

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS
ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DA CASCA DE
ARROZ COMO ALTERNATIVA NA PURIFICAÇÃO DO
BIODIESEL**

LETÍCIA LAÍS TIMÓTEO LAZAROTTO

**SINOP
MATO GROSSO – BRASIL
2022**

LETÍCIA LAÍS TIMÓTEO LAZAROTTO

**AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO
ALTERNATIVA NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

Orientadora: **Dr^a Eva Lúcia Cardoso Silveira**

Co-orientadora: **Dr^a Renata Zachy de Osti**

Trabalho de Curso apresentado à
Universidade Federal de Mato Grosso -
UFMT - *Campus* Universitário de Sinop,
como parte das exigências para obtenção
do Título de Engenheira Agrícola.

SINOP

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

L431a Lazarotto, Leticia Lais Timóteo.
AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ
COMO ALTERNATIVA NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL /
Leticia Lais Timóteo Lazarotto. -- 2022
41 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientadora: Eva Lúcia Cardoso Silveira.
Co-orientadora: Renata Zachi de Osti.
TCC (graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental) -
Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências
Agrárias e Ambientais, Sinop, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Purificação. 2. Cinza da casca de arroz. 3. Parâmetros
analíticos. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS
CURSO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL
COMISSÃO DE TRABALHO DE CURSO



TERMO DE APROVAÇÃO DE TRABALHO DE CURSO

TÍTULO DO TRABALHO: AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO ALTERNATIVA NA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

ACADÊMICA: Letícia Laís Timóteo Lazarotto

ORIENTADORA: Profª Drª Eva Lúcia Cardoso Silveira

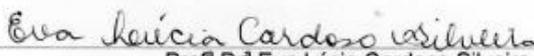
CO-ORIENTADORA: Profª Drª Renata Zachi de Osti

APROVADO PELA COMISSÃO EXAMINADORA:

Profª Drª Eva Lúcia Cardoso Silveira - Presidente da Banca

Profª Drª Renata Zachi de Osti - Membro

Profª Drª Roberta Martins Nogueira - Membro



Profª Drª Eva Lúcia Cardoso Silveira
Presidente da Banca

DATA DA DEFESA: 25 de novembro de 2022.

*“Na vida, o mais importante não é vencer – é aquela pessoa
para quem você liga para contar que venceu”*

Vi Keeland

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação da reação de transesterificação por rota etílica.....	12
Figura 2. Processo da síntese do biodiesel.....	17
Figura 3. Aspecto das amostras de biodieseis conforme método de purificação.....	25
Figura 4. Rendimento dos biodieseis em função do método empregado na purificação.....	25
Figura 5. Análise de densidade do biodiesel de óleo de algodão.....	26
Figura 6. Correlação entre os resultados de índice de acidez e glicerina livre.....	33

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1. Descrição dos tratamentos.....	18
Quadro 2. Alguns parâmetros analíticos estabelecidos pela ANP para a comercialização de biodiesel.....	23
Tabela 1. Caracterização do óleo de algodão.....	24
Tabela 2. Caracterização do biodiesel.....	27
Tabela 3. Teor de glicerina livre do biodiesel de óleo de algodão.....	30
Tabela 4. Comparação de percentual de redução da glicerina livre entre o método SP e os demais métodos de purificação.....	31

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1. Matéria-prima	17
3.2. Síntese do biodiesel	17
3.3. Purificação do biodiesel.....	18
3.4. Caracterização do óleo de algodão e do biodiesel.....	19
3.4.1. Rendimento	19
3.4.2. Densidade	19
3.4.3. Viscosidade	19
3.4.4. Índice de acidez.....	20
3.4.5. Índice de saponificação	20
3.4.6. Índice de iodo	21
3.4.7. Glicerina livre.....	22
3.5 Análise estatística dos dados	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Caracterização do óleo de algodão	24
4.2 Caracterização dos biodieseis	25
4.2.1 Aspecto	25
4.2.2 Rendimento	25
4.2.3 Densidade	26
4.2.4 Viscosidade, Índice de acidez, Índice de saponificação e Índice de iodo.....	27
4.2.5 Glicerina livre.....	30
4.2.6 Índice de acidez x Glicerina Livre	33
5. CONCLUSÕES	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível produzido através da conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos. Após a síntese, o biodiesel deve ser submetido a purificação para remoção de resíduos de glicerina livre, álcool, água e catalisador. O presente trabalho teve como objetivo avaliar métodos de purificação de biodiesel de óleo de algodão (via úmida e seca), incorporando aos estudos o uso de cinzas de casca de arroz como adsorvente alternativo. Os parâmetros viscosidade, densidade, teor de glicerina livre, índices de acidez, iodo e saponificação foram submetidos às análises estatísticas e comparados com os limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014. Os resultados obtidos indicam que nas condições em que a resina Amberlite BD10DRY foi utilizada para a purificação, ela se mostrou muito eficiente, mas apresentou como característica elevar o índice de acidez do biodiesel. As cinzas de casca de arroz se mostraram eficientes na redução dos parâmetros analisados, principalmente na redução de acidez, porém, não se mostrou efetiva para a adequação ao teor exigido pela ANP para a glicerina livre. Importante salientar que apesar do teor permanecer pouco acima do exigido, houve redução entre 89,44 e 95,2% em relação ao biodiesel não purificado. Os resultados obtidos com as cinzas da casca de arroz sugerem que, com adequações, elas possam ser utilizadas como pré-filtro e/ou pós-filtro na etapa de purificação do biodiesel. Estudos complementares devem ser realizados para otimização das condições no sentido de tentar melhorar o percentual de redução da glicerina para atender a especificação da ANP.

PALAVRAS-CHAVE: purificação; cinza da casca de arroz; parâmetros analíticos.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel produced by converting triglycerides into alkyl esters. After synthesis, biodiesel must undergo purification step to remove residues of free glycerin, alcohol, water and catalyst. This work aimed to evaluate methods of purification of biodiesel from cottonseed oil (wet and dry), incorporating the use of rice husk ash as an alternative adsorbent to the studies. The viscosity, density, free glycerin content, acidity, iodine and saponification parameters were submitted to statistical analysis and compared with the limits established by ANP Resolution n° 45/2014. The results indicate that the Amberlite BD10DRY resin proved to be very efficient for purification, however it presented the characteristic of raising the acidity index of the biodiesel. The rice husk ashes proved to be efficient in reducing the analyzed parameters, mainly in the reduction of acidity, however, it was not effective for adapting to the content required by the ANP for free glycerin. It is important to note that despite the content remaining slightly above the required level, there was a reduction between 89.44 and 95.2% in relation to unpurified biodiesel. The results obtained with rice husk ash suggest that, with adaptations, they can be used as a pre-filter and/or post-filter in the biodiesel purification step. Complementary studies must be carried out to optimize the conditions to try to improve the percentage of glycerin reduction to meet the ANP specification.

KEYWORDS: purification; rice husk ash; analytical parameters.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal”. A transesterificação é a reação mais utilizada para a obtenção desse tipo de combustível, sendo necessária a utilização de óleo vegetal ou animal e álcool, na presença de um catalisador (ANP, 2014).

O biodiesel é derivado de fontes renováveis, além de ser biodegradável. Em comparação com o diesel promove menor emissão de gases poluentes, com redução na emissão de CO₂, SO₂, fuligem, entre outros (BARNWAL e SHARMA, 2005). A matéria-prima utilizada na reação de transesterificação depende da disponibilidade resultante da produção de cada país, nos Estados Unidos da América é comum o óleo de soja, na Europa é mais utilizado o óleo de canola e de girassol, já na Malásia e Indonésia tem-se o óleo de palma (SINGH *et al.*, 2020). Segundo o Painel Dinâmico disponibilizado pela ANP, no ano de 2021, no Brasil, a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel foi o óleo de soja (72,1% da produção total), outros materiais graxos (11,6%), gordura bovina (7,7%), outras matérias-primas como gordura de frango e porco, óleo de algodão, colza/canola, fritura usado, milho e palmiste correspondem a 6,1% e por fim óleo de palma/dendê (2,5%). (ANP, 2021). O metanol e o etanol são os álcoois de cadeia curta mais comumente utilizados no processo de transesterificação. Já o catalisador, responsável por acelerar a reação de transesterificação, pode ser tanto básico, ácido ou enzimático, ficando a critério de cada fabricante (AMBAT *et al.*, 2018; LÔBO e FERREIRA, 2009; SINGH *et al.*, 2020).

Após a reação de transesterificação, é realizada a etapa de purificação do biodiesel, com o objetivo de remover o glicerol livre, o excesso de álcool, água e resíduos do catalisador. Resíduos de metanol presente no biodiesel diminuem o ponto de fulgor, acarretando problemas de armazenamento, transporte e utilização, baixa viscosidade e densidade. A presença de água residual reduz o calor de combustão e auxilia na corrosão dos componentes do sistema de combustão. O catalisador residual contribui para a corrosão em motores, obstrução de filtros e enfraquecimento de motores. Os glicerídeos contribuem para a turbidez, elevada viscosidade, solidificação e formação de depósitos nos pistões, válvulas e bocais de injeção. Já os resíduos de glicerol causam problema de armazenamento, depósitos no fundo do tanque de combustível, problemas de sedimentação e problemas de durabilidade do motor (ATADASHI *et al.*, 2011a).

A purificação pode ser realizada por via úmida (PEITER *et al.*, 2020), seca (RODRIGUES *et al.*, 2019), extração por membrana (GOMES *et al.*, 2011), precipitação e complexação (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020).

