

# **ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DA MACAÚBA PROVENIENTE DA TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA.**

C. Y. AOQUI<sup>1</sup>, L. F. SCHIAVINATTO<sup>1</sup>, T. L. B. PASA<sup>1</sup>, S. H. B. FARIA<sup>1</sup>, N. C. PEREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: carla\_aoqui@hotmail.com

**RESUMO** – Atualmente, há a necessidade da utilização de combustíveis que possam ser produzidos a partir de fontes renováveis. A aplicação do biodiesel como alternativa ao diesel é possível, obedecendo regras impostas pela Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural (ANP). Contudo, depois de produzido, o biodiesel deve ser purificado, a fim de atender as especificações da ANP. A lavagem úmida é comumente utilizada nos processos industriais para esta purificação. Este trabalho teve como objetivo realizar um processo de adsorção como uma etapa complementar a lavagem úmida do biodiesel. Foi utilizado o carvão ativado granulado sem modificação química para adsorção do glicerol, e realizado o estudo cinético dessa adsorção. O biodiesel da lavagem úmida teve uma porcentagem de glicerol livre muito próxima ao limite estipulado pela ANP (0,018%) e após o tempo máximo de contato com o adsorvente (180 min) este teor diminuiu para 0,0026%. O processo se mostrou satisfatório para complementar a lavagem úmida visando a purificação do biodiesel.

## **1. INTRODUÇÃO**

As principais fontes de energia conhecidas atualmente são os combustíveis fósseis, que possuem uma reserva limitada. Surge a necessidade da busca de combustíveis alternativos para a produção de energia que possam ser produzidos por fontes renováveis, como a biomassa (SHUCHARDT, et al.1998), (PETERSON, 1998). Destacam-se, então, os óleos vegetais como uma alternativa para a obtenção do biodiesel, o qual se define por um líquido derivado de biomassa renovável e que pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo (CHAIMSOHN, 2010). O presente trabalho tem como matéria prima o biodiesel proveniente do óleo extraído da polpa de macaúba, um fruto que pode ser encontrado em grande parte do território brasileiro (LORENZI, 2004).

### **1.1. Biodiesel**

A definição química do biodiesel é descrita como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivados de fontes de lipídios renováveis, tais como óleos vegetais ou gorduras animais. Dentre os vários métodos existentes para a produção do biodiesel, os mais conhecidos são: transesterificação, esterificação e reação simultânea.

A busca de matéria prima de baixo custo faz com que aumente a utilização de óleos com grandes quantidades de ácidos graxos. Atualmente, para maximizar a conversão do óleo em ésteres etílicos utiliza-se catalisadores que realizam simultaneamente esterificação e transesterificação, ou realizam em duas etapas. (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009).

Catalisadores sólidos de permuta iônica são os mais utilizados para a reação de esterificação. A Amberlyst 15 possui grande capacidade de troca iônica e é praticamente insolúvel em solventes orgânicos e água. Dentre as várias vantagens de sua utilização as principais são: a elevada seletividade e atividade catalítica, alta resistência a choques térmicos e mecânicos, elevada estabilidade e resistência após várias utilizações. (YADAV e THATHAGAR, 2002; HELWANI *et al.*, 2009).

## 1.2. Qualidade do biodiesel

O estabelecimento de padrões de qualidade, apresentados na Tabela 1, cujos limites são determinados pela ANP, possuem extrema importância para o biodiesel visto que a qualidade de um combustível deve ser assegurada sob qualquer situação, assim como a garantia dos direitos dos consumidores e a preservação do meio ambiente. É necessário, pois, especificar o biodiesel para garantir sua qualidade e ter um produto adequado ao uso. (MOURA, 2008). A seguir, na Tabela 1, encontram-se as especificações do biodiesel com seus respectivos limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 1: Especificações do biodiesel, com os limites permitidos.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0
Teor de éster, min	% massa	96,5
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre, máx	% massa	0,02

Fonte: ANP (2013)

## 1.3. Purificação

Ao final da transesterificação, é necessária uma etapa de purificação do biodiesel, que consiste na remoção dos excessos de glicerol, álcool e demais sedimentos e também na neutralização dos catalisadores utilizados (DIB, 2010).

