



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

"Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro"

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO COM ÓLEO DE FRITURAS POR SORÇÃO EM VERMICULITA

GUIMARÃES¹, R.; COSTA^{2*}, A. E.; GOUVÊA², C. A. K.; PROENÇA², M. B.

¹ Bolsista de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq – UNISOCIESC ² Docentes – DEQ/UNISOCIESC

(*) Orientadora de Iniciação Científica

Departamento de Engenharia Química – Centro Universitário Tupy
Endereço – Rua Albano Schmidt, 3333 - Joinville, SC – CEP 89.206-001,
e-mail: aelcosta@hotmail.com

RESUMO - Este trabalho tem por objetivo avaliar a etapa de purificação do biodiesel para a remoção do glicerol livre utilizando sorção em vermiculita, um material alternativo de baixo custo. O biodiesel utilizado nos experimentos foi cedido pela empresa Ecobiosul do Brasil Ltda (Araquari, SC), produzido a partir de óleo residual de frituras e metanol. Os resultados de sorção em vermiculita foram comparados com os obtidos usando a resina comercial Purolite® PD206 e usando diatomita (COSTA, 2008). Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada em temperatura ambiente, nos quais o material sorvente foi adicionado ao biodiesel e submetido à agitação mecânica por tempos pré-determinados. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticular foram aplicados para análise do comportamento dos materiais. As análises de teor de glicerol livre (GL) foram realizadas por cromatografia gasosa. Tanto a vermiculita quanto a diatomita mostraram desempenho compatível com o da resina PD206 na remoção de glicerol livre do biodiesel. Assim, a sorção mostra-se como um método eficiente para purificação de biodiesel e a vermiculita comportou-se um material alternativo com potencial para remoção de glicerol livre do biodiesel, dentre outros contaminantes.

Palavras-chave: Glicerol Livre, Remoção, Cinética.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de combustíveis alternativos e renováveis é relativamente antigo. A primeira divulgação oficial sobre o uso de óleo vegetal como combustível ocorreu em 1900, quando Rudolf Diesel apresentou ao público um motor diesel funcionando com óleo de amendoim, durante a exposição mundial de Paris (GAZZONI, 2011). No Brasil, estudos e testes são feitos pelo INT

(Instituto Nacional de Tecnologia) desde a década de 20, em busca de combustíveis alternativos. Na década de 60, surgiu o que se denomina, atualmente, como biodiesel.

Ao lavar as impurezas do café com álcool proveniente da cana de açúcar, notou-se a liberação de glicerina, decorrente da reação entre o álcool e o óleo do café (CORTEZ, 2008). Não obstante que o biodiesel possa ser produzido por diferentes métodos, o mais adequado é a transesterificação por apresentar

um produto final com características similares ao do óleo diesel mineral. Para que essa reação ocorra é necessária uma matéria-prima graxa como, por exemplo, óleo de soja ou outro óleo vegetal, ou mesmo óleo de cozinha usado. É adicionado ao óleo vegetal um álcool de cadeia curta, com o metanol ou o etanol e um catalisador (ácido ou básico), resultando em ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol, esse último um coproduto da reação. A transesterificação consiste em uma sequência de reações reversíveis consecutivas. O primeiro passo é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguido pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, de monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster em cada etapa (COSTA, 2008).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) publicou em 2008 a sua Resolução número 7, onde estabelece quais devem ser as características para que o biodiesel possa ser comercializado (ANP, 2008). A qualidade do biodiesel é um fator de grande influência na decisão sobre o aumento ou não do índice da adição do biodiesel ao óleo diesel. Isto interessa muito os empresários da área, pois o aumento obrigatório do biodiesel no óleo diesel significa maior demanda (FREITAS, 2011). Desta forma, para se obter biodiesel de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP é fundamental que esse passe por uma etapa de purificação.

Após a reação de transesterificação, segue a remoção do álcool remanescente e a separação parcial da glicerina pelo método de decantação e, por fim, é efetuada a etapa de purificação final do biodiesel, com o objetivo de remover traços de contaminantes, o que normalmente é realizado utilizando-se lavagem aquosa. No entanto, esse método de purificação possui como desvantagem o grande consumo de água e a consequente geração de efluentes, limitando a localização da usina a determinadas regiões e fazendo com que seja necessário maior investimento em etapas de tratamento (COSTA, 2008).

Em virtude disso, é essencial a concepção de novos métodos que venham a substituir o procedimento utilizado atualmente, vindo a evitar, dessa forma, os problemas

expostos. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método de purificação final de biodiesel proveniente de óleos residuais de fritura por sorção, utilizando vermiculita como sorvente alternativo, a fim de substituir resinas comerciais com custos elevados e eliminar a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres. Por fim, deseja-se avaliar a eficiência do sorvente alternativo em relação à remoção de traços de glicerol livre (glicerina) do biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Biodiesel

O biodiesel utilizado nos ensaios foi cedido pela empresa Ecobiosul do Brasil Ltda, localizada na cidade de Araquari em Santa Catarina. O método utilizado para a produção foi a transesterificação em escala industrial a partir de óleo residual de frituras e metanol. Na Tabela 1, podem ser observadas as propriedades iniciais do biodiesel.

Tabela 1 – Propriedades iniciais do biodiesel.

Densidade - ρ (kg m^{-3})	Glicerina livre - GL (% massa)
0,877	0,254

Sorventes

Após um estudo foram selecionados dois materiais com características adsorptivas e adsorptivas para serem avaliados quando à remoção do glicerol livre de biodiesel: vermiculita e diatomita. Com a finalidade de ter um padrão para os ensaios e comparar os resultados obtidos, utilizou-se uma resina comercial específica para purificação do biodiesel.

Diatomita: A diatomita utilizada nos ensaios é produzida pela Diatom Mineração Ltda., identificada como M-4D, a qual custa, em média, R\$ 2,50/kg (COSTA, 2008).

Vermiculita: A vermiculita também foi utilizada como material sorvente nos ensaios, a qual custa, em média, R\$0,50/kg.

Resina Comercial PD206: A resina comercial específica utilizada nos ensaios foi a PD206. Essa resina é específica para purificação do biodiesel produzido através do processo de transesterificação. É produzida pela Purolite®, seu custo médio é R\$34,14 acrescido de 5% de IPI, por kg. Na Tabela 2 são apresentadas as características da Purolite® PD206.

Tabela 2 – Características básicas da resina PD206 (SILVA, 2009).

Características básicas	
Aplicação	Purificação de biodiesel
Estrutura polimérica	Poliestireno em gel ligado transversalmente com divinilbenzeno
Aparência	Contas esféricas rígidas
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Forma iônica de troca	H ⁺

Cinéticas de Sorção

Ensaio cinéticos: Os ensaios foram realizados em batelada em temperatura ambiente. Em béqueres de 100mL foram adicionados 40mL de biodiesel e 0,5g de sorvente. Em seguida os béqueres foram submetidos à agitação mecânica por períodos entre 1 e 180 minutos. Posteriormente, separou-se o sorvente através do processo de filtração a vácuo. Por fim, para determinar a quantidade de glicerol livre nas amostras após o processo de sorção, realizou-se análise de cromatografia gasosa, conforme a norma EN 14105 (CEN, 2010).

Modelos cinéticos: Foram aplicados três modelos para avaliar o comportamento cinético dos ensaios de sorção, sendo estes: modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular (CRINI, 2007).

O modelo de pseudo-primeira ordem se fundamenta na equação de Lagergren (CRINI, 2007). A Equação 1 apresenta a forma linearizada deste modelo.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Para que este modelo seja adequado para representar os dados experimentais, é fundamental que o resultado de $\log(q_e - q_t)$ versus t seja uma equação linear.

A forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem é apresentada na Equação 2.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Similarmente, para que este modelo seja adequado para representar os dados, é necessário que o resultado de t/q_t versus t seja uma equação linear.

A Equação 3 apresenta o modelo de difusão intraparticular. Caso este represente bem os dados, um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resultará em uma relação linear.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinéticas de Sorção

Na Figura 1 são apresentados os resultados referentes ao teor de glicerol livre versus tempo para os materiais analisados.

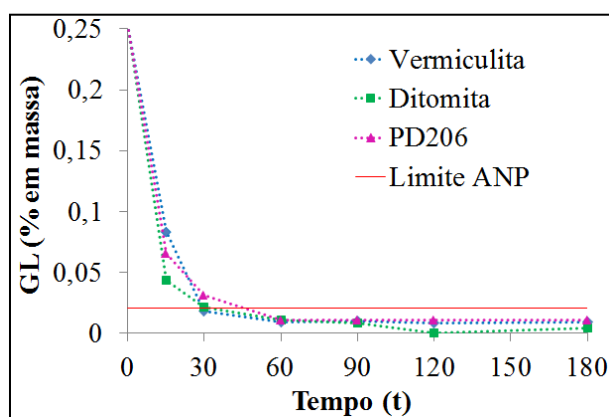


Figura 1 – Teores de GL x Tempo para os resultados dos ensaios cinéticos.

A partir da Figura 1, observa-se que a vermiculita, a diatomita (COSTA, 2008) e a resina comercial alcançaram índices menores do que o valor de 0,02% em massa de glicerol livre estipulado pela ANP. Porém, a vermiculita e a diatomita reduziram os teores

mais rapidamente, em cerca de 30 minutos. Já a resina comercial levou cerca de 60 minutos para alcançar o valor especificação pela ANP.

Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes de regressão linear obtidos no ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os valores dos coeficientes de regressão indicam que os ajustes por esse modelo não foram satisfatórios.

Tabela 3 – Coeficientes de regressão linear do modelo de pseudo-primeira ordem.

Sorvente	Vermiculita	Diatomita	PD 206
Coef. de regressão R^2	0,808	0,835	0,940

Na Tabela 4 são apresentados os coeficientes de regressão e os parâmetros relativos aos ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 2). Os coeficientes de regressão próximos a um (1) indicam o bom ajuste. Tanto o adsorbato em estudo (glicerol) quanto o meio no qual este se encontra disperso (biodiesel) são orgânicos. Trata-se, portanto, de um meio com mobilidade iônica relativamente baixa. Isto leva ao pressuposto de que a adsorção do glicerol livre nos materiais estudados ocorre por forças físicas. A adsorção física depende da disponibilidade de área superficial livre nas partículas de adsorvente. Desta forma, no início do processo a adsorção ocorre rapidamente, pois ainda há muita superfície livre no adsorvente. Quanto mais próximo do equilíbrio, mais lenta será a adsorção, pois a área superficial do adsorvente está cada vez mais ocupada pelo adsorbato. Tal comportamento é comparável a uma equação de segunda ordem, motivo pelo qual o modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor o processo.

Tabela 4 – Coeficientes do modelo de pseudo-segunda ordem.

Sorvente	q_{exp} (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
Vermiculita	172,59	175,43	0,003	0,999
Diatomita	135,69	136,98	0,004	0,998

PD206	156,18	156,25	0,004	0,998
-------	--------	--------	-------	-------

Na Figura 2 são apresentados os dados experimentais e o ajuste obtido usando o modelo de pseudo-segunda ordem, comprovando que este representou adequadamente o comportamento dos materiais estudados.

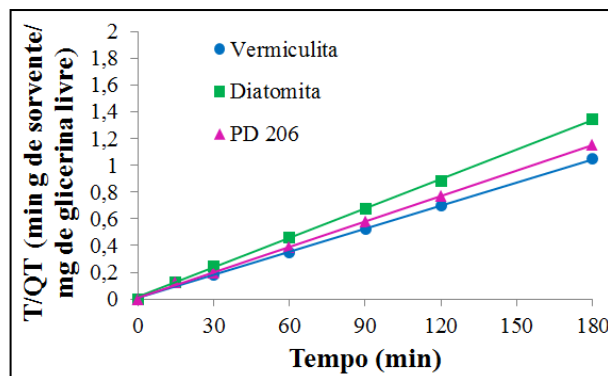


Figura 2 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O modelo de difusão intraparticular não representou de maneira satisfatória os comportamentos dos materiais. Na Tabela 5, são apresentados os coeficientes de regressão linear para o modelo de difusão intraparticular.

Tabela 5 – Coeficientes de regressão linear do modelo de difusão intraparticular.

Sorvente	Vermiculita	Diatomita	PD 206
Coef. de regressão R^2	0,601	0,545	0,565

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios cinéticos de sorção pode-se concluir que tanto a vermiculita quanto a diatomita apresentaram bom desempenho na remoção de glicerol livre do biodiesel, apresentando comportamentos similares ao da resina comercial específica para essa finalidade.

Comparando os desempenhos da vermiculita e da diatomita, observa-se que ambos os materiais resultaram em um biodiesel com teor de glicerol livre permitido pela ANP (0,02% em massa) em um tempo de sorção inferior a 60 minutos. Referente aos modelos cinéticos aplicados, o modelo de pseudo-segunda ordem representou

adequadamente os dados experimentais de sorção, para os três materiais avaliados.

A remoção de glicerol livre por sorção se mostra um método ambientalmente mais adequado para a purificação de biodiesel, em comparação à lavagem aquosa, vindo a eliminar o uso de água no processo e a consequente geração de efluentes que, obrigatoriamente, devem ser tratados.

NOMENCLATURA

C: Constante que representa o coeficiente linear do modelo de difusão intraparticular (mg sólido/g sorvente)

k_1 : Constante da equação cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 : Constante da equação cinética de pseudo-segunda ordem (g sorvente/mg sólido min)

k_i : Constante de difusão intraparticular (mg sólido/g sorvente $\text{min}^{1/2}$)

q_e : Quantidade de sólido presente no sorvente no equilíbrio (mg sólido/g sorvente)

q_t : Quantidade de sólido presente no sorvente no tempo t (mg sólido/g sorvente)

t: Tempo (min)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. Resolução ANP N° 7. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel>. Acesso em: 20 set. 2013.

CEN - Comité Européen de Normalisation. EN 14214 - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2010.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; *et al.* Biomassa para energia. Campinas: UNICAMP, 2008.

COSTA, A.E. Purificação por adsorção de biodiesel etílico obtido por transesterificação de óleo residual de fritura. 2008, 162p. Tese (Qualificação para Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC-SC, Florianópolis.

CRINI, G.; PEINDY, H.N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. basic green 4 (Malachite Green) from aqueous

solutions by adsorption cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. 2007, Elsevier, v. 57, p. 97-110.

FREITAS, Rubens Cerqueira; DUARTE, Alice. Controle de qualidade. BiodieselBR, Curitiba: BiodieselBR, n.21, fev./mar. 2011. 58 p.

GAZZONI, D. L. História do biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 20 set. 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Às empresas Purolite® e Ecobiosul do Brasil Ltda. pelo fornecimento de amostras de adsorvente e biodiesel, respectivamente.