsorventes é mostrada nas figuras 28 e 29 abaixo. Nestas figuras, pode-se notar que a saturação das fibras ocorre por volta de 0,70g.

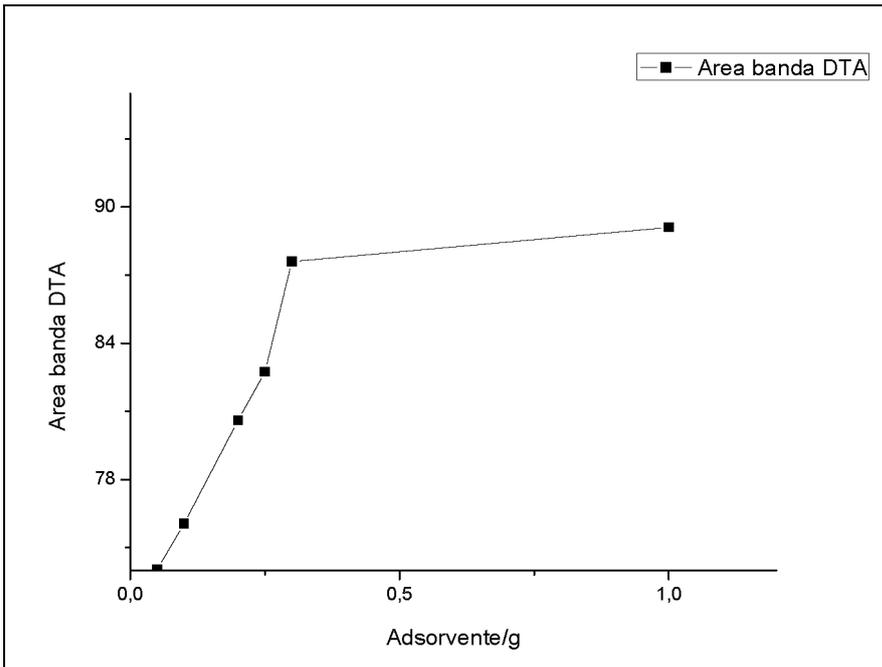


Figura 28: Área da curva DTA.

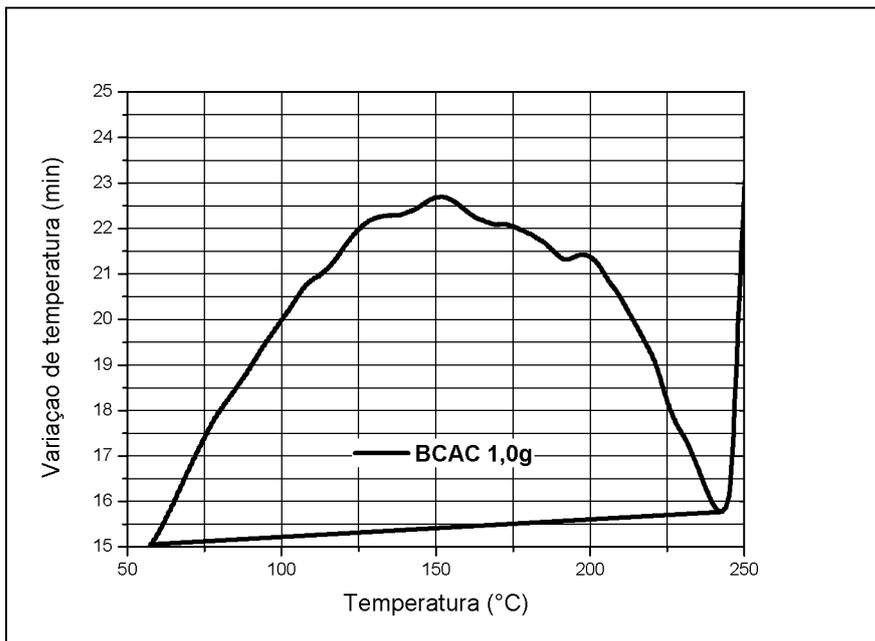


Figura 29: Cálculo da área DTA (exemplo de cálculo com a massa 1,0g).

Resultados similares podem ser observados quando se analisa as mesmas amostras de biodiesel, após o tratamento com as fibras. Resultados de DTA mostram que o biodiesel tem uma significativa redução destes contaminantes (glicerol/água) quando tratado por 24 h com diferentes quantidades de fibras modificadas (BCAC) com 0,05 g, 0,30 g, 0,60 g e 1,00 g. A

figura 30 mostra o gráfico exponencial decrescente da quantidade de contaminantes no biodiesel em função da quantidade em massa de fibras. Nota-se que há uma saturação das fibras (resultando em um mínimo de contaminantes no biodiesel) quando a quantidade de fibras adsorventes se aproximam de 1,00 g. Verifica-se também que esta saturação se dá para valores muito próximos daqueles do biodiesel totalmente seco (Regulamento Técnico nº 3/2014). Estes resultados foram quantificados a partir dos dados das bandas na região de 50 °C e 230 °C das medidas de DTA da figura 31.

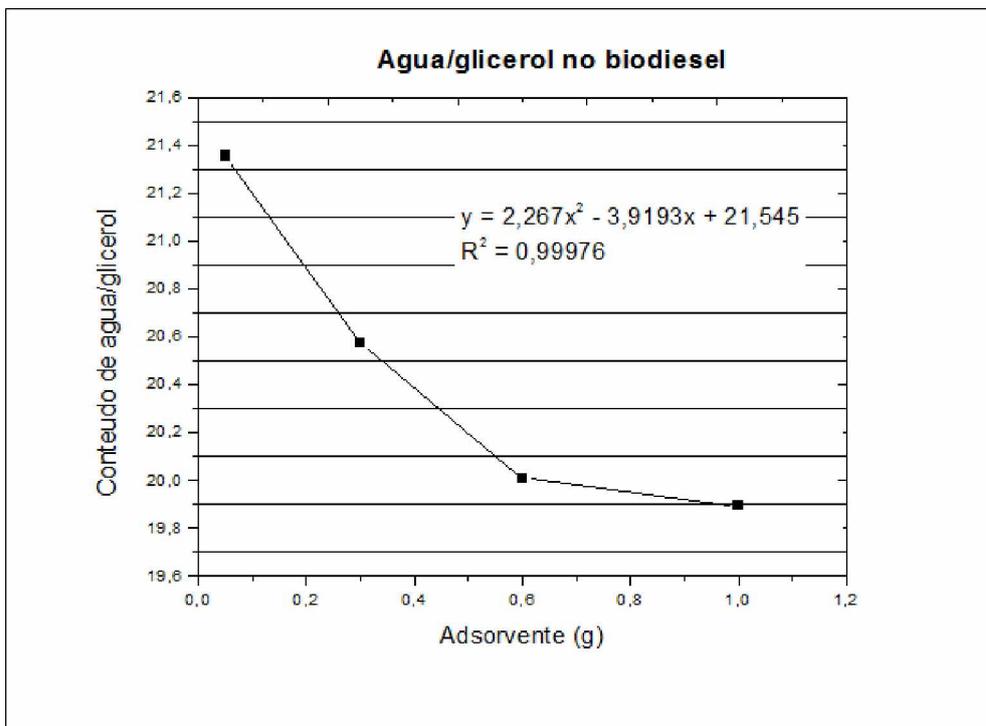


Figura 30: Quantidade de contaminantes no biodiesel em função da quantidade em massa de fibras.

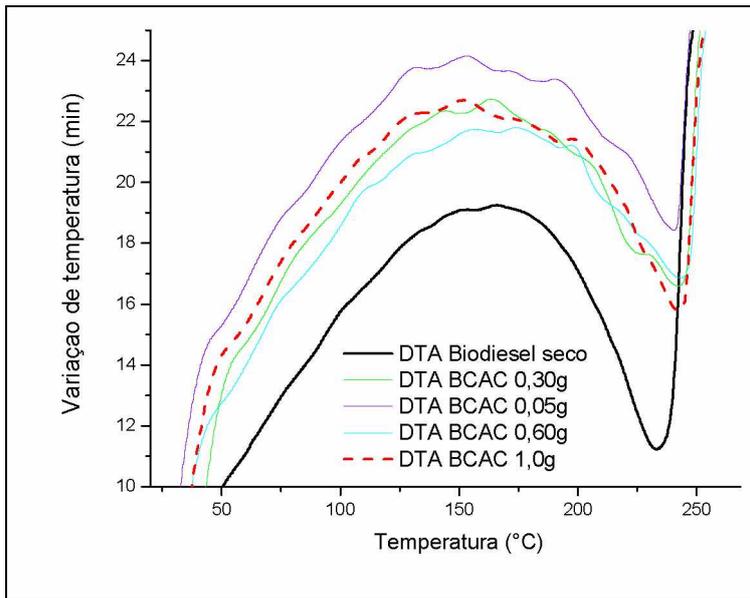


Figura 31: Bandas de DTA na região de 50 °C e 230 °C utilizadas no cálculo dos contaminantes (água/glicerol).

Adsorção no Biodiesel lavado:

A figura 32 mostra a análise de DSC para o biodiesel após lavagem com água.

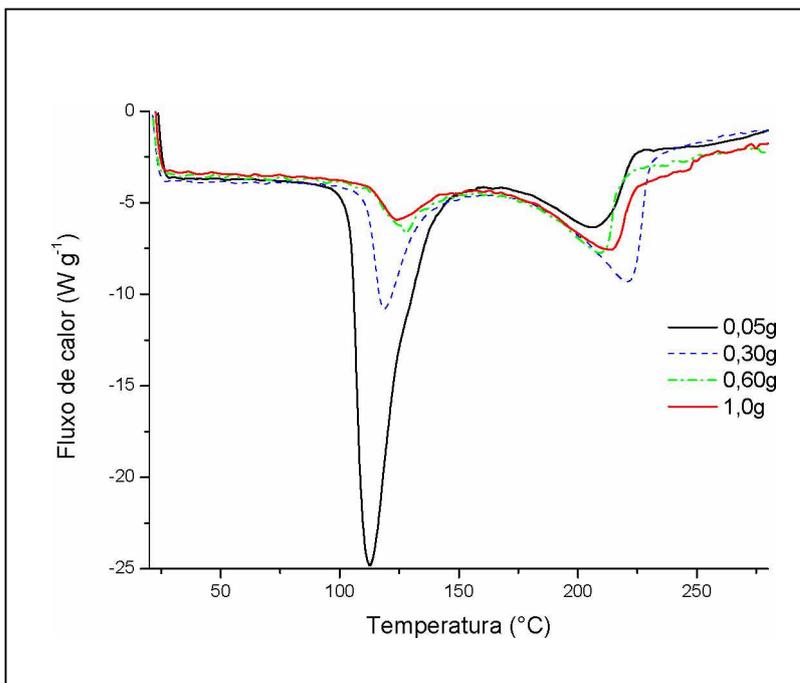


Figura 32: DSC do biodiesel lavado após adsorção de diferentes massas de fibras de bagaço (BCAC).

Na figura 32, pode-se observar que a saída da água das fibras, em torno 100 °C é mais evidente que nas fibras que adsorveram os contaminantes no biodiesel bruto. A lavagem faz com que a quantidade de glicerol diminua drasticamente, como pode ser visto na banda de saída deste componente por volta de 220 °C.

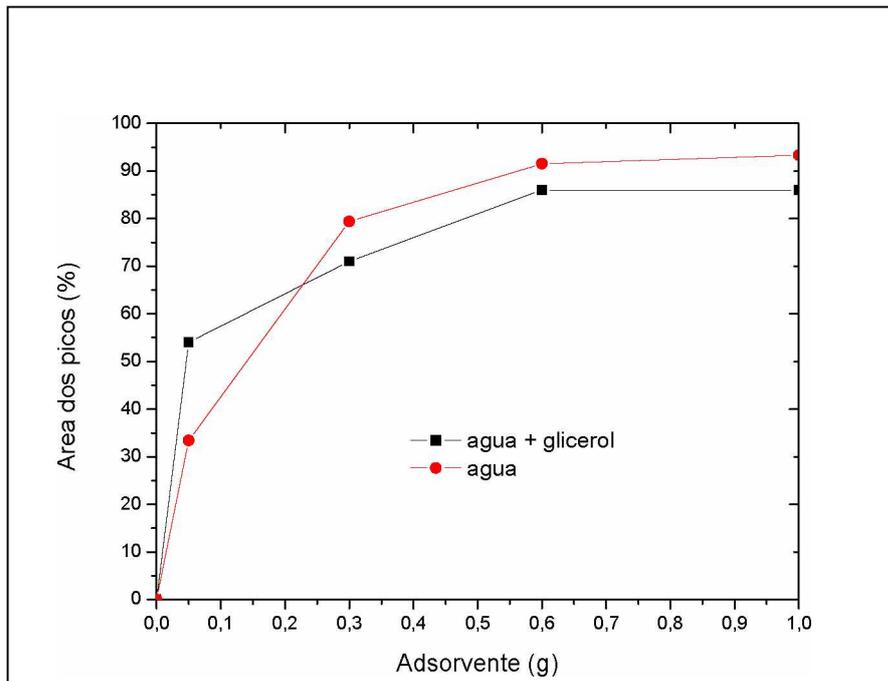


Figura 33: Áreas dos picos referentes à água em torno de 110 °C e água mais glicerol em torno de 220 °C.

A figura 32 mostra as análises de DSC na região da saída dos contaminantes presentes no biodiesel após as lavagens com água destilada. A lavagem com água é feita para retirada de contaminantes presentes em biodiesel produzidos pela reação de transesterificação. Tais contaminantes (que estão presentes no biodiesel bruto) são além da água e do glicerol, os íons do catalisador (K^+ e OH^-), e os álcoois de cadeia curta (metanol). Estes contaminantes provocam a deterioração dos motores dos veículos, após a queima do combustível (Regulamento Técnico nº 3/2014). Como se pode ver nos resultados de DSC, resta alguma água e glicerol recalcitrante no biodiesel. O glicerol por ser um tri-álcool de cadeia curta e, por isso, bastante solúvel em água. Desta forma os dois componentes estão bastante associados e devem sair de forma associada no processo de adsorção nas fibras. Isso pode ser

visto nas variações de temperatura que ocorrem nas bandas relativas ao glicerol por volta de 220 °C e da água, por volta de 100 °C.

A figura 33 mostra as áreas determinadas nos sinais do DSC da figura 32, para estas duas substâncias em função da massa de adsorvente colocada em contato com o biodiesel por 24 horas. À medida que a massa de adsorvente cresce, a quantidade de contaminante presente no biodiesel decresce. Pode-se ver também que ocorre uma saturação de adsorção quando a massa de adsorvente chega próximo de 0,7 gramas.

Resultado similar a esse foi obtido quando se calcula as áreas relativas à mistura de glicerol e água determinadas pelas análises da banda de DTA. Neste caso o conteúdo de glicerol/água presente no biodiesel é uma medida relativa e não absoluta.

5.4 Glicerina livre

A figura 34 mostra o resultado de análise da quantidade de glicerol livre, obtido por titulação por método da literatura, nas duas amostras de biodiesel, bruto e lavado, comparando este último com os dados de área do sinal do glicerol da figura 33 (GONÇALVES FILHO, MICKE, 2007; LÔBO, FERREIRA, CRUZ, 2009).

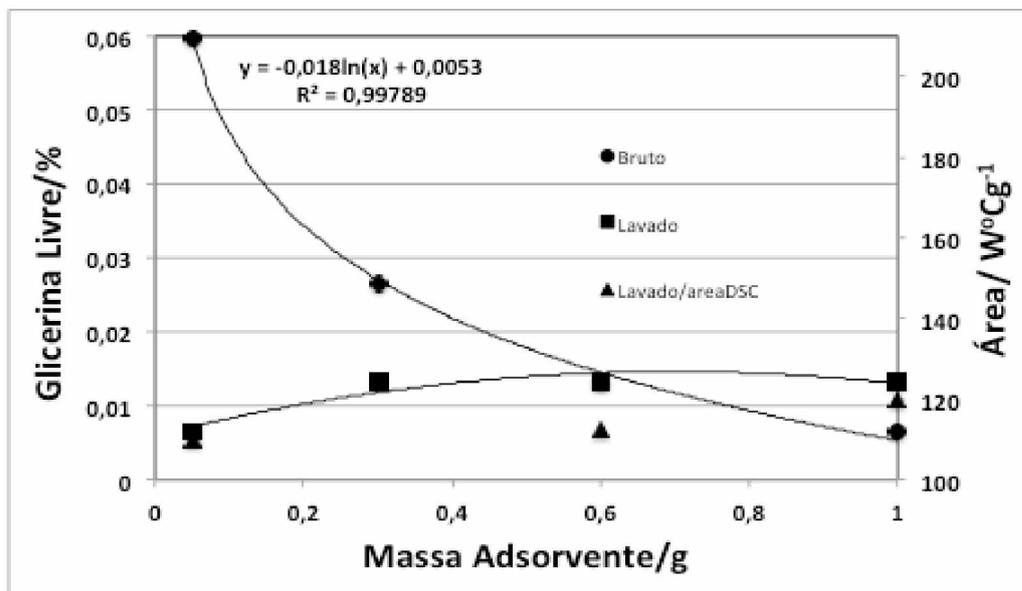


Figura 34. Percentagem de glicerina livre presente no biodiesel (bruto e lavado) determinado por titulação e pela área DSC em torno de 220 °C da figura 33.

Tabela 3. Valores obtidos para glicerina livre pelo método iodométrico com ácido periódico

Amostra	Glicerina livre (%)
Biodiesel bruto	0,11
Biodiesel bruto adsorvido em BCAC 0,05g por 24h	0,0598
Biodiesel bruto adsorvido em BCAC 0,30g por 24h	0,0266
Biodiesel bruto adsorvido em BCAC 0,60g por 24h	0,0133
Biodiesel bruto adsorvido em BCAC 1,00g por 24h	0,0066
Biodiesel lavado	0,013
Biodiesel lavado adsorvido em BCAC 0,05g por 24h	0,0066
Biodiesel lavado adsorvido em BCAC 0,30g por 24h	0,0133
Biodiesel lavado adsorvido em BCAC 0,60g por 24h	0,0133
Biodiesel lavado adsorvido em BCAC 1,00g por 24h	0,0133

Fonte: Autora.

A análise dos resultados de glicerina livre mostra em valores numéricos a capacidade do material adsorvente (BCAC) na remoção de glicerol. O aumento da massa da fibra de bagaço de cana-de-açúcar modificada reduz de forma diretamente proporcional o contaminante presente no biodiesel bruto até um valor quase nulo. De forma semelhante ocorre redução na porcentagem de glicerol no biodiesel lavado, porém, neste, o excesso de água parece alterar levemente esses valores.

6 CONCLUSÃO

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar purificadas e modificadas superficialmente (carboximetilação) obtiveram resultados positivos na adsorção de contaminantes do biodiesel: água e glicerol, tanto no biodiesel bruto quanto no biodiesel lavado. A análise térmica mostra a possibilidade de quantificar não somente a água como contaminante do biodiesel, mas também o glicerol. Cerca de 98% desses contaminantes foram removidos. Os testes realizados com diferentes massas do material adsorvente mostraram que a saturação das fibras ocorre por volta de 0,7 gramas, sendo a adição de mais material pouco eficiente. O tempo escolhido para o contato entre o adsorvente e o adsorbato (fibras de bagaço e biodiesel de óleo de soja) foi de

24 h e pode ser um fator relevante a se considerar em pesquisas futuras, pois, um tempo menor pode aumentar a eficiência do processo e conseqüentemente diminuir custos.