A presença de contaminantes, como ésteres, são prejudiciais ao meio ambiente. Logo, o biodiesel deve ser lavado e desumidificado para que suas características se enquadrem nas especificações desejadas.

Faccini *et al.*, (2011) fizeram um estudo sobre a purificação do biodiesel por uma via seca, utilizando como adsorvente o Magnesol® e a Sílica. Os resultados obtidos demonstraram que, utilizando 1% de Magnesol® e 2% de Sílica, o biodiesel purificado apresentou características físico-químicas dentro das normas brasileiras.

O presente trabalho teve como objetivo a purificação do biodiesel proveniente da lavagem úmida pelo processo de adsorção. A principal característica analisada foi a cinética de adsorção do glicerol existente no biodiesel de óleo da polpa de Macaúba.

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se o biodiesel obtido pela reação de transesterificação. O álcool residual contido no biodiesel foi retirado utilizando-se um rota-evaporador. Posteriormente, o biodiesel foi lavado com água a 90°C e a umidade retirada novamente por rota-evaporação. Assim, o biodiesel lavado seguiu para a adsorção, utilizando como adsorvente o carvão ativado granulado cedido pela Alpha Carbo.

Para as análises de cinética de adsorção de glicerol, foram utilizados 8 erlenmeyers de 125 mL nos quais foram adicionados 20 g de biodiesel e 5% em massa do carvão ativado. O adsorvente e o biodiesel de cada erlenmeyer ficaram em contato em variados tempos de adsorção de 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, a 25°C. No final do processo, ambos foram separados por filtração comum e o teor de glicerol residual foi determinado segundo a metodologia modificada baseada no método oficial da AOCS.

Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898) foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente do glicerol residual.

As equações dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren, segundo (HO, 2004) são mostradas a seguir:

$$q = q_e - q_e * \exp(-k_1 * t) \quad (1)$$

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

q- quantidade de glicerol por massa de adsorvente em mg g<sup>-1</sup>.

q<sub>e</sub>- quantidade de glicerol por massa de adsorvente em mg g<sup>-1</sup> no equilíbrio

k<sub>1</sub>- constante cinética de primeira ordem em min<sup>-1</sup>

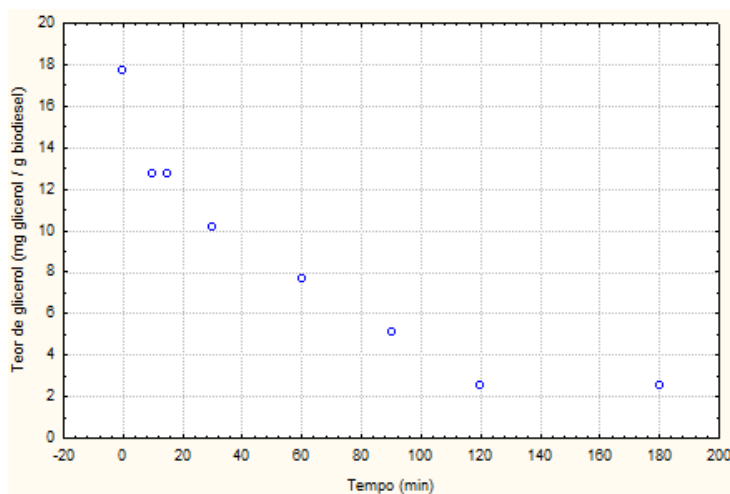
k<sub>2</sub>- constante cinética de segunda ordem em g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

t- tempo de contato entre o adsorvente e a solução em min.

## 3. RESULTADOS

A cinética de remoção do glicerol a 25°C proveniente da adsorção utilizando carvão ativado com uma área superficial de 816,6 m<sup>2</sup>/g e diâmetro médio de poros de 11,19 Å é apresentada na Figura 1. Nesta, pode-se perceber que a diminuição do teor de glicerol do biodiesel é proporcional ao aumento do tempo de contato do mesmo com o adsorvente.

Figura 1 – Cinética de adsorção do glicerol no biodiesel do óleo de Macaúba à 25°C.