A purificação por via úmida (lavagem úmida) e por via seca (lavagem a seco) são as mais utilizadas neste processo. Na lavagem úmida é comumente utilizada a água, mas além

de gerar efluente, o biodiesel deve ser submetido a secagem para remoção da água residual, elevando os custos e manuseio do produto (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). A lavagem a seco é realizada por adsorventes e por resinas de troca catiônica, mas esse tipo de purificação não remove por completo o metanol e por isso há a necessidade de realizar a lavagem por via úmida (BERRIOS e SKELTON, 2008; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Atualmente, é notória a busca por tornar a produção de biodiesel mais simples, economicamente mais viável, além de mais sustentável já que a proposta principal do biodiesel é ser um combustível que cause menor impacto na natureza quando comparado a combustíveis como diesel e gasolina. Assim, é importante o desenvolvimento de procedimentos de síntese de biodiesel por rota etílica, já que o metanol é um álcool de origem fóssil, sendo tóxico para o meio ambiente. Outro viés é a purificação do biodiesel, que muitas vezes, depende de água para a purificação via úmida e/ou resinas para purificação por via seca. Por esses motivos, vários estudos estão sendo realizados ao longo dos anos, modificando quantidades, materiais, etapas, entre outros. Sobre a purificação, há pesquisas no ramo de produtos alternativos, como as cinzas de casca de arroz que é um resíduo do beneficiamento deste cereal, e tem potencial na purificação por via seca realizada por adsorção de diversos produtos, sendo um deles o biodiesel. O presente trabalho teve como objetivo avaliar os métodos de purificação do biodiesel (via úmida e via seca) e estudar métodos alternativos utilizando a casca de arroz como adsorvente para purificação do biodiesel de óleo de algodão.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Reação de transesterificação

A transesterificação é a reação responsável por converter óleo vegetal ou animal, álcool (metanol ou etanol) e catalisador (ácido, básico ou enzimático) em ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina) (BORGES *et al.*, 2012; CARDOSO *et al.*, 2019; PEITER *et al.*, 2020) (Figura 1).

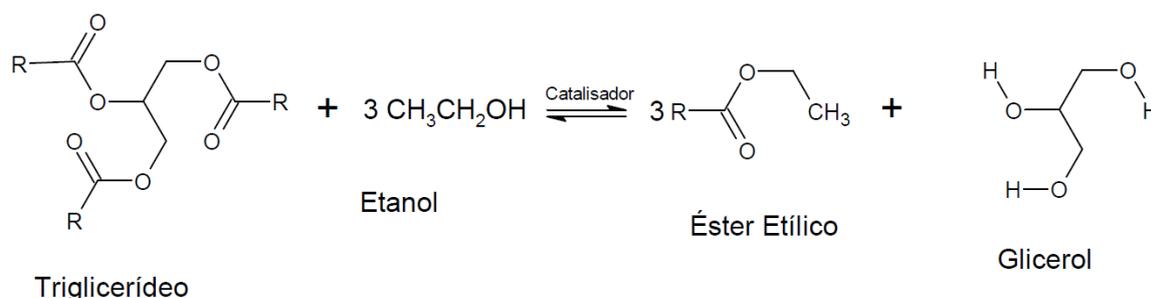


Figura 1. Equação da reação de transesterificação por rota etílica (adaptada de MENEGHETTI *et al.*, 2013).

2.2. Álcool

Os álcoois de cadeia curta são os mais utilizados na reação de transesterificação, sendo eles metanol e o etanol (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020).

O etanol é fabricado, principalmente, a partir da biomassa da cana-de-açúcar ou milho e, por isso, acaba contribuindo para o meio ambiente, já que sua fonte é renovável (LEONETI *et al.*, 2017). Entretanto, o etanol causa uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a separação (NETO *et al.*, 2000). O metanol é derivado do petróleo (fonte não renovável), é o álcool mais utilizado, pois é mais reativo, depende de menor temperatura e tempo de reação (SINGH *et al.*, 2020).

2.3. Catalisador

Os catalisadores possuem a função de acelerar a reação de transesterificação a fim de produzir biodiesel mais rapidamente. A transesterificação é um processo onde um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool na presença de um catalisador. O catalisador pode ser básico, ácido ou enzimático. O principal tipo de catalisador utilizado é o básico, como os hidróxidos (ALEXANDRE *et al.*, 2015; CARDOSO *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2012; PEITER *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2021), e metóxidos (FERREIRA *et al.*, 2019; GRANJO *et al.*, 2017; HSIAO *et al.*, 2018; NEGM *et al.*, 2016; SAYDUT *et al.*, 2016), pois torna a reação de transesterificação mais rápida em comparação com catalisadores ácidos (MENEGHETTI *et al.*, 2013).

Na catálise ácida, a quantidade de ácidos graxos livres não interfere na reação, pois estes podem ser esterificados no mesmo processo de reação, sendo essa sua principal

vantagem. Entretanto, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais enérgicas em relação à catalise alcalina, ou seja, razão molar elevada, altas temperaturas e maior tempo de reação (RAMOS *et al.*, 2011).

2.4. Temperatura de reação

A temperatura na qual é submetida a reação auxilia no processo de transesterificação, principalmente em relação ao rendimento da reação (SHAHID *et al.*, 2011). A reação pode ocorrer em temperatura ambiente (BORGES *et al.*, 2012). Porém, quando se aplica temperaturas mais elevadas, a taxa de reação aumenta e o tempo de reação diminui, mas é importante ressaltar que o ideal é manter a temperatura abaixo do ponto de ebulição do álcool, para evitar diminuição no rendimento do biodiesel, possuindo uma melhor resposta na faixa de 50 °C a 60 °C para a produção de biodiesel. (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; GÜNAY *et al.*, 2019).

Alguns trabalhos apresentam metodologias diferentes, utilizando temperaturas mais baixas que 50 °C e mais elevadas que 60 °C (CARDOSO *et al.*, 2019; PEITER *et al.*, 2020).

2.5. Purificação do biodiesel

A purificação do biodiesel contribui para que o mesmo se encontre em conformidade com os parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014, e, portanto, possa ser utilizado como combustível. A purificação adequada contribui para diminuição de resíduos de álcool, água, catalisador e glicerina livre (ATADASHI *et al.*, 2011a e ATADASHI *et al.*, 2011b; CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014; VELJKOVIĆ *et al.*, 2015). A purificação ocorre principalmente por via úmida e via seca.

2.5.1. Purificação por via úmida

A lavagem com água era o método de purificação de biodiesel mais utilizado em escala comercial, mas no decorrer do tempo, tanto o método por via úmida quanto por via seca tornaram-se amplamente aceitos no mercado. A purificação pode ser realizada através da lavagem com ácido mineral e água, solventes orgânicos e água, e somente com água desionizada (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014; VELJKOVIĆ *et al.*, 2015).

Vantagens da purificação por via úmida: método simples e eficaz de purificação de biodiesel; eficaz na remoção de glicerol, metanol, compostos solúveis residuais e sabão; pureza do biodiesel pode chegar a 99%; além de custos operacionais serem menores do que a lavagem a seco. Desvantagens da purificação por via úmida: depende de um elevado volume de água; pode ocorrer formação de ácidos graxos livres por hidrólise de ésteres na presença de água; depende da secagem do produto lavado para remover água residual, aumentando o custo de energia; pode ocorrer formação de emulsão estável na presença de sabões que podem causar perda de rendimento de biodiesel; processo demorado em

função da necessidade de várias lavagens, separação de água/biodiesel e secagem; origina uma grande quantidade de água residual que deve passar por um processo de tratamento adequadamente antes do descarte ou reutilização (BERRIOS e SKELTON, 2008; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Oliveira *et al.* (2011) realizaram a purificação por via úmida com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ obtendo rendimento de 75,1% por rota metílica e 66,7% por rota etílica. Alexandre *et al.* (2015), Borges *et al.* (2012), Lima *et al.* (2007) e Peiter *et al.* (2020) realizaram a purificação com água destilada em temperatura ambiente, já Cardoso *et al.* (2019) realizaram a purificação por via úmida com 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5%, 50 mL de solução saturada de NaCl e 50 mL de água destilada, obtendo valores da caracterização do biodiesel dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

2.5.2. Purificação por via seca

Esse tipo de purificação foi desenvolvido para substituir a purificação por via úmida, contribuindo para a diminuição dos efluentes que podem agredir o meio ambiente. A purificação por via seca remove as impurezas do biodiesel usando adsorventes e resinas. Esses agentes são usados em colunas fixas através da qual o biodiesel é filtrado e coletado (VELJKOVIĆ *et al.*, 2015 e ROSSI *et al.*, 2018).

Vantagens da purificação por via seca: mais fácil e prática do que a lavagem úmida; reduz águas residuais; menor tempo total de produção; não apresenta risco de água no combustível; depende de menos espaço do que a lavagem úmida. Desvantagens da purificação por via seca: necessita de equipamento extra (colunas e bombas); possui um custo de funcionamento um pouco mais elevado do que a purificação por via úmida; falta de informação sobre a composição química das resinas de troca iônica; dificuldade na remoção de metanol (BERRIOS e SKELTON, 2008; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, alguns materiais foram desenvolvidos com o objetivo de serem utilizados na purificação do biodiesel por via seca, a fim de substituir as resinas catiônicas, como fécula de mandioca (RODRIGUES *et al.*, 2019), amido de milho (SILVA *et al.*, 2019), fibra de coco (GONÇALVES, 2021), casca de arroz no tratamento de óleos residuais (SCHNEIDER, 2017), entre outros.

2.5.2.1. Resina Amberlite BD10DRY

A resina Amberlite BD10DRY é uma resina de troca catiônica. A maior quantidade de glicerol possível deve ser removida do biodiesel antes de passá-lo na resina, além das resinas de troca iônica não removerem metanol (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014), e apresentaram formação de ácidos graxos livres que acabam aumentando a acidez do combustível (ARENAS *et al.*, 2021).

Para uso da resina Amberlite BD10DRY em laboratório o fabricante recomenda utilizar uma coluna de vidro com uma relação altura/largura de 10/1. A resina deve ocupar no máximo 1/3 da coluna, já que a resina passa por um processo de expansão conforme remove impurezas. Deve-se evitar contato do meio com metanol puro ou água, pois pode ocorrer expansão da resina de até 3 vezes mais que seu volume original e a coluna pode não suportar. A vazão do biodiesel na coluna deve ser em torno de 50 mL min⁻¹ de biodiesel por kg de Amberlite BD10DRY, para que apresente um bom resultado (ROHM e HAAS, 2008).

A vida útil da resina depende das condições de uso da mesma, segundo Rohm e Haas (2006), 1 kg da resina Amberlite BD10DRY pode filtrar entre 900 kg a 1.600 kg de biodiesel.

Silva *et al.*, (2018) através de estudos sobre a misturas binárias de biodiesel de óleo de caroço de macaúba (*Acromia aculeata*) com outros biodieseis utilizou cerca de 180 g de resina Amberlite BD10DRY para a purificação por via seca de 1000 mL de biodiesel, trabalhando com vazão de 4 mL min⁻¹. Boog *et al.*, (2011), estudando sobre a determinação de álcool residual no biodiesel através de seu ponto de fulgor também fizeram uso da resina Amberlite BD10DRY e da purificação por via úmida. Faccini *et al.*, (2011) realizaram um comparativo entre diferentes tipos de adsorventes, como Magnesol, sílica, Amberlite BD10DRY e Purolite PD 20. Segundo sua metodologia, o biodiesel não purificado foi aquecido e agitado até atingir 65 °C. Então cerca de 1% a 2% (m/m) de cada adsorvente, referente à massa de biodiesel, foi adicionado, a temperatura foi mantida a 65 °C com agitação por 20 minutos. O biodiesel foi então filtrado para remover o adsorvente e armazenado para posterior análise. Os autores observaram que o Magnesol e sílica apresentaram melhores propriedades de adsorção que Amberlite BD10DRY e Purolite PD 206, principalmente na remoção de sabão e glicerol livre.

2.5.2.2. Cinzas de casca de arroz

A purificação realizada pelas cinzas de casca de arroz acontece por adsorção, ou seja, ela separa as impurezas do biodiesel envolvendo-as na superfície das cinzas (GOLIN, 2007). “A adsorção é uma operação de transferência de massa e alguns sólidos apresentam capacidade de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos” (NASCIMENTO *et al.*, 2014, p. 14). A utilização de adsorventes na purificação contribui para um processo mais rápido e sem formação de resíduos aquosos (MANIQUE *et al.*, 2012).

As cinzas da casca de arroz incineradas a 815 °C por 1 h em ar atmosférico, são constituídas por 94,5% de dióxido de silício (SiO₂), 3,3% de óxido de potássio (K₂O), 1,1% de pentóxido de difósforo (P₂O₅) e 1,1% de óxido de cálcio (CaO). A sílica é um adsorvente

eficaz na adsorção das impurezas do biodiesel (PICCIN, 2015), e já que as cinzas da casca de arroz são ricas em dióxido de silício ela pode apresentar resultado satisfatório na purificação do biodiesel (KUMAGAI *et al.*, 2007).

Manique *et al.* (2012) compararam a purificação de biodiesel de óleo residual utilizando cinza da casca de arroz versus adsorvente comercial Magnesol. Em relação ao adsorvente comercial, as cinzas de casca de arroz foram um ótimo adsorvente para a purificação do biodiesel de óleo de fritura, mostrando eficiência na adsorção de impurezas orgânicas e inorgânicas do biodiesel, já que a superfície é predominantemente formada por poros grandes permitindo a retenção de grandes moléculas promovendo a difusão das moléculas a serem adsorvidas.

2.6. Secagem do biodiesel

A secagem do biodiesel é feita para eliminar resquícios de água e deve ser realizada após o processo de purificação por via úmida. A secagem pode ser realizada de diferentes maneiras. Alexandre *et al.* (2015) e Borges *et al.* (2012) realizaram a secagem pela adição de sulfato de sódio, enquanto Peiter *et al.* (2020) utilizaram sulfato de magnésio, Lima *et al.* (2007) e Verma e Sharma (2016) submeteram o biodiesel a 110 °C em uma estufa e Cardoso *et al.* (2019) utilizaram um evaporador rotativo com temperatura de 80 °C.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

O óleo de algodão refinado empregado na síntese foi cedido por uma empresa de beneficiamento de algodão localizada em Sinop – MT.

A purificação do biodiesel por via seca foi realizada empregando a cinza da casca de arroz adquirida de uma empresa de beneficiamento de arroz localizada em Sinop – MT, onde obteve-se a cinza através da queima da casca de arroz em fornalha com temperatura entre 180 °C e 220 °C. A resina Amberlite BD10DRY foi obtida através de doação de outro grupo de pesquisa.

3.2. Síntese do biodiesel

A síntese do biodiesel de óleo de algodão (Figura 2) foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foram adicionados 16% (m/m) de metanol e 0,56% (m/m) de catalisador (metóxido de sódio 30% m/m em metanol), calculados em relação à massa do óleo de algodão. O sistema foi aquecido à temperatura de aproximadamente 60 °C por 1 h, sob sistema de refluxo (Figura 2A). Após a reação, os produtos obtidos foram colocados num funil de separação (Figura 2B) para separar os ésteres metílicos (fase superior) do glicerol (fase inferior) (Figura 2C). Na segunda etapa os ésteres foram novamente submetidos à reação com adição de 4,0% (m/m) de metanol e 0,14% (m/m) de catalisador (metóxido de sódio 30% m/m e metanol) seguindo a metodologia proposta por Boog *et al.* (2011) e Silveira *et al.* (2011).

Figura 2. Processo da síntese do biodiesel; (A) Produção sob refluxo; (B) Separação da glicerina; (C) Biodiesel após separação da glicerina.



Fonte: Autoria própria.

3.3. Purificação do biodiesel

Com o objetivo de avaliar o processo de purificação do biodiesel foram realizados 11 métodos diferentes. Para melhor entendimento, os métodos de purificação foram divididos e uma sigla foi atribuída para cada um deles conforme o Quadro 1.

Quadro 1. Descrição dos tratamentos

Método	Método de purificação
SP	Sem purificação
E	Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
L+E	Lavagem com água destilada a 60 °C (5 x 100 mL) + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
R+E	Filtração em resina Amberlite + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
C+E	Filtração em cinza + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
L+R+E	Lavagem com água destilada a 60 °C (5 x 100 mL) + Filtração em resina Amberlite Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
L+C+E	Lavagem com água destilada a 60 °C (5 x 100 mL) + Filtração em cinza + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora
L+E+R	Lavagem com água destilada a 60 °C (5 x 100 mL) + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora + Filtração em resina Amberlite
L+E+C	Lavagem com água destilada a 60 °C (5 x 100 mL) + Secagem em estufa a 110 °C por 1 hora + Filtração em cinza
R	Filtração em resina Amberlite
C	Filtração em cinza

Tanto a resina como a cinza foram alocadas em colunas cromatográficas com diâmetro de 2,5 cm e comprimento de aproximadamente 35 cm. Para a purificação através da resina Amberlite BD10Dry foram depositados 25,5 g de resina, ocupando cerca de 1/3 da coluna, já que a resina possui tendência de expansão. As cinzas da casca de arroz foram colocadas de modo que ocupassem 2/3 da coluna, cerca de 13 g de cinzas. Para ambos os produtos a purificação ocorreu com vazão média de 4 mL min⁻¹ conforme trabalho de Silva *et al.* (2018) que empregaram a resina Amberlite BD10Dry para purificação de biodiesel.

A resina não passou por nenhuma troca ao longo das análises, já as cinzas da casca de arroz foram substituídas uma vez.

3.4. Caracterização do óleo de algodão e do biodiesel

Para realizar a caracterização do óleo de algodão e dos biodieseis foram analisados os parâmetros a seguir. Apenas a glicerina livre não foi determinada para o óleo de algodão.

3.4.1. Rendimento

O rendimento está ligado diretamente com a taxa de conversão do óleo em biodiesel. Quanto maior a porcentagem de rendimento, mais eficiente foi o processo de conversão através da reação de transesterificação. Outros fatores devem ser levados em consideração, já que a presença de água, álcool e glicerina residuais atrapalham no resultado dessa análise.

O rendimento foi determinado pela divisão da massa de biodiesel produzido e a massa do óleo empregado na síntese (ONUKWULI *et al.*, 2017), conforme a Equação 1.

$$P.B = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

P.B = porcentagem de biodiesel (%);

m_1 = massa de ésteres alquílicos de ácidos graxos (g);

m_2 = massa do óleo (g).

3.4.2. Densidade

A densidade é uma característica que pode apontar a presença de impurezas no biodiesel, como a presença de álcool (LÔBO *et al.*, 2009).

Foram adicionados 250 mL de produto (óleo de algodão ou biodieseis) em uma proveta e a densidade foi medida em temperatura de 20 °C com o auxílio do densímetro Incoterm 5598 de massa específica entre 100 e 1000 kg m⁻³ e limite de erro de 3 kg m⁻³.

3.4.3. Viscosidade

A medida da viscosidade tem como objetivo monitorar a reação de transesterificação, além de avaliar a correlação existente entre este e outros parâmetros analíticos (BANGA *et al.*, 2015). Foram utilizados tubos viscosimétricos do tipo Cannon-Fenske imersos em banho termostático a 40 °C, conforme os procedimentos da norma ASTM D445 (1997).

A viscosidade cinemática é a resistência ao fluxo de um fluido sobre a gravidade. Tanto para o óleo quanto para os biodieseis foi calculada através do produto entre o tempo de fluxo medido e a constante de calibração do viscosímetro (Equação 2).

$$V_c = C \times t \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

V_c = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$);

C = constante de calibração do tubo capilar ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$);

t = tempo médio de fluxo (s).

3.4.4. Índice de acidez

O índice de acidez é uma característica muito importante, principalmente na armazenagem do biodiesel, já que qualquer alteração nesta característica pode estar ligada à presença de água no biocombustível (LÔBO *et al.*, 2009). O índice de acidez foi realizado empregando o procedimento proposto por Tubino e Aricetti (2013a).

Para a determinação do índice de acidez aproximadamente 5 g (para o óleo de algodão) e 20 g (para os biodieseis) foram pesados em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 80 mL de uma solução etanol/água 50% (v/v) com agitação por 1 minuto antes da titulação. Foram adicionadas 2 a 3 gotas da solução de fenolftaleína 1% (m/v) para a indicação do ponto final. A titulação foi realizada com uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicata. O cálculo para o índice de acidez (mg KOH g^{-1}) foi realizado empregando a Equação 3.

$$IA = \frac{(A - B) \times C \times (56,1)}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

IA = Índice de acidez (mg KOH g^{-1});

A= volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

B= volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL);

C= Concentração da solução de NaOH (mol L^{-1});

m= massa da amostra (g).

3.4.5. Índice de saponificação

Para a determinação do índice de saponificação a amostra de óleo ou biodiesel (aproximadamente 1,0 grama) foi pesada diretamente em erlenmeyer de 250 mL e dissolvida em 25 mL de uma solução etanólica de hidróxido de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi aquecida sob refluxo por 30 minutos. A solução resultante foi titulada com uma solução padronizada de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando fenolftaleína como indicador de ponto final. Uma solução do branco foi analisada em condições similares da amostra. A diferença da titulação da amostra e do branco resultou no volume de ácido clorídrico

necessário para neutralizar a base resultante após a saponificação (BORGES *et al.*, 2012). O índice de saponificação foi calculado empregando a Equação 4.

$$IS = \frac{56,1 \times M (B - V)}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

IS = Índice de saponificação (mg KOH g⁻¹);

56,1 = massa molar do Hidróxido de potássio;

M = concentração molar de HCl (0,5 mol L⁻¹);

B = volume de HCl utilizado na titulação do branco (mL);

V = volume de HCl utilizado na titulação do óleo ou biodiesel (mL);

m = massa da amostra de óleo (g).

3.4.6. Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado empregando o método desenvolvido por Tubino e Aricetti (2013b). Massas de amostra (óleo de algodão ou biodiesel) entre 0,10 e 0,15 gramas foram transferidas para um erlenmeyer com capacidade para 500 mL e dissolvidas em 15 mL de etanol 99,8% sob agitação magnética por cinco minutos. Após foram adicionados 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1 mol L⁻¹ e submeteu-se a mistura a agitação moderada por mais 5 minutos. Foram adicionados 200 mL de água destilada gelada (5 °C ou menos) e o frasco foi coberto e submetido a agitação magnética lentamente por mais cinco minutos, tomando cuidado para evitar perda de I₂.

A amostra foi titulada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, empregando uma bureta de 50 mL. A titulação foi continuada até a solução apresentar uma coloração amarela quando então foram adicionados 3 mL de uma solução de amido 1% (m/v). Neste momento, a cor da solução mudou para azul escuro. A titulação continuou até o desaparecimento da cor azul, resultando em uma solução com aspecto leitoso indicando o ponto final da titulação (TUBINO e ARICETTI, 2013b). O índice de iodo foi calculado através da Equação 5.

$$II = \frac{(B - A) \times C \times 12,69}{m} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

II = Índice de iodo (g I₂ 100 g⁻¹ de biodiesel);

B = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

A = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

C = concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol L⁻¹);

m = massa da amostra (g).

3.4.7. Glicerina livre

O teor de glicerina livre foi determinado pelo método volumétrico descrito na norma ABNT NBR 15771 (2009).

Foram pesados 100 g de biodiesel em béquer de 150 mL e transferidos quantitativamente para um funil de separação (massa da amostra = P) de 1000 mL. Ao funil de separação foram adicionados 250 mL de éter etílico em pequenas porções. A mistura foi lavada três vezes com 50 mL de água acidificada agitando a cada vez para promover a extração. Após a separação nítida das camadas aquosas e de éter, a fase aquosa de cada lavagem foi recolhida em balão volumétrico de 250 mL. Ao final das três extrações, o volume restante do balão foi completado com água destilada.

Em quatro frascos de erlenmeyer graduados de 500 mL foram pipetados 25 mL da solução de ácido periódico. Em dois destes frascos foram adicionados uma alíquota de 50 mL da solução obtida da camada aquosa, nos outros dois foram pipetados 50 mL de água destilada (para os ensaios em branco). Os quatro frascos de erlenmeyer foram guardados em local escuro e em temperatura ambiente por no mínimo 30 minutos e no máximo 90 minutos.

Para cada erlenmeyer foram adicionados 20 mL da solução de iodeto de potássio após o tempo de espera. Agitou-se lentamente e foi deixado em repouso entre 1 e 5 minutos. Completou-se com até 200 mL de água destilada e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até que a solução apresentasse uma coloração amarela clara. Adicionou-se 2 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul. O volume de titulante gasto na titulação foi anotado.

Quando o valor gasto na titulação da amostra com a alíquota da solução obtida da camada aquosa foi menor que 80% do valor gasto na titulação do branco, a análise foi repetida utilizando alíquotas de amostra, tais quais 25 mL, 10 mL e 5 mL, até que se obteve um resultado que obedeceu a condição com a alíquota de 5 mL.

Nos casos onde a diferença do valor gasto na titulação da amostra com a alíquota da solução obtida da camada aquosa e o branco foram menores que 2 mL, a análise foi refeita utilizando 10 mL de solução de ácido periódico e 100 mL de solução aquosa separada, além de ser titulada com uma solução de tiosulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

O procedimento foi realizado em duplicata. O teor de glicerina da amostra foi calculado a partir da Equação 6.

$$GL = \frac{575,5 \times (B-A) \times C}{P \times V} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo:

GL = Glicerina livre (% m/m);

B = volume médio da titulação do branco (mL);

A = volume médio da titulação da amostra (mL);

C = concentração da solução padronizada de tiosulfato de sódio (mol L^{-1});

P = massa inicial da amostra (g);

V = volume da alíquota da solução aquosa do balão volumétrico usado para a última titulação (mL).

3.5 Análise estatística dos dados

Para maior precisão, as análises de viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo foram realizadas em triplicata. A análise de glicerina livre foi a única que as determinações foram realizadas em duplicata, seguindo a especificação da norma.

Ao final de cada análise foram realizados os cálculos de média aritmética, a fim de determinar uma tendência geral, além dos cálculos de desvio-padrão, para determinar dispersão dos dados em relação à média aritmética.

Como as análises não seguiram uma distribuição normal, os resultados foram analisados pelo teste de Kruskal-Wallis (ANOVA para não paramétricos), seguido pelo teste de média por Simes-Hochberg a 0,05 de probabilidade, utilizando o software ActionStat Pro 3.7.

A análise dos resultados obtidos também foi realizada por comparação com as especificações da Resolução ANP nº 45/2014 que estabelece valores limites para as análises de caracterização. Na Tabela 2 estão apresentados os limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014 para os parâmetros avaliados neste trabalho.

Quadro 2. Alguns parâmetros analíticos estabelecidos pela ANP para a comercialização de biodiesel. Adaptado da Resolução ANP nº 45/2014.

Análise	Unidade	Limite
Densidade	kg m^{-3}	850 - 900
Viscosidade	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	3 - 6
Índice de acidez	mg KOH g^{-1}	Máx. 0,5
Índice de iodo	$\text{g I}_2 \text{ 100 g}^{-1}$	Anotar
Glicerina livre	%	Máx. 0,02

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óleo de algodão

A fim de verificar a qualidade do óleo e posterior comparação com os valores encontrados nas análises dos biodieseis, foram propostas algumas análises para obter a caracterização do óleo, como índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação, densidade e viscosidade. Os resultados obtidos e algumas especificações do MAPA para óleo vegetal são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do óleo de algodão

Amostra	IA (mg KOH g ⁻¹)	II (g I ₂ 100 g ⁻¹)	IS (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (kg m ⁻³)	Viscosidade (mm ² s ⁻¹)
Óleo de algodão	0,21 ± 0,0038	54,74 ± 1,0485	230,53 ± 0,1534	916*	34,16 ± 0,0222
Óleo vegetal**	< 0,20 mg KOH g ⁻¹	≥ 100 e ≤ 123 g I ₂ 100 g ⁻¹	≥ 189 e ≤ 198 mg KOH g ⁻¹	≥ 918 e ≤ 926 kg m ⁻³	-

Nota: IA= índice de acidez; II= Índice de iodo; IS= Índice de saponificação. *Erro do densímetro = ± 3 kg m⁻³. ** MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) - Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006.

Na Tabela 1 observa-se que o óleo de algodão apresentou alta viscosidade. A diferença em viscosidade entre o óleo de origem e o seu derivado alquil éster pode ser utilizada para monitorar a produção de biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). O óleo apresentou baixo índice de acidez e, portanto, não foi necessária realizar uma etapa de esterificação antes da reação de transesterificação.

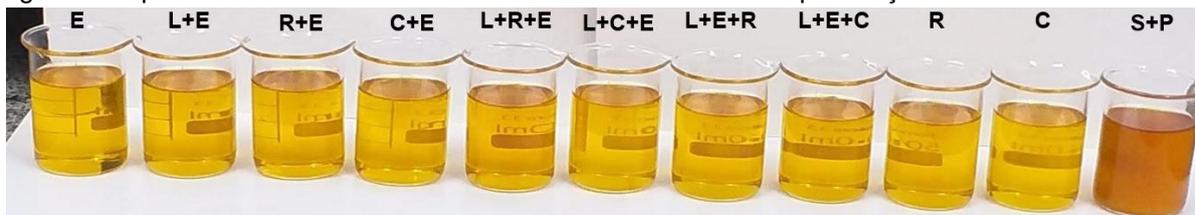
Quando comparados com os da literatura, os valores obtidos se apresentaram semelhantes. Onukwuli *et al.* (2017) em seus estudos sobre a otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de caroço de algodão refinado, também realizaram a caracterização deste óleo. Os autores obtiveram viscosidade de 29,22 mm² s⁻¹, densidade de 907,6 kg m⁻³, índice de acidez de 0,24 mg KOH g⁻¹, índice de iodo de 68,91 g 100 g⁻¹ e índice de saponificação de 187,94 mg KOH g⁻¹. Brock *et al.* (2008) trabalhando com a determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais obteve viscosidade de 36,46 mm² s⁻¹ e densidade de 875 ± 2 kg m⁻³, para o óleo de caroço de algodão. Já Fernandes *et al.* (2012), realizando a preparação e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de óleo de caroço de algodão e efeito da terc-butilhidroquinona na sua estabilidade oxidativa, obtiveram índice de acidez de 0,52 mg KOH g⁻¹, índice de saponificação de 170 mg KOH g⁻¹ e viscosidade cinemática de 44,16 mm² s⁻¹.

4.2 Caracterização dos biodieseis

4.2.1 Aspecto

De acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, o biodiesel produzido deve ser límpido e livre de impurezas. A Figura 3 apresenta imagens dos biodieseis obtidos após os processos de purificação.

Figura 3. Aspecto das amostras de biodieseis conforme método de purificação.



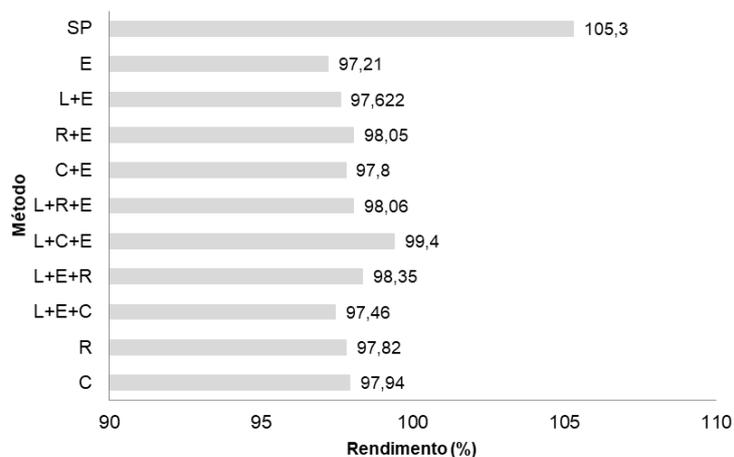
Nota: SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

Os métodos que possuem pelo menos um tipo de purificação, apresentam aspectos límpidos, sem turbidez e na coloração clara. Já a amostra onde o biodiesel não passou por nenhum tipo de purificação apresenta-se turva e na coloração marrom escuro. Portanto, a purificação torna-se uma etapa importante quando se leva em consideração o aspecto que o biodiesel apresenta.

4.2.2 Rendimento

Conforme apresentado na Figura 4, todas as amostras que passaram por pelo menos por um tipo de purificação apresentaram porcentagem de rendimento acima de 97%, indicando uma boa taxa de conversão.

Figura 4. Rendimento dos biodieseis em função do método empregado na purificação.



Nota: SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

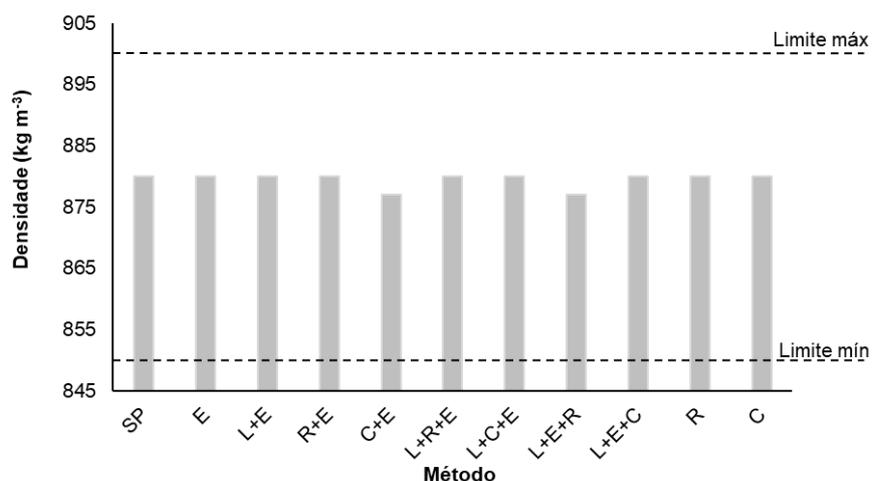
Em relação ao método SP, que apresentou rendimento maior que 100%, após a remoção da glicerina o biodiesel pode conter resíduos de álcool, catalisador, glicerina e água. Além disso, restos de glicerídeos não reagidos também podem ser encontrados e, por isso é de grande importância a etapa de purificação (FACCINI *et al.*, 2011).

Fernandes *et al.* (2012), trabalhando com a síntese do óleo de algodão realizaram a purificação por via úmida através da lavagem com porções de água e alcançaram um rendimento de 91,5%. Onukwuli *et al.* (2017), realizando otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de caroço de algodão refinado e purificação do biodiesel através da lavagem e do aquecimento obtiveram rendimento de 96%. Os resultados apresentados, no presente trabalho, que passaram pelo menos por algum tipo de purificação são coerentes com outros trabalhos publicados.

4.2.3 Densidade

Na Figura 5 estão representados os valores encontrados de densidade para cada método de purificação.

Figura 5. Análise de densidade do biodiesel de óleo de algodão.



Nota: Erro do densímetro = $\pm 3 \text{ kg m}^{-3}$; SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

Conforme estabelecido na Resolução ANP nº 45/2014 os limites para a densidade do biodiesel é de no mínimo 850 kg m^{-3} e máximo de 900 kg m^{-3} . Logo, como visto na Figura 3 todos os biodieseis apresentaram valores de densidade de acordo com os resultados obtidos por outros autores e em conformidade com os limites especificados pela resolução da ANP nº 45/2014.

Quando comparados com a Literatura, os resultados encontrados se apresentam em concordância. Fernandes *et al.* (2012), trabalhando com óleo de algodão e realizando purificação por via úmida encontraram densidade de $882 \pm 0,001 \text{ kg m}^{-3}$. Onukwuli *et al.*

(2017) realizando a purificação por via úmida e secagem em estufa determinaram densidade igual a $881,7 \text{ kg m}^{-3}$. Santos *et al.* (2016) obtiveram densidade de $866 \pm 0,66 \text{ kg m}^{-3}$ com purificação por via úmida, densidade de $868,5 \pm 0,33 \text{ kg m}^{-3}$ quando realizaram a purificação através da resina Amberlite DB 10DRY e densidade de $867,5 \pm 0,33 \text{ kg m}^{-3}$ quando realizaram com a purificação através das cinzas da casca de arroz.

4.2.4 Viscosidade, Índice de acidez, Índice de saponificação e Índice de iodo

A viscosidade e o índice de acidez são parâmetros regulamentados pela Resolução ANP n° 45/2014, e, portanto, os valores devem atender aos requisitos para que o biodiesel seja considerado de boa qualidade e possa ser comercializado. Os limites de índice de saponificação e o índice de iodo não são especificados pela Resolução ANP n° 45/2014. Em relação ao índice de iodo a resolução estabelece apenas que a análise seja realizada e o resultado anotado. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises realizadas para a caracterização dos biodieseis.

Tabela 2. Caracterização do biodiesel

Análise/ Método	Viscosidade ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	Índice de saponificação (mg KOH g^{-1})	Índice de iodo ($\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)
SP	$4,45 \pm 0,001^e$	$0,060 \pm 0,003^g$	$190,83 \pm 3,16^c$	$53,50 \pm 2,42^e$
E	$4,40 \pm 0,003^f$	$0,032 \pm 6,3 \times 10^{-5}^i$	$231,30 \pm 2,23^a$	$70,65 \pm 1,66^{d,e}$
L+E	$4,49 \pm 0,008^d$	$0,102 \pm 0,002^e$	$219,11 \pm 1,40^{a,b}$	$82,92 \pm 2,09^{c,d}$
R+E	$4,32 \pm 0,002^i$	$0,306 \pm 0,003^b$	$214,63 \pm 1,73^{b,c}$	$78,52 \pm 1,10^{d,e}$
C+E	$4,58 \pm 0,002^c$	$0,077 \pm 0,003^f$	$205,40 \pm 1,93^c$	$91,98 \pm 1,37^{a,b}$
L+R+E	$4,60 \pm 0,002^a$	$0,299 \pm 0,005^b$	$220,44 \pm 3,42^{a,b}$	$97,61 \pm 1,73^a$
L+C+E	$4,40 \pm 0,001^f$	$0,058 \pm 0,003^g$	$216,61 \pm 3,42^{a,b,c}$	$84,87 \pm 0,92^{c,d}$
L+E+R	$4,30 \pm 0,001^j$	$0,448 \pm 0,012^a$	$216,47 \pm 3,42^{a,b,c}$	$88,27 \pm 1,87^{b,c}$
L+E+C	$4,60 \pm 0,002^b$	$0,132 \pm 0,005^d$	$215,45 \pm 3,42^{a,b,c}$	$89,47 \pm 1,58^{b,c}$
R	$4,33 \pm 0,001^h$	$0,224 \pm 0,002^c$	$214,5 \pm 3,42^{b,c}$	$92,19 \pm 3,53^{a,b}$
C	$4,39 \pm 0,002^g$	$0,038 \pm 8,6 \times 10^{-6}^h$	$218,89 \pm 3,42^{a,b}$	$91,33 \pm 1,56^{a,b}$
*ANP	3 – 6	Máx. 0,5	-	Anotar

Nota: Letras minúsculas iguais não diferem estatisticamente ($p > 0,05$) pelo teste de Simes-Hochberg; *Limite estabelecido pela Resolução ANP n° 45/ 2014; SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

De acordo com Fernando *et al.* (2007) a viscosidade do biodiesel está diretamente relacionada com a taxa de conversão do óleo vegetal. No trabalho, os autores avaliaram a viscosidade de biodiesel “contaminado” com diferentes teores de óleo vegetal, concluindo que quanto menor a taxa de conversão, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo presente, maior foi a viscosidade. Portanto, considera-se que o processo de

transesterificação do biodiesel ocorreu de forma satisfatória, já que a viscosidade do óleo era de $34,16 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e após a transesterificação a viscosidade reduziu para valores entre $4,27$ e $4,61 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Segundo o teste de média por Simes-Hochberg com 0,05 de probabilidade, apenas os métodos E e L+C+E não apresentaram diferença significativa, em relação a viscosidade. No entanto, todos os biodieseis atenderam aos limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014, onde o valor mínimo permitido é de $3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e máximo de $6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Levando em consideração a resolução, percebe-se que a viscosidade não foi influenciada pela purificação do biodiesel, já que o método sem purificação (SP) se apresenta em conformidade com os limites estabelecidos, bem como o restante dos métodos com purificação. Alguns trabalhos que fizeram uso de diferentes vias de purificação obtiveram resultados de viscosidade semelhantes aos resultados apresentados neste trabalho, como Fernandes *et al.* (2012) que obtiveram viscosidade de $4,45 \pm 0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ realizando a purificação por via úmida. Onukwuli *et al.* (2017) que obtiveram $6,81 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ realizando a purificação por lavagem com água e secagem em estufa. Santos *et al.* (2016) obtiveram viscosidade de $3,53 \pm 0,01 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ com purificação por via úmida, viscosidade de $3,71 \pm 0,12 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando realizaram a purificação através da resina Amberlite BD10DRY e viscosidade de $3,75 \pm 0,03 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando trabalharam com a purificação através das cinzas da casca de arroz.

Através do índice de acidez pode-se saber se o biodiesel está contaminado com resíduos de água, esse resíduo afeta na armazenagem desse biocombustível, já quando em uso, pode reduzir o calor de combustão afetando o funcionamento adequado do motor e auxilia na corrosão do sistema de combustão prejudicando a vida útil dos equipamentos (ATADASHI *et al.*, 2011^a; LÔBO *et al.*, 2009). Em relação aos valores encontrados no presente trabalho, todos os biodieseis analisados encontram-se de acordo com o limite especificado para o índice de acidez, até mesmo o biodiesel sem nenhum tipo de purificação (SP) quando comparados com limite estabelecido pela Resolução ANP nº 45/2014, que é de no máximo $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Em relação a análise estatística, os métodos SP e L+C+E não apresentaram diferença significativa entre si. Assim como os métodos R+E e L+R+E, e assim a etapa de lavagem antecedendo o tratamento com resina ou cinza seguido de aquecimento em estufa não interferiu na redução da acidez quando os métodos são comparados entre si.

O biodiesel purificado com a resina apresentou índice de acidez mais alto quando comparado aos outros métodos. Banga *et al.* (2015) também observaram aumento da acidez do biodiesel quando empregaram uma mistura de Amberlite BD10Dry e Tulsion T-45 BD para a purificação. Levando em consideração a literatura, Onukwuli *et al.* (2017) realizaram purificação por via úmida e secagem em estufa encontraram índice de acidez de

0,22 mg KOH g⁻¹, valor acima do encontrado no método L+E que foi de 0,102 mg KOH g⁻¹. Faccini *et al.* (2011) em seus estudos sobre lavagem a seco na purificação de biodiesel fizeram a comparação de diferentes adsorventes um deles sendo a resina Amberlite BD10 e determinaram índice de acidez entre 0,14 e 0,16 ± 0,01 mg KOH g⁻¹, quando comparados aos resultados dos métodos utilizando a mesma resina avaliados neste trabalho, que foram entre 0,224 e 0,448 mg KOH g⁻¹, percebe-se que os valores encontrados foram muito acima do que os apresentados na literatura. Santos *et al.* (2016) encontraram índice de acidez igual a 0,33 ± 0,01 mg KOH g⁻¹ em biodiesel sem purificação e valores entre 0,13 e 0,19 ± 0,01 mg KOH g⁻¹ para os biodieseis purificados com diferentes concentrações de cinzas da casca de arroz, os resultados dos métodos utilizando a filtração com cinzas da casca de arroz analisados durante a presente pesquisa foram menores que os apresentados na literatura.

O índice de saponificação não é um parâmetro especificado pela ANP, mas é de grande importância lembrar que essa análise é importante quando se deseja verificar o peso molecular médio da gordura e/ou possível adulteração por outros óleos com índices de saponificação diferentes (ROCKEMBACH *et al.*, 2014). Em relação ao índice de saponificação, todos os métodos utilizando a purificação por resina não apresentaram diferença significativa quando comparados entre si. Quando se compara os métodos empregando a filtração com cinzas da casca de arroz, observou-se que apenas os métodos C+E e C não apresentaram diferença significativa. Onukwuli *et al.* (2017) obtiveram um índice de saponificação de 165,43 mg KOH g⁻¹ trabalhando com a otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de caroço de algodão refinado e purificação do biodiesel através da lavagem com água e secagem em estufa. Gopinath *et al.* (2009) encontraram valores de índice de saponificação entre 188,63 e 207,83 mg KOH g⁻¹ em biodiesel produzido com diferentes matérias-primas (milho, soja, girassol entre outros), trabalhando com a modelagem teórica do índice de iodo e índice de saponificação de combustíveis de biodiesel a partir de sua composição de ácidos graxos. Rockembach *et al.* (2014) estudaram sobre a síntese do biodiesel derivado do óleo da semente de uva promovida por ultrassom e utilizando purificação por via úmida encontraram índice de saponificação igual a 185,10 mg KOH g⁻¹. Desse modo, o índice de saponificação para todos os métodos de purificação, com exceção do biodiesel sem purificação (SP) se encontram acima dos valores citados na literatura.

Uma das funções mais importantes da determinação do parâmetro índice de iodo é que ele permite que seja realizada uma estimativa da suscetibilidade do biocombustível à oxidação (FERRARI *et al.*, 2005). Através do teste de média por Simes-Hochberg, os métodos C, R, L+E+R, L+E+C, e C+E não apresentaram diferença significativa. O índice de iodo é um parâmetro que não é dependente do processo de purificação, pois está

relacionado a estrutura molecular do óleo. Onukwuli *et al.* (2017) através da lavagem com água e secagem em estufa obtiveram índice de iodo igual a 125,28 mg 100 g⁻¹. Soares *et al.* (2017), que realizaram teste pontual para determinação do índice de iodo em biodiesel com base em imagens digitais explorando um *smartphone* obtiveram índice de iodo igual a 95 ± 8 g I₂ 100 g⁻¹ trabalhando com óleo de soja/óleo de semente de algodão (90/10). Dessa forma, as amostras de biodiesel analisadas encontram-se em acordo com os trabalhos citados acima.

Os parâmetros viscosidade, densidade, índice de acidez, iodo e saponificação apresentaram-se em conformidade com os limites estabelecidos na resolução, para todos os métodos de purificação avaliados, mesmo alguns métodos apresentando diferença significativa segundo o teste de média por Simes-Hochberg com 0,05 de probabilidade.

4.2.5 Glicerina livre

Altos teores de glicerina podem causar diversos problemas desde o armazenamento, onde pode ocorrer a separação da glicerina nos tanques de estocagem, até problemas com a formação de depósitos e entupimento dos bicos injetores do motor (LÔBO *et al.*, 2009). Os resultados obtidos na análise de glicerina livre dos diferentes métodos de purificação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teor de glicerina livre do biodiesel de óleo de algodão

Método	Glicerina Livre (%)
SP	0,4935 ± 0,006 ^a
E	0,0458 ± 0,001 ^{a,b,c}
L+E	0,0326 ± 0,001 ^{c,d,e}
R+E	0,0006 ± 2,9 x 10 ⁻⁵ ^{h,i}
C+E	0,0521 ± 6 x 10 ⁻⁶ ^{a,b}
L+R+E	0,0006 ± 2,9 x 10 ⁻⁵ ⁱ
L+C+E	0,0237 ± 2,86 x 10 ⁻⁴ ^{e,f,g}
L+E+R	0,0009 ± 2,9 x 10 ⁻⁵ ^{f,g,h}
L+E+C	0,0401 ± 0,001 ^{b,c,d}
R	0,0008 ± 2,9 x 10 ⁻⁵ ^{g,h,i}
C	0,0289 ± 0,001 ^{d,e,f}
ANP*	Máx. 0,02

Nota: Letras minúsculas iguais não diferem estatisticamente (p>0,05) pelo teste de Simes-Hochberg; *Limite estabelecido pela Resolução ANP nº 45/ 2014; SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

Em comparação com os resultados obtidos e o limite estabelecido pela resolução, os métodos utilizando resina Amberlite BD10DRY são mais eficientes que os métodos

utilizando cinza da casca de arroz, já que se encontram dentro do limite definido pela ANP. Quando comparados os métodos que usam a resina entre si, observa-se para a glicerina livre, que os métodos L+R+E e L+E+R possuem diferença, portanto, a ordem da etapa de aquecimento interferiu na redução de glicerina livre.

Ainda considerando o limite estabelecido de resolução, os métodos SP, E, L+E, C+E, L+C+E, L+E+C e C apresentaram valores acima do permitido, no entanto o método L+C+E apresentou resultado mais próximo do limite da especificação, mas quando comparado aos demais métodos onde se utilizaram a filtração em cinza, não apresentou diferença significativa com o método C, as etapas de lavagem e estufa quando associadas as cinzas não interferiram na redução da glicerina livre. O método L+C+E apresentou diferença significativa com o método L+E+C, e assim como nos métodos utilizando a resina, a ordem da etapa de aquecimento interferiu na redução de glicerina livre.

Deve-se levar em consideração, que todos os métodos de purificação apresentaram valores menores quando comparado ao biodiesel que não teve nenhuma purificação (SP), indicando que a purificação do biodiesel é um fator importante para a redução da glicerina livre. Na Tabela 4 está apresentada a porcentagem de redução de glicerina livre de cada método quando comparados ao método SP.

Tabela 4. Comparação de percentual de redução da glicerina livre entre o método SP e os demais métodos de purificação

Método	Percentual de redução de glicerina livre (%)
E	90,72
L+E	93,15
R+E	99,88
C+E	89,44
L+R+E	99,88
L+C+E	95,20
L+E+R	99,82
L+E+C	91,87
R	99,84
C	94,14

Nota: SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

Através da Tabela 4 observa-se que mesmo os métodos de purificação com cinzas da casca de arroz ultrapassem o limite estabelecido pela ANP, quando comparados ao método sem purificação (SP) a cinza foi capaz de reduzir entre 89,44% (C+E) e 95,2% (L+C+E) de glicerina livre, indicando assim, que a cinza consegue adsorver certa quantidade de glicerina do biodiesel. Entre os métodos onde se utilizou a filtração através das cinzas da

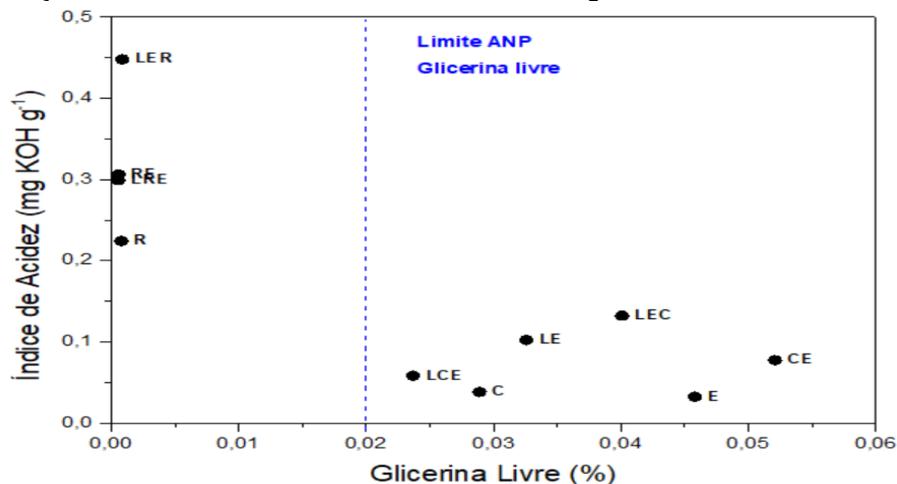
casca de arroz o método no qual o biodiesel passou por lavagem seguida de filtração nas cinzas da casca de arroz e estufa (L+C+E) apresentou maior percentual de redução da glicerina livre (95,2%). Quando se compara o método L+C+E com o método onde só se utilizou estufa (E), o método L+C+E adsorveu 4,48% a mais de glicerina livre e quando comparado ao método onde o biodiesel passou por lavagem e estufa (L+E), o método L+C+E apresentou apenas um aumento de 1,7% de adsorção e não apresentou diferença significativa pelo teste de média por Simes-Hochberg. De acordo com Santos *et al.* (2016), as cinzas da casca de arroz conseguem adsorver a glicerina livre devido a interação dos grupos hidroxilas das moléculas de glicerol com a sílica, que constitui cerca de 90% das cinzas da casca de arroz. Conforme Manique *et al.* (2012), o processo de adsorção da glicerina livre pode ser justificado porque a superfície da cinza de casca de arroz apresenta predominância de poros grandes o que permite a fixação de grandes moléculas facilitando a difusão das espécies a serem adsorvidas.

Faccini *et al.* (2011) em seus testes em biodiesel sem nenhum tipo de purificação determinaram a glicerina livre igual a 0,26%, valor menor que o determinado no método SP. Manique *et al.* (2012) em seus trabalhos utilizando cinza de casca de arroz como adsorvente para purificação de biodiesel de óleo residual de fritura realizaram os experimentos com concentrações de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (m/m) de cinza e compararam com outros dois métodos de purificação diferentes, além do biodiesel sem purificação. Para o biodiesel sem purificação os autores encontraram $0,00792 \pm 0,00003\%$ de glicerina livre, já na purificação com as cinzas da casca de arroz a concentração que apresentou melhor resultado foi a purificação com 4% (m/m), onde foi encontrado $0,00420 \pm 0,00003\%$ de glicerina livre, quando comparado aos métodos do presente trabalho o resultado se mostra bem abaixo que os encontrados. Santos *et al.* (2016) realizaram trabalho similar a este, onde avaliaram a purificação do biodiesel etílico por adsorção utilizando o resíduo cinza de casca de arroz (CCA) e a resina comercial Amberlite BD10DRY, além de comparar com a eficiência desses adsorventes com o método de lavagem aquosa. Os autores obtiveram $0,001 \pm 0,0001\%$ de glicerina livre quando realizaram a lavagem aquosa, $0,0085 \pm 0,0003\%$ através da filtração empregando a resina Amberlite BD10DRY e $0,0037 \pm 0,001\%$ quando utilizaram cinzas de casca de arroz, percebe-se que a resina apresentou menor desempenho na filtração quando comparada as cinzas da casca de arroz, desempenho esse divergente com o encontrado neste trabalho.

4.2.6 Índice de acidez x Glicerina Livre

A Figura 6 apresenta a correlação entre o índice de acidez e teor de glicerina livre.

Figura 6. Correlação entre os resultados de índice de acidez e glicerina livre.



Nota: SP= sem purificação; E= estufa (110 °C por 1 hora); L= (Lavagem com água destilada a 60 °C - 5 x 100 mL); R= Filtração em resina Amberlite; C= Filtração em cinzas da casca de arroz.

Realizando a comparação entre os resultados das análises do índice de acidez e glicerina livre é possível observar que para todos os métodos onde se fez uso da resina Amberlite BD10DRY a glicerina livre se apresentou abaixo do limite estabelecido pela ANP. O índice de acidez, entretanto, apesar de todas as amostras se encontrarem em conformidade com a ANP, nas que foram obtidas através do uso de resinas apresentaram valores superiores às que utilizaram cinzas da casca de arroz ou nos métodos onde não se usou nenhum tipo de filtração (E e L+E).

Quando são comparados os métodos onde se fez uso da resina Amberlite BD10DRY e o método sem nenhum tipo de purificação (SP), observa-se que após passar na resina o biodiesel teve um aumento de 0,246 mg KOH g⁻¹ quando se utilizou filtração em resina e aquecimento em estufa (R+E), 0,239 mg KOH g⁻¹ purificando através da lavagem, filtração em resina e aquecimento em estufa (L+R+E), 0,388 mg KOH g⁻¹ purificando com lavagem, aquecimento em estufa e filtração em resina (L+E+R) e 0,164 mg KOH g⁻¹ quando se utilizou somente resina (R). Indicando assim, que o uso da resina Amberlite BD10DRY na purificação do biodiesel por via seca pode ocasionar elevação no índice de acidez do biodiesel.

Esse aumento no índice de acidez do biodiesel causado pelo uso da resina Amberlite BD10DRY também foi observado por Banga *et al.* (2015) que observaram um valor de índice de acidez para biodiesel sem purificação de 0,283 mg KOH g⁻¹, e quando empregaram uma mistura de Amberlite BD10Dry e Tulsion T-45 BD para a purificação

determinaram índice de acidez de 1,132 mg KOH g⁻¹, apresentando assim, aumento de 0,849 mg KOH g⁻¹ após a purificação com a resina.

Como observado, a filtração com cinza de casca de arroz, apesar de adsorver grande quantidade, de glicerina livre, não apresentou eficiência para atender o limite estabelecido. Assim, como a filtração com resina, apesar de atender o limite de acidez estabelecido, apresentou característica de elevar a acidez do biodiesel. Uma alternativa seria utilizar as cinzas da casca de arroz como pré-filtro ou pós-filtro da filtração em resina Amberlite BD10DRY. Com esse método poderia evitar a elevação do índice de acidez causado pela resina, além de filtrar os resíduos de glicerina livre que não fossem removidos durante a filtração com as cinzas, além de poder contribuir para maior vida útil da resina.

5. CONCLUSÕES

Tanto a purificação por via úmida quanto por via seca contribuíram para que o biodiesel se apresentasse em conformidade com a resolução. Além de que, a purificação se mostrou um critério importante para o aspecto e redução do teor de glicerina livre do biodiesel.

Quando levados em consideração os limites estabelecidos pela Resolução nº 45/2014, entre os métodos de purificação utilizados, observou-se que os métodos onde se aplicou o uso de resina Amberlite BD10DRY todos os parâmetros avaliados atenderam a especificação da ANP. Em relação aos métodos onde utilizou-se a filtração através das cinzas da casca de arroz, o biodiesel apresentou, apenas, o teor de glicerina livre superior aos limites estabelecidos. Ainda assim, a cinza de casca de arroz se apresentou cerca de 4,48% mais eficiente na remoção da glicerina quando se compara com o método empregando apenas aquecimento em estufa (E), mas não apresentou diferença significativa quando comparada ao método empregando lavagem seguido de aquecimento em estufa (LE).

Percebeu-se que em relação ao índice de acidez, mesmo todos os biodieseis se encontrando em conformidade com a norma, o biodiesel purificado com cinzas da casca de arroz apresentou valores mais baixos do que aqueles obtidos quando se empregou a resina Amberlite BD10 DRY na purificação, quando comparada ao método SP, a filtração com resina contribuiu para o aumento da acidez do biodiesel.

Os resultados obtidos indicam que nas condições em que a purificação foi realizada neste trabalho, a cinza de casca de arroz não se mostrou efetiva apenas para a adequação ao teor exigido pela ANP para a glicerina livre, mesmo apresentando redução em relação ao biodiesel de óleo de algodão não purificado. Apesar disso, as cinzas da casca de arroz podem futuramente, com mais estudos, ser utilizado como pré-filtro e/ou pós-filtro na etapa de purificação do biodiesel. Os resultados em conjunto são relevantes como referência e estudos complementares devem ser realizados para otimização das condições no sentido de tentar melhorar o percentual de redução da glicerina para atender a especificação da ANP.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15771: Biodiesel – determinação de glicerina livre – método volumétrico**. Rio de Janeiro. 2009.

ALEXANDRE, E. C. F.; SILVEIRA, E. V.; CASTRO, C. F. S.; SALES, J. F.; OLIVEIRA, L. C. S.; VIANA, L. H.; BARBOSA, L. C. A.; Synthesis, characterization and study of the thermal behavior of methyl and ethyl biodiesel produced from tucumã (*Astrocaryum huaimi* Mart.) seed oil. **Fuel**. v.161, p 233–238. 2015.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M.; Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 90, p. 356-369. 2018.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 45, 25 de agosto de 2014**.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico Matéria-prima 2021**. Link: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJINDg0ZTg5NjBliwidCI6IjQ0OTImNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22> . Acesso em: 19/10/2022.

ARENAS, E., VILLAFÁN-CÁCERES, S. M.; RODRÍGUEZ-MEJÍA, Y.; GARCÍA-LOYOLA, J. A.; MASERA, O.; SANDOVAL, G.; Biodiesel Dry Purification Using Unconventional Bioadsorbents. **Processos**. v. 9, n 2, 194. 2021.

ASTM. **D 445 – 06: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. West Conshohocken, PA. 1997.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ A. R. A.; .SULAIMAN, N.M.N.; Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**. v. 88, e. 12, p. 4239-425. 2011a.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.; Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**. v. 36, e. 2, p. 437-443. 2011b.

BANGA, S.; VARSHNEY, P. K.; KUMAR, N. Purification of *Jatropha curcas* based biodiesel by dry washing using banana peel and mushroom powder as natural adsorbents. **Biofuel**. V. 6. P. 261 -267. 2015.

BARNWAL, B. K. e SHARMA, M. P.; Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.v. 9, e. 4, p. 363-378. 2005.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L.; Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**. v. 144, e. 3, p. 459-465. 2008.

BOOG, J.H.F.; SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; TUBINO, M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. **Fuel**. v. 90, n. 2, p. 905-907. 2011.

BORGES, K. A.; BATISTA, A. C. F.; RODRIGUES, H. S. TERRONES, M. H.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; Production of methyl and ethyl biodiesel fuel from pequi //oil. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**. v. 48, n. 2. 2012.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. C.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 28, n. 3, p. 564-570, jul.-set. 2008.

CARDOSO, L. C.; ALMEIDA, F. N. C.; SOUZA, G. K.; ASANOME, I. Y.; PEREIRA, N. C.; Synthesis and optimization of ethyl esters from fish oil waste for biodiesel production. **Renewable Energy**. v. 133, p. 743e748. 2019.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P.; DEVI, G. K.; A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**. v. 1–2, p. 1-6. 2020.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 16, de 6 de setembro de 2021**.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018**.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011.

FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MUNOZ, R. A. A.; TERRONES, M. G. H. Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658–661, 2012.

FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S. K. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy** . v. 32, n. 5, p. 844-851, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative Stability Of Biodiesel Fromsoybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. **Sci. Agric.**, v. 62, n. 3, p. 291-295, may-june 2005.

FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; ARRUDA, D. T. D.; JÚNIOR, J. H. S.; PORTO, D. L.; RICARDO, N. M. P. S.; Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TGFTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (*Caryocar brasiliensis*) as energetic raw material. **Fuel**. v. 245, p. 398–405. 2019.

GOMES, M. C. S.; FERREIRA, M. Z.; TONELLI, V. P.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C. Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 4, p. 415-419, 2011.

GONÇALVES, T. J. D.; **Avaliação do uso da fibra do coco como adsorvente para purificação do biodiesel e da glicerina**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2021. 52 p.

GOPINATH, A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN , G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **Renewable Energy**. v. 34, e. 7, p. 1806-1811, 2009.

GRANJO, J. F. O.; DUARTE, B. P. M.; OLIVEIRA, N. M. C.; Integrated production of biodiesel in a soybean biorefinery: Modeling, simulation and economical assessment. **Energy**. v.129, p. 273-291. 2017.

HSIAO, M. -C.; KUO, J. -Y.; HSIEH, P. -H.; HOU, S. -S.; Improving Biodiesel Conversions from Blends of High- and Low-Acid-Value Waste Cooking Oils Using Sodium Methoxide as a Catalyst Based on a High Speed Homogenizer. **Energies**. v. 11, n. 9:2298. 2018.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; Manual de biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006, 89p.

KUMAGAI, S.; NOGUCHI, Y.; KURIMOTO, Y.; TAKEDA, K.; Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks. **Waste Management**. v. 27, e. 4, p. 554-561. 2007.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; GALINA, S. V. R.; PORTO, G. S.; The methylic versus the ethylic route: considerations about the sustainability of Brazilian biodiesel production. **Environ Dev Sustain**. v. 19, p. 637–651. 2017.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 600-603. 2007.

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

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B.; Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**. v. 92, e. 1, p. 56-61. 2012.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Reação de Transesterificação: Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim**. v. 5, p. 63-73. 2013.
MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006**.

MME – Ministério de Minas e Energia. MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10% ao longo de 2022. Disponível em: [https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022#:~:text=MME%20reafirma%20o%20acerto%20da,de%202022%20%E2%80%94%20P,ortugu%C3%AAs%20\(Brasil\)](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022#:~:text=MME%20reafirma%20o%20acerto%20da,de%202022%20%E2%80%94%20P,ortugu%C3%AAs%20(Brasil).). Acesso em: 30 out. 2022.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 14 p.

NEGM, N. A.; SHAALANB, M. A.; BAROUTY, G. S.; MOHAMEDA, M. Y.; Preparation and evaluation of biodiesel from Egyptian castor oil from semi-treated industrial wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 63, p. 151-156. 2016.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v. 23, n.4, p 531-537. 2000.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, A. T.; BATISTA, A. C. F.; RODRIGUES, H. S.; STRADIOTTO, N. R.; A Simple and Fast Method for the Production and Characterization of Methylic and Ethylic

Biodiesels from Tucum Oil via an Alkaline Route. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**. 2011.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O.; Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam*. **HOLOS**. Ano 28, v. 1. 2012.

ONUKWULI, D. O.; EMEBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 26, n. 1, p. 103-110, 2017.

PEITER, A. S.; LINS, P. V.S.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; PIMENTEL, W. R. O.; MENEGHETTI, S. M. P.; Stirring and mixing in ethylic biodiesel production. **Journal of King Saud University – Science**. V. 32, p. 54–59. 2020.

PICCIN, J. S.; MAGRO, F. G.; BRÍÃO, V. B.; LUCIANE MARIA COLLA, L.; Purificação de biodiesel por adsorventes: uma revisão. **Vetor**. v. 25, n. 2, p. 68-75. 2015.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B.M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; DE OLIVEIRA, D. M.; FONTOURA, L. A.M.; CRIZEL, M. G.; MESKO, M. F.; DOS SANTOS, V. O. B.; PEREIRA, C. M. P. Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6, n. 4, p. 884-897, 2014.

RODRIGUES, E. R. R.; SILVA, M. B. P. O.; ANDRADE, G. S. S.; LODI, L.; Purificação do biodiesel pela adsorção com fécula de mandioca. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIACAI CIENTIFICA, Uberlândia – MG, 2019. **Anais [...]** Universidade Federal de Uberlândia-MG. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobecic2019/EAT108.pdf>. Acesso em: 24 de junho de 2021.

ROHM e HAAS. Purification of biodiesel with Amberlite™BD10DRY. Simple Process. Cost Effective Solution. Users Guide. **Rohm and Haas Company**: Philadelphia, PA, USA, 2006.
ROHM e HAAS. Amberlite™BD10DRY™ Simple Process. Cost Effective Solution. Users Guide. **Rohm and Haas Company**: Philadelphia, PA, USA, 2008.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P.; Technical analysis of biodiesel production from residual fry oil. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**. v. 4, n. 1. 2018.

SANTOS; F. D.; CONCEIÇÃO; L. R. V.; CASTRO, H. F. Avaliação de adsorventes e otimização das condições de aplicação na purificação do biodiesel etílico. *In*: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016. **Anais eletrônicos [...]** Campinas, Galoá, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/avaliacao-de-adsorventes-e-otimizacao-das-condicoes-de-aplicacao-na-purificacao-do-biodiesel-etilico?lang=pt-br>. Acesso em: 01 nov. 2022.

SAYDUT, A.; KAFADAR, A. B.; AYDIN, F.; ERDOGAN, S.; KAYA, C.; HAMAMCI, C.; Effect of homogeneous alkaline catalyst type on biodiesel production from soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] oil. *Indian Journal of Biotechnology*. v. 15, p. 596-600. 2016.

SCHNEIDER, L. T.; **Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Cascavel – PR, 2017. p. 81.

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

SILVA, M. B. P. O.; RODRIGUES, E. R. R.; ANDRADE, G. S. S.; LODI, L.; Purificação do biodiesel através de adsorção utilizando amido de milho. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIACAI CIENTIFICA*, Uberlândia – MG, 2019. **Anais [...]** Universidade Federal de Uberlândia-MG. <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobecic2019/EAT118.pdf>. Acesso em: 24 de junho de 2021.

SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; TUBINO, M. Molecular absorption spectrophotometric method for the determination of phosphorus in biodiesel. **Fuel**. v. 90, e. 11, p. 3485-3488. 2011.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI S. L.; SHARMA, S.; SHARMA, P. K.; JHALANI, A.; A review on feedstocks, production processes, and yield for diferente generations of biodiesel. **Fuel**. v. 262, p. 1-15. 2020.

SOARES, S.; LIMA, M. J.A.; ROCHA, F. R. P. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 195–199. 2017.

SOUZA, M. C. G.; DE OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, A. T.; FARIA, A. M.; BATISTA; A. C. F.; Methylic and ethylic biodiesel production from crambe oil (*Crambe abyssinica*): New aspects for yield and oxidative stability. **Renewable Energy**. v.163, p. 368-374. 2021.

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

TUBINO, M. e ARICETTI, J.A. A Green Potentiometric method for determination of the Acid number of Oils and Fats. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, n.10, p. 1691-1696. 2013a.

TUBINO, M. e ARICETTI, J.A. A green potentiometric method for the determination of the iodine numebr of biodiesel. **Fuel**, v. 103, p. 1158. 2013b.

VELJKOVIĆ, V. B.; BANKOVIĆ-ILIC, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 49, p. 500-516. 2015.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. **Fuel**. v. 180, p. 164-174. 2016.