7 REFERÊNCIAS

ADEODATO, Sérgio. **É possível viver sem petróleo?** Revista Horizonte Geográfico. [online]. Edição 115. Editora Horizonte, 2008. Disponível em: <http://horizontegeografico.com.br/exibirMateria/220>. Acesso em: 20 out. 2016.

ALCARDE, A. R. **Processamento da cana-de-açúcar**. Brasília: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, 2007.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **O que são biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=470>. Acesso em: 18 out. 2016.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>. Acesso em: 20 out. 2016.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/Boletim_Biodiesel_JANEIRO_2017.pdf. Acesso em: 10 fev. 2017.

APROBIO – ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL NO BRASIL. **ANP vai a Curitiba para ver ônibus movidos 100% a biodiesel**. Publicada em 08/10/2015. Disponível em: <http://aprobio.com.br/2015/10/08/anp-vai-a-curitiba-para-ver-onibus-movidos-100-a-biodiesel/>. Acesso em: 27 fev. 2017.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. **High quality biodiesel and its diesel engine application: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010) p. 1999–2008. 2010.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. **Refining technologies for the purification of crude biodiesel.** Applied energy, v. 88, n. 12, p. 4239-4251, 2011.

ATADASHI, I. M. **Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies.** Alexandria Engineering Journal. n. 54, p. 1265–1272, 2015.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. **Crude biodiesel refining using membrane ultra-filtration process: An environmentally benign process.** Egyptian Journal of Petroleum. n. 24, p. 383–396, 2015.

BACCHI, O. O. S. Botânica da cana-de-açúcar. In: Orlando Filho, J. **Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil.** Piracicaba: IAA/PLANALSUCAR, 1983. p.25-37.

BERGAMIN, F. **Ottimizzazione della produzione di biodiesel di seconda generazione a partire da olio di jatropha.** 2013. 77 f. Tesi (Laurea Magistrale) - Università degli Studi di Padova, Padova, 2013.

BORGES, K. A. **Efeito das variáveis operacionais na transesterificação metílica e etílica do óleo de soja.** Uberlândia/MG, 78 f, 2011. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. 2011.

BRAGA, R. M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação em bio-óleo.** Natal, 2012. Dissertação (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2012.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016.** Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.

CARVALHO, W. S. et al. **Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres.** *Biomass and bioenergy*, v. 35, p. 3913-3919. Out 2011.

CASTAINGS, F.; SAMAHÁ, F. **Fiat 147, um pequeno que foi grande em significado.** Best cars. Publicado em 08 de julho de 2016. Disponível em: <http://bestcars.uol.com.br/bc/informe-se/passado/historia-fiat-147-spazio-oggi-panorama-fiorino/>. Acesso em: 20 fev. 2017.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca.** 2012. 46 f. Trabalho (Graduação) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

CERRUTTI, B. C. **Biomacromoléculas carboximetiladas: atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina.** 2010. 139 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CÉSARE, M. F. C.; CASTILLO, L.; BETETA, V. A.; CALLE, J. L. M.; LÉON, J. J. C. **Evaluación de la purificación de biodiésel en la etapa final de producción.** *Rev Soc Quím Perú*, v.76, n.1, 2010.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial da gasolina no mundo – fase 1.** Campinas: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento (Nipe/Unicamp), Centro de Gestão de Estudos Estratégicos, 2009.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar.** 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**. V.3 - SAFRA 2016/17 - N. 2 - Segundo levantamento/Agosto 2016. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_17_10_07_35_boletim_cana_p_ortugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf. Acesso em: 21 fev. 2017.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**. V. 4 - SAFRA 2016/17- N. 5 - Quinto levantamento/Fevereiro 2017. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_02_16_11_51_51_boletim_graos_fevereiro_2017.pdf. Acesso em: 27 fev. 2017.

CORTEZ, L. A. B. (Org.). **Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. Editora Blucher, 2016.

COSTA, A. E. **Purificação de biodiesel com o uso de adsorventes alternativos**. 2010. 163 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CURVELO, A. A. S. **Processo de deslignificação organossolve**. São Carlos, 1992. Dissertação (Tese de Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos. 1992.

DANTAS, M. B. **Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. 2010. 118 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Segurança e Qualidade para a Cultura da Soja**. Série Qualidade e Segurança dos Alimentos. Brasília, DF. 2005.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Londrina: Embrapa Soja, 2013. 265p.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja.** Porto Alegre/RS, 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FAPESP – FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Brasil líder mundial em conhecimento e tecnologia de cana e etanol - A contribuição da FAPESP.** São Paulo, 2007. 75 p.

FARINAS, C. S. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação.** Embrapa Instrumentação. 1ª ed. São Carlos, SP. 2011. 13p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FILOSO, S. et al. **Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 52, p. 1847-1856, 2015.

FMI – FUNDO MONETÁRIO INTERNACIONAL. **The 13 largest economies in the world in 2016.** Disponível em: http://www.imf.org/external/datamapper/NGDP_RPCH@WEO/OEMDC/ADVEC/WEOWORLD. Acesso em: 22 fev. 2017.

FONTARAS, G. et al. **Effects of low concentration biodiesel blend application on modern passenger cars. Part 1: Feedstock impact on regulated pollutants, fuel consumption and particle emissions.** Environmental Pollution, v. 158, n. 5, p. 1451–1460, 2010.

GONÇALVES FILHO, L. C.; MICKE, G. A. **Development and validation of a fast method for determination of free glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis.** Journal of Chromatography A., v.1154, p.477-480, 2007.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils.** In: SHAHIDI, Fereidoon. Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.1. Cap. 6, p. 213-268.

HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids**, *Fuel Process. Technol.* 91 (1) (2010) 116–120.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Área territorial brasileira**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/cartografia/default_territ_area.shtm. Acesso em: 05 jan. 2017.

KNOTHE, G.; SHARP, C. A.; RYAN, T. W. **Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine**. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 1, p. 403-408, 2006. ISSN 0887-0624.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability**. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007. ISSN 0378-3820.

LEAL, C. L. D. **Aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar em misturas asfálticas**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense. 219 f. Niterói, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Quim. Nova*, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Vol. 1, Vol. 2. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada**. (Dissertação de mestrado) Instituto de Química de São Carlos, 101p. 2000.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

MANUALE, L.; GRECO, E.; TORRES, G.; YORI, J. C. **Refino de biodiesel mediante el uso de materiales adsorbentes**. In: CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA, 29, 2012. Disponível em: <http://aqa.org.ar/images/anales/pdf99/cd/Qca.%20Industrial/71.pdf> . Acesso em: 15 jan. 2017.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Cultura da soja**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>. Acesso em: 21 out. 2016.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. São Carlos, 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2009.

MARX, K.; ENGELS, F. **Manifesto do Partido Comunista**. 10a. Ed., São Paulo: Global, 2006 [1848].

MBA, O. I.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. **Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review**. Food Bioscience, v. 10, n. 0, p. 26-41, 2015. ISSN 2212-4292.

MILANEZ, A. Y.; FAVERET FILHO, P. S. C.; ROSA, S. E. S. **Perspectivas para o etanol brasileiro**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 27, p. 21-38, mar. 2008.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2016**.

Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em:

https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf. Acesso em: 20 fev. 2017.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal dos Biocombustíveis**. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Departamento de Biocombustíveis. Edição n° 106. Dezembro de 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DBio+n%C2%BA+106+deze mbro+de+2016.pdf/d0fd7bc5-b800-443e-a0f6-2959e7dd8a8e>. Acesso em: 27 fev. 2017.

MISSÃO, M. R. **Soja: origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado.** Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais, v. 3, n.1 - p.7-15, jan./jun. 2006.

MORETTO, E. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1998. ISBN 858551941X.

MUSA, I. A. **The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process.** Egyptian Journal of Petroleum. Production and hosting by Elsevier B.V. n. 25, p. 21–31, 2016.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. **Biodiesel – Abastecimento Sustentabilidade.** Disponível em: <http://biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-fact-sheets>. Acesso em: 18 out. 2016.

NYKO, D. et al. **A evolução das tecnologias agrícolas do setor sucroenergético: estagnação passageira ou crise estrutural?** *BNDES Setorial*, Bioenergia, n. 37, p. 407, 2013. Disponível em:

https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1503/1/A%20mar37_10_A%20evolu%C3%A7%C3%A3o%20das%20tecnologias%20agr%C3%ADcolas%20do%20setor_P.pdf.

Acesso em: 24 fev. 2017.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

PEREIRA, N. R.; RUGGIERO, R. **Otimização da produção de biodiesel etílico *in situ* a partir das amêndoas do *Dipeterix alata vog (baru)* utilizando Metodologia de Superfície de Resposta.** Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. 2015.

PLANELLES, M. **Acordo de Paris: os pontos-chave do pacto sobre a mudança climática.** El País, Madri, Mudança climática. 04 nov. 2016. Disponível em: http://brasil.elpais.com/brasil/2016/11/02/internacional/1478101060_412467.html?rel=mas.

Acesso em: 26 fev. 2017.

PORTAL BRASIL. **País revoluciona o uso e a produção de biocombustível.** Infraestrutura. 2011. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/pais-revoluciona-o-uso-e-a-producao-de-biocombustivel>. Acesso em: 23 out. 2016.

POUSA, G. P.; SANTOS, A. L.; SUAREZ, P. A. **History and policy of biodiesel in Brazil.** Energy Policy, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007. ISSN 0301-4215.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TIMOTHY, J.; TUSKAN, T. G. A.; WYMAN, C. E. **Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery.** Science, v. 344, 2014.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. **A review of Brazilian biodiesel experiences.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.45, p. 513-529, 2015.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C.; CASAGRANDE, D. V. I.; YOSHIRO, B. **Plantio de cana-de-açúcar: estado da arte.** Piracicaba: T.C.C. Ripoli, 2006, 216 p.

ROGALINSKI, T.; INGRAM, T.; BRUNNER, G.J. **Supercrit.** Fluids. V.47, p. 54, 2008.

SALLET, C. L. **Os biocombustíveis no Brasil e a relação entre os mercados agrícolas e de energia.** Dissertação apresentada à Faculdade de Administração, Contabilidade e Economia, Programa de Pós-Graduação em Economia do Desenvolvimento, da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

SANCHES, A. C.; MICHELLON, E.; ROESSING, A. C. **Os limites de expansão da soja.** Informe GEPEC, América do Sul, Vol. 9. Nº 1. 2005.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer.** *Textile Res J* 29: 786-794. 1959.

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

SILVA, G. M.; QUADRI, M. B.; COSTA, A. E.; DIAS, R. **Avaliação da remoção do glicerol livre do biodiesel por adsorção.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009. Uberlândia/MG.

SILVA, H. K. T. A. **Estudo da influência do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante para o biodiesel de girassol e soja.** Natal/RN, 180 f, 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. 2011.

SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. **Noções da cultura da cana-de-açúcar.** Caderno elaborado em parceria entre o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/IFG - Inhumas e a Universidade Federal de Santa Maria para o Sistema Escola Técnica Aberta do Brasil – e-Tec Brasil. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 105 p.: il.; 21, 2012.

SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas.** Uberlândia: UFU, 2014. 107 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SINDIPEÇAS – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE COMPONENTES PARA VEÍCULOS AUTOMOTORES. Relatório da frota circulante 2017. Disponível em: http://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2017/R_Frota_Circulante_2017.pdf.

Acesso em: 22 mai. 2017.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; POVRENOVIC, D. S.; VELJKOVIC, V. B. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 32, p. 1-15, 2014.

TAKASE, M. et al. **An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 43, n. 0, p. 495-520, 2015. ISSN 1364-0321.

UCHOA, A. F. J. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. Fortaleza: UFC, 2017. 94 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

USDA - UNITED STATE DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Disponível em: <https://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>. Acesso em: 12 jan. 2017.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono-e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VAZ JR, S. (org). **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 176 p.

YUSUF, N. N. A. N. KAMARUDIN, S. K. YAAKUB, Z. **Energy Convers. Manage.** 52 (2011) 2741–2751.