Como pode ser visto na Figura 1 o equilíbrio da cinética de adsorção foi atingido por volta dos 120 minutos, com teor de glicerol menor que 0,003%, índice abaixo do máximo permitido pela norma da ANP (0,02%).

No tempo de 60 minutos, o índice de glicerol (0,008%) já apresentava um valor razoavelmente baixo em relação ao seu valor inicial (0,018%), entretanto, ao final do tempo de adsorção foi possível obter um menor valor do índice de glicerol (0,0026%), o qual se encontra dentro do limite da ANP.

Weber e Smith (1986) constataram que em um processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é caracterizada pela transferência de massa externa ou difusão intraparticular, ou ambos. A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa entre o transporte no seio da solução, transporte por difusão através da camada limite, transporte entre poros da partícula e adsorção. Como a solução de biodiesel possui grandes moléculas de ésteres presentes e outros contaminantes, seu tempo de adsorção é de 120 minutos.

Aguiar (2013) utilizou a mesma metodologia modificada, da AOCS, para a determinação de glicerol livre após o processo de purificação do biodiesel do óleo de soja degomado e obteve um teor de glicerol de 0,078%, comprovando a eficiência da adsorção como metodologia complementar a lavagem.

Com os resultados experimentais de adsorção do biodiesel foi possível determinar qual foi o modelo que melhor se ajustou. Na Tabela 2 estão descritos os parâmetros de  $q_e$  e a constante cinética  $k_1$  para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

	Valor	Erro	R <sup>2</sup>
$k_1$	0,01609	0,00603	0,9112
$q_e$	16,4234	2,7280	

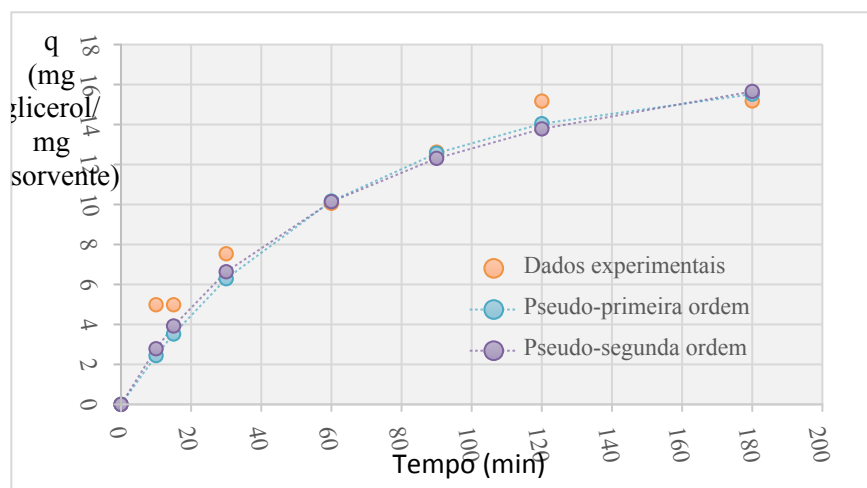
Para o modelo de pseudo-primeira ordem obteve-se um  $R^2$  de 0,9112, onde a constante cinética foi de 0,01609.

Para o modelo de pseudo-segunda ordem tem-se resultados próximos de  $R^2$  e estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren.

	Valor	Erro	$R^2$
$k_2$	0,00069	0,00377	0,9166
$q_e$	21,5006	35,4097	

Figura 2 – Modelos de cinética de adsorção de Lagergren



Analisando as Tabelas 2 e 3 acima, pode-se observar que o coeficiente de correlação  $R^2$  do ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem possui um valor superior ao do modelo de pseudo-primeira ordem. Entretanto, ao analisar o erro do parâmetro  $q_e$  do modelo de pseudo-segunda ordem, é possível afirmar que os resultados mais confiáveis são dados pelos parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o biodiesel lavado produzido a partir do óleo de Macaúba e purificado por adsorção com carvão ativado apresentou bons resultados, com seu teor de glicerol dentro dos índices estabelecido pela ANP.

O tempo de equilíbrio observado para a cinética de adsorção do glicerol livre deste biodiesel foi de 120 minutos, em que o teor de glicