

UTILIZAÇÃO DE ARGILAS PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Andréia Juliana Almeida de Paula, Marlus Krügel, João Paulo Miranda, Luciano Fernando dos Santos Rossi e Pedro Ramos da Costa Neto*

Departamentos de Química, Biologia e Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Sete de Setembro, 3165, 88230-901 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 8/3/10; aceito em 9/8/10; publicado na web em 17/11/10

USE OF CLAYS FOR PURIFICATION OF BIODIESEL. This work describes the results of the purification of methyl biodiesel, obtained by oxidized soybean oil, using different methods. After the ester separation from the glycerin by decanting, the ester was purified each time with distillation, washing with water and adsorption with bauxite, bentonite and attapulgit. The removal of total contamination, unsaponifiable material, concentrations of free glycerin and soap were analyzed in the purified ester phase. The best result of purification was observed with the use of bentonite and bauxite, in the removal of soap and free glycerin respectively.

Keywords: biodiesel; clays; purification.

INTRODUÇÃO

A redução da viscosidade de óleos vegetais para uso como biocombustível em motores de combustão interna pode ser realizada através de diferentes alternativas, tais como diluição, microemulsão com alcoóis, decomposição térmica, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre estas alternativas a transesterificação é a melhor escolha, os mono ésteres de ácidos graxos, conhecidos como biodiesel, apresentam características físicas semelhantes às do óleo diesel e podem ser utilizados em motores do ciclo diesel sem nenhuma modificação.¹

A cadeia produtiva do biodiesel pode ser vista de modo integrado compreendendo matérias-primas e insumos, transformação, processo de produção e purificação, controle de qualidade, transporte, armazenamento e estocagem, coprodutos, uso e emissões.² No que diz respeito às matérias-primas para a produção de biodiesel de primeira geração, uma ideia inicial foi utilizar resíduos domésticos e agroindustriais de baixo valor agregado. As primeiras rotas alternativas foram usando óleos residuais de frituras, procedentes de residências, restaurantes ou indústrias de processamentos de óleos e gorduras.³ As diversas matérias-primas para a produção de biodiesel, como óleos vegetais *in natura*, degomado, óleos residuais e gorduras de abatedouros, não devem comprometer a qualidade final do produto, ou seja, as características de pureza dos ésteres devem atender às especificações dos órgãos reguladores. O biodiesel deve estar isento de impurezas que possam se acumular nos bicos injetores, provocar danos à câmara de combustão ou a outras partes dos motores. Segundo os fabricantes do sistema de injeção a diesel, o uso de biodiesel de qualidade inferior em motores pode provocar danos em bombas e em todo o sistema que entra em contato com o combustível, por exemplo, quantidades excessivas de glicerina, sabão, água, mono, di e triglicerídeos geram falhas no funcionamento de motores, por favorecer a formação de incrustações, depósitos de sabão e corrosividade.⁴⁻⁶ Geralmente, as impurezas constituem-se da presença de materiais insaponificáveis existentes na própria matéria-prima (tocoferóis, esteróis, hidrocarbonetos, alcoóis e produtos de degradação),⁷ resíduos de catalisadores, além de contaminantes como glicerina, mono, di e triglicerídeos, água emulsificada ou álcool excedente da reação. Em se tratando de óleos

residuais de frituras de alimentos, como matéria-prima para biodiesel, existe a presença de compostos polares, dímeros, ácidos graxos livres, mono e di-glicerídeos, oriundos da termoxidação. Algumas impurezas podem ser removidas por adsorção em alumina ativada; outras, provenientes do próprio alimento submetido aos processos de fritura, também estão presentes nos óleos oxidados e podem fazer parte da composição do biodiesel.⁸

Ao considerar as diversas impurezas no biodiesel, oriundas da matéria-prima ou do processo de transesterificação, fica evidente que, para se obter um biocombustível com qualidade competitiva, algumas características técnicas são imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e, os ésteres devem ser de alta pureza, contendo apenas traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool. Caso contrário, esses contaminantes podem alterar as propriedades físicas e químicas do biodiesel, tornando-o impróprio para a utilização em motores do ciclo diesel.⁹

A purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água apresenta muitas desvantagens, entretanto, é o método mais utilizado pelas indústrias, devido à carência de alternativas viáveis. No processo são utilizadas grandes quantidades de água, havendo possibilidade de formação de emulsões estáveis.⁸ A geração de efluentes e seu tratamento oneram o produto final e comprometem a viabilidade econômica, pois, apesar da baixa toxicidade, o efluente não pode ser descartado sem tratamento. Na purificação ocorre remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores e outras, mas ao final, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada, caso contrário pode acarretar sérias complicações. A água, além de promover a hidrólise dos ésteres resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição e sedimentos.⁶ A destilação como método de purificação de biodiesel é um processo que, além do significativo custo operacional, expõe os ésteres a temperaturas elevadas, que favorecem as reações de termoxidação e a decomposição se torna inerente, mesmo a vácuo.

Uma alternativa para amenizar esses problemas é realizar a purificação por adsorção (lavagem a seco), utilizando bauxita e argilas aluminosas e lateritos,¹⁰ ou resina de troca iônica que, segundo Berrios e colaboradores,¹⁰ torna a operação de purificação mais rápida. A bauxita e as argilas industriais são utilizadas em grande escala em pro-

*e-mail: pedroneto@utfpr.edu.br

cessos químicos, onde se destacam a bentonita, terra fuller, atapulgita, entre outras.^{10,11} Com a utilização da purificação seca há eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes gerados, minimizando o passivo ambiental¹⁰ e, ainda, com a possibilidade de reutilização do material, após reativação.

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a Antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, como adsorção em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes. São também utilizadas na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos e como suportes para catalisadores. As argilas bentoníticas quando ativadas são amplamente utilizadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais, sendo suas funções desodorizar, desidratar, neutralizar e/ou descolorir.¹² A purificação de ésteres metílicos de óleo de girassol usado em frituras foi estudada por Predojevic,⁴ para a avaliação de rendimentos. Esse autor usou coluna de sílica gel, lavagens dos ésteres com ácido fosfórico a 5% e água destilada a quente.

O termo bentonita é muito usado para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita ou por materiais com alto teor de esmectitas. As aplicações industriais das argilas bentoníticas são divididas em dois tipos; as que não incham em presença de água têm o cálcio como cátion interlamelar. Ao contrário, as que incham têm o sódio como cátion interlamelar predominante.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da purificação de biodiesel metílico de óleo de soja descartado de processos de frituras, utilizando as técnicas de lavagem com água destilada, destilação e adsorção em bauxita, bentonita e atapulgita. Na comparação dos métodos de purificação, verificou-se a remoção de material insaponificável, contaminação total, glicerina livre e sabão.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção e caracterização dos ésteres

Na caracterização do óleo de fritura e dos ésteres depois da reação de transesterificação foram empregadas metodologias recomendadas para análises de óleos, gorduras e biodiesel,^{13,14} (índice de refração à 25 °C; número de acidez; teor de água, determinada pelo método de titulação Karl Fisher; densidade relativa, determinada pelo o método do picnômetro à 20 °C e viscosidade cinemática, determinada à 40 °C).

A reação de transesterificação foi realizada através de métodos adaptados da literatura específica;^{9,11,15} utilizou-se um reator de 3 L, dotado de agitador mecânico, aquecimento elétrico e condensador de refluxo. O álcool metílico e o óleo foram usados na razão molar de 6:1 e 1% de KOH em relação à massa de óleo, previamente dissolvido no metanol. O sistema permaneceu em temperatura de 50 °C durante 1,5 h; na sequência, o excesso de álcool foi destilado e a glicerina foi separada por decantação. A monitoração da reação foi realizada por cromatografia de camada delgada, usando como fase móvel n-hexano, acetato de etila e ácido acético (94,5:5:0,5). As manchas foram reveladas com vapor de iodo.

A porcentagem de conversão do óleo em ésteres metílicos foi determinada por RMN ¹H (200 MHz) usando CDCl₃, segundo metodologia descrita por Gelbard *et al.*¹⁶ Para a quantificação dos ésteres, o método consistiu em relacionar diretamente as áreas (a¹ e a²) dos sinais selecionados em 2,3 e 3,7 ppm (hidrogênios metilênicos α-carboxílicos no óleo e metóxios nos ésteres, respectivamente). Conforme a equação [Y%=100(2a¹/3a²)], Y, é a porcentagem de conversão em ésteres metílicos, a¹ é a área dos hidrogênios metilênicos

α-carboxílico no óleo (2,3 ppm) e a² é a área dos hidrogênios metóxi dos ésteres (3,7 ppm).

Métodos de purificação e análises dos ésteres

Na purificação dos ésteres metílicos do óleo de fritura, após a separação da glicerina por decantação, foram utilizados diferentes procedimentos e avaliado separadamente um conjunto de impurezas removidas através de cada método. Foram também incluídos os teores de água e acidez, como parâmetros para avaliação da eficiência dos procedimentos de purificação, conforme descritos a seguir:

- matéria insaponificável - consiste em substâncias quantificadas nos ésteres não solúveis em solventes orgânicos, após saponificação alcalina da amostra. As análises foram efetuadas por gravimetria, adaptada do método 933.08 da AOAC¹⁴ e de outras literaturas;^{7,17}
- contaminação total - corresponde à massa dos resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel.^{6,7} As determinações foram realizadas segundo método analítico EN 12662 recomendado pela ANP;¹⁸
- glicerina livre - foi determinada segundo o método Ca 14-56 AOCS;¹⁴
- sabões - representam a quantidade de oleato de sódio, produzido durante a neutralização dos ácidos graxos livres. As determinações foram realizadas segundo o método Cc 17-95 AOCS.¹⁴

Os métodos de purificações dos ésteres consistiram em: purificação úmida; fração destilada; purificação a seco usando bauxita, bentonita e atapulgita.

A purificação do biodiesel com água consistiu na realização de seis lavagens consecutivas com água destilada em temperatura de 80 °C, usando volume equivalente a um terço em relação ao de ésteres. A separação da fase aquosa foi realizada por decantação, seguida de centrifugação e, finalmente, secagem dos ésteres com sulfato de sódio anidro. Na purificação por destilação, os ésteres foram submetidos a aquecimento, à pressão atmosférica, em sistema dotado de coluna de destilação isolada com fita de amianto e coletou-se a fração efluente entre 290-300 °C. Na sequência, foi destilada outra quantidade de ésteres a vácuo (650 mmHg) e coletada a fração entre 260-300 °C. As duas frações foram misturadas e usadas na avaliação. Ressalta-se que a destilação atmosférica provoca certa degradação dos ésteres, com a formação de produtos de odor forte e irritante, que se torna mais intenso à medida que aumenta a temperatura; no entanto, o destilado permanece límpido e de cor clara. Na destilação à pressão reduzida também ocorre degradação, porém em menor proporção. Nos dois casos, o sistema de isolamento e a quebra da tensão superficial são fundamentais na realização da operação.

Na purificação do biodiesel a seco, foram utilizadas bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura*, em proporção de 3% m/v, com tempo de contato de 1 h, sob agitação, em temperatura ambiente. As características físicas e químicas das argilas e da bauxita, fornecidas pelos distribuidores (comerciais) são mostradas na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados segundo as etapas de obtenção, caracterização e purificação dos ésteres por lavagem úmida, a seco e destilação.

Características dos ésteres metílicos

O monitoramento da reação de transesterificação, realizado por cromatografia de camada delgada apresentou valores de R_f entre 0,67-0,70. Estes resultados estão condizentes com os valores citados

Tabela 1. Características físicas e químicas da bauxita, atapulgita e bentonita segundo os fornecedores

Parâmetros	Bauxita	Atapulgita	Bentonita
Granulometria(mesh)	200	200	200
Voláteis 900 °C (%)	7,90	15,25	11,03
pH	7,45	7,24	6,28
Densidade aparente	2,14	1,85	1,85
Umidade (%)	3,00	7,00	6,25
Al ₂ O ₃ (%)	78,00	11,71	17,90
SiO ₂ (%)	8,14	66,21	57,30
Fe ₂ O ₃ (%)	9,30	4,02	7,25
MgO (%)	-	9,70	2,70
TiO ₂ (%)	0,97	0,60	0,01

por Ferrari *et al.*¹⁵ No entanto, esses autores usaram uma fase móvel diferente (éter etílico, éter de petróleo e ácido acético 80:20:1).

O biodiesel, antes de ser submetido aos métodos de purificação, e o óleo que lhe deu origem apresentaram as características físicas e químicas mostradas na Tabela 2. Nos parâmetros avaliados, o óleo de fritura não se mostrou excessivamente alterado (quando comparado ao óleo novo), apresentou valores de acidez e viscosidade, condizentes com seu tempo de reutilização (48 h, segundo o fornecedor), mas já não oferecia qualidade adequada para alimentação humana.¹⁷ De modo geral, o aumento da acidez em óleos usados em processos de fritura reflete o tempo de reutilização do mesmo, cuja decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento, pela presença de luz e pelo contato com metais.¹⁷ O valor de acidez do biodiesel diminuiu significativamente em relação ao óleo, logicamente em função do uso do catalisador alcalino na reação de transesterificação. O teor de água livre encontrado nos ésteres (0,078%) foi superior ao recomendado pela ANP para o B100 (0,05%).¹⁸ A presença de água em biodiesel acima do limite estabelecido, entre outras implicações já mencionadas, pode ser responsável pela diminuição da energia do biocombustível, quer por diluição ou pelo favorecimento de reação de hidrólise dos ésteres e, também, por acelerar a oxidação de determinadas peças do motor que entram em contato direto com o combustível.^{5,6}

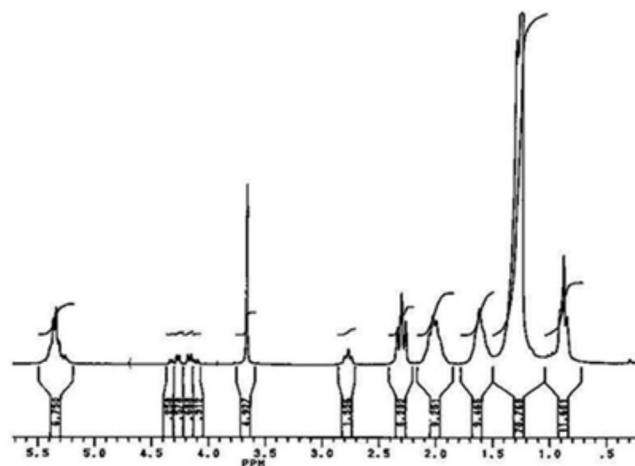
Tabela 2. Características físicas e químicas dos óleos novo e usado em frituras, bem como do biodiesel metílico, antes de ser submetido aos métodos de purificação

Parâmetros	Óleo novo	Óleo usado	Biodiesel
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,07	0,82	0,28
Água (%)	0,04	0,088	0,078
Viscosidade cinemática (40 °C, cSt)	50,32	59,32	5,98
Índice de Refração (25 °C)	1,4700	1,4760	1,4562
Densidade (20 °C, g cm ⁻³)	0,914	0,924	0,882

A quantidade de água em óleos residuais de frituras geralmente é elevada e quando é superior a 1% favorece a saponificação, consumo do catalisador e reduz a eficiência da reação de transesterificação alcalina.¹⁹ O óleo de fritura absorve água do alimento durante o processo e da solução salina que fica sob o óleo (usada na maioria dos equipamentos de pequeno e médio porte de frituras por imersão). Essa solução tem a função de receber resíduos sólidos que se desprendem dos alimentos durante o processamento de fritura. Outros parâmetros analisados no biodiesel bruto, como viscosidade, índice de refração

e densidade estão em conformidade para ésteres metílicos de óleo de soja segundo a literatura,^{18,19} Tabela 2.

A conversão do óleo em ésteres metílicos, determinada por RMN ¹H, mostrou sinais referentes aos hidrogênios do glicerol (duplo, duplo dublete entre 4,05-4,40 ppm). Esses sinais evidenciaram que a reação de transesterificação não foi completa, eles são característicos da presença de mono, di e triacilglicerídeos,²⁰ Figura 1. O aparecimento do singlete em 3,7 ppm mostrou a formação dos mono ésteres (biodiesel),¹⁴ cuja taxa de conversão foi de 83,92%, ficando aquém do padrão recomendado pela União Europeia e pela ANP que deveria ser no mínimo de 96,5%,^{4,18} mas, considerando que o objetivo foi avaliar as metodologias de purificação dos ésteres, a baixa conversão não teve grande importância. Segundo os autores da técnica, Gelbard *et al.*,¹⁴ os resultados da conversão da reação de transesterificação metílica de óleos vegetais determinada por RMN ¹H e por cromatografia apresenta excelente correlação, com diferença em torno de 2%. Ressalta-se que os componentes minoritários, tais como mono e diglicerídeos, não foram quantificados. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear apresenta-se como uma técnica promissora para a avaliação de biodiesel, principalmente devido à praticidade nas determinações.^{16,20}

**Figura 1.** Espectro de RMN ¹H (200 MHz) dos ésteres metílicos, usado para calcular a taxa de conversão a partir das áreas dos sinais em 2,3 e 3,7 ppm (6.202 e 4.927 respectivamente)

Avaliação dos métodos de purificação

Os resultados da purificação do biodiesel metílico utilizando os diferentes procedimentos (lavagem com água, destilação e adsorção) são mostrados a seguir. Em cada procedimento, o biodiesel bruto (removida somente a glicerina) foi tratado de maneira individual, ou seja, não houve utilização em série dos processos de purificação.

As impurezas contidas nos ésteres podem ter sua origem na matéria-prima por se tratar de um óleo residual, com quantidades significativas de produtos de oxidação, além de impurezas oriundas da reação de transesterificação. Após a metanólise, observou-se que os teores de contaminação total e glicerina livre aumentaram significativamente no biodiesel bruto, Figura 2(B). O aumento dessas impurezas é proveniente do processo de transesterificação e se deve aos resíduos de catalisador, sabões formados durante a reação e traços da glicerina emulsificada.

A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Segundo Lôbo *et al.*,⁶ altas concentrações de glicerina provocam problemas de armazenamento, com a separação da mesma nos tanques de estocagem. Outros problemas, como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores em motores e emissões de aldeídos, também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel.

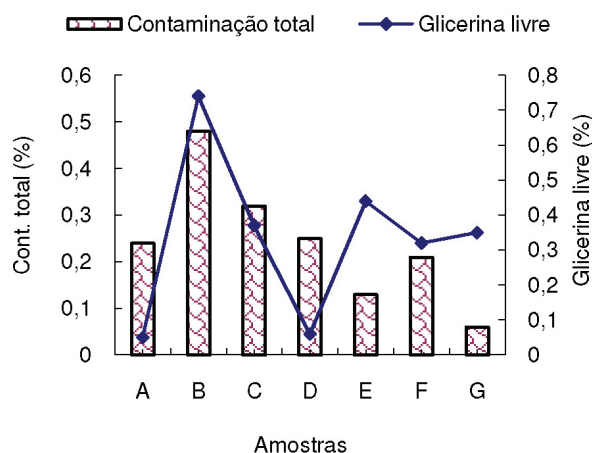


Figura 2. Resultados dos teores de contaminação total e glicerina livre dos ésteres metílicos. (A) Óleo puro; (B) ésteres antes da purificação; (C) ésteres purificados com água; (D, E, F) ésteres purificados com bauxita, bentonita e atapulgita, respectivamente; (G) ésteres destilados

A remoção dos teores de contaminação total e da glicerina livre do biodiesel bruto foi significativa usando todos os métodos de purificação, Figura 2. No entanto, os tratamentos por adsorção com a bentonita e por destilação foram mais eficazes, Figura 2(E e G). Por outro lado, a maior redução de glicerina livre foi obtida pela adsorção em bauxita, Figura 2(D). Embora essa redução tenha sido superior a 89% em relação ao éster bruto, Figura 2(B), o teor de glicerina residual ainda ficou em 0,06%, ou seja, muito superior ao estabelecido para o B100 pela ANP¹⁸ (0,02%). Esse resultado poderia ser alcançado se tivesse aumentado a quantidade de bauxita utilizada ou se fossem alteradas as condições de adsorção (aquecimento e tempo de contato).

A Figura 3 apresenta os resultados dos teores de sabão e material insaponificável do biodiesel metílico. A quantidade de sabão nos ésteres antes da purificação foi superior a 1%, mas diminuiu significativamente após os tratamentos, tendo a maior redução ocorrido com o processo a seco, Figura 3(B). Nas condições dos experimentos, a bentonita removeu 100% do sabão formado, enquanto a bauxita e a atapulgita removeram 97,8 e 98,8%, respectivamente. Deve-se considerar que a bentonita não foi ativada e, conseqüentemente, apresenta valor comercial inferior ao dos materiais ativados como,

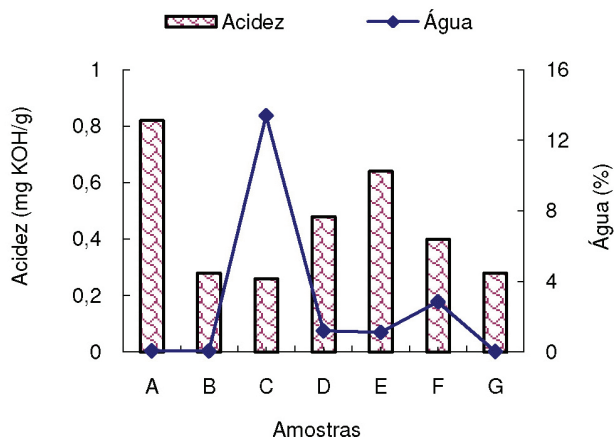


Figura 3. Resultados dos teores de sabão e material insaponificável dos ésteres metílicos. (A) Óleo puro; (B) ésteres antes da purificação; (C) ésteres lavados com água; (D, E, F) ésteres purificados com bauxita, bentonita e atapulgita, respectivamente; (G) ésteres destilados

por exemplo, a atapulgita que foi importada, custa em torno de 1000 dólares a tonelada. A presença de sabão residual pode interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões.⁶

O teor de material insaponificável, de modo geral, foi superior para os ésteres tratados pelos diferentes métodos, com exceção dos ésteres destilados, Figura 3. Os materiais insaponificáveis apresentam ponto de ebulição mais elevado, criam resíduos em motores, resultando no processo de abrasão.²¹ Também são fatores de grande importância nos métodos de purificação de óleos vegetais, entre eles destacam-se os tocoferóis, esteróis e hidrocarbonetos.²² Deve-se ressaltar que o óleo usado na preparação do biodiesel objeto deste trabalho, como foi inicialmente purificado e depois usado em processos de frituras de alimentos e transformado em biodiesel, possivelmente não apresentasse nenhum material insaponificável oriundo do óleo original. Os teores elevados de material insaponificável, encontrados nos ésteres tratados com os adsorventes são oriundos dos métodos de purificação e não da matéria-prima. A passagem de pequenas quantidades de material pulverizado (fino) pode ter ocorrido e influenciado nos resultados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de purificação a seco de biodiesel deixou evidente boas perspectivas de aplicações, pois diminuiria gastos com tratamentos de águas residuárias. Foi verificado que, nas condições experimentais usadas, houve pequenas alterações nos valores de acidez e do teor de água dos ésteres purificados. O valor de acidez verificado no óleo foi relativamente baixo (0,8 mg KOH g⁻¹) e diminuiu significativamente após a reação de transesterificação; no entanto, houve acréscimo principalmente para os ésteres tratados com a bentonita, Figura 4.

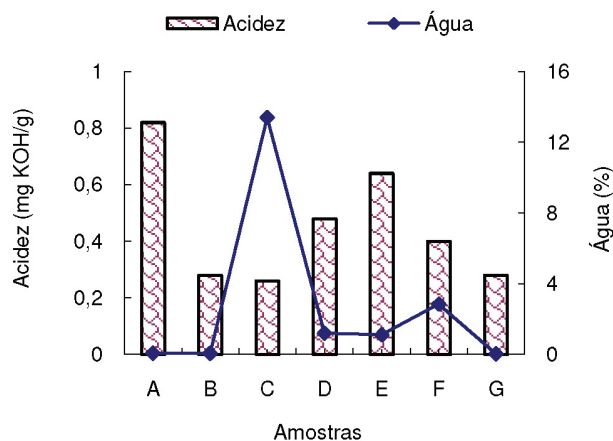


Figura 4. Resultados da determinação do teor de água e valor de acidez nos ésteres metílicos. (A) Óleo puro; (B) ésteres antes da purificação; (C) ésteres lavados com água; (D, E, F) ésteres purificados com bauxita, bentonita e atapulgita, respectivamente; (G) ésteres destilados

Quanto ao teor de água, observou-se que no tratamento de lavagem do biodiesel com água quente houve aumento de água emulsificada de 0,08 para 13,4%, Figura 4(C). Mesmo depois da separação e da secagem com Na₂SO₄ anidro, a quantidade de água ainda ultrapassou 1%, ficando muito superior ao valor especificado pela ANP¹⁸ para o B100 (0,05%). Segundo Predojevic,⁴ o uso de sulfato de sódio anidro para a remoção de água de biodiesel é uma técnica que se aplica em escala de laboratório, mas não é eficiente quando a concentração é superior a 0,1%. Por outro lado, a utilização das argilas na purificação dos ésteres também contribuiu com o aumento de traços de água no

biodiesel. De modo geral, o tratamento com atapulgita apresentou o acréscimo mais significativo de água. Essa elevação variou de 0,08% no biodiesel bruto para 2,85% no biodiesel tratado, Figura 4(F), mesmo essa argila tendo sido submetida à secagem a 150 °C durante 3 h antes da sua utilização. Esse aumento possivelmente se deve à absorção de umidade do meio, tendo em vista que os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em sistema aberto.

CONCLUSÃO

A avaliação da purificação de biodiesel metílico de óleo de fritura por diferentes métodos mostrou que a lavagem dos ésteres com água quente apresentou resultado significativo na remoção das impurezas estabelecidas nessa avaliação: material insaponificável, contaminação total, teores de glicerina livre e de sabão.

Na avaliação de fração destilada, observou-se que os melhores resultados foram obtidos na remoção da contaminação total. Por outro lado, no método de purificação com bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura* usando 3% em relação ao volume de biodiesel, observou-se que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes na remoção de sabão, principalmente a bentonita.

A purificação a seco é uma alternativa viável para biodiesel, considerando os aspectos econômico e ambiental, tendo em vista o baixo custo das argilas brasileiras, por exemplo, a bentonita custa em torno de 150 dólares a tonelada e, ainda, apresenta a possibilidade de reutilização no processo após reativação.

AGRADECIMENTOS

À Profa. M. da G. Nascimento, da UFSC, pelas análises de RMN ¹H.

REFERÊNCIAS

- Herrera, C. G.; *Grasas y Aceites* **1995**, *46*, 121.
- Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Costa Neto, P. R.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 793; Quintella, C. M.; Costa Neto, P. R.; Cruz, R. S.; Almeida Neto, J. A.; Miyazaki, S. F.; Castro, M. P.; *Bahia Análise & Dados* **2009**, *18*, 581.
- Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768; Mittelbach, M.; Tritthart, P.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1185.
- Predojević, Z. J.; *Fuel* **2008**, *87*, 3522.
- Wahnfried, C.; *Seminário sobre Combustíveis e Tecnologia Automotiva*, Curitiba, Brasil, 2002.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
- Yates, R. A.; Caldwell, J. D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, *70*, 50.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531; Lie, H.; Xie, W.; *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 25; Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248.
- Freedman, B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638; Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375.
- Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, Edgard Blucher: São Paulo, 1989; Knothe, G.; van Gerpen, J.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual do Biodiesel*, Edgard Blucher: São Paulo, 2006; Berrios, M.; Skelton, R. L.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 459; da Luz Jr., G. E.; Guimarães Neto, J. M.; Moita Neto, J. M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 535.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 146.
- Cavalcanti, J. V. F. L.; Abreu, C. A. M.; Motta Sobrinho, M. A.; Baraúna, O. S.; Portela, L. A. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2051; Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2064; Teixeira-Neto, E.; Teixeira-Neto, A. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 809; Morales-Carrera, A. M.; Varajão, A. F. D. C.; Stachissini, A. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2287.
- Instituto Adolfo Lutz (São Paulo) Em *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*; Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglea, P., coords.; Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008; Metodologia padrão alemã – Em *Análises de gorduras e outros lipídeos*; Esteves, W.; Gonçalves, L. A. G.; Barrera-Arellano, D., Eds.; Campinas, Ed. da UNICAMP: Campinas, 1995; Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, Varela: São Paulo, 1998.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists; *Official methods of analysis of AOAC international*, 17th ed., AOAC: Arlington, 2000.
- Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P. G.; Ramos, L. P.; *Ciência & Engenharia* **2003**, *12*, 35; Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.
- Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1239.
- Costa Neto, P. R.; Freitas, R. J. S.; *Bol. CEPPA* **1996**, *14*, 163.
- ANP - Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis; Resolução ANP N° 7 de 19/3/2008; *Diário Oficial da União* de 20/3/2008.
- Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 1094; Pedersen, H. T.; Munk, L.; Engelsen, S. B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 1069.
- Costa Neto, P. R.; Caro, M. S. B.; Mazzuco, L. M.; Nascimento, M. G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 1111; Mittelbach, M.; Enzelsberger, H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 545.
- Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 489.
- Tat, M. E.; Gerpen, J. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 1511; Buczenko, G. M.; Oliveira, J. S.; von Meien, O. F.; *B. CEPPA* **2002**, *20*, 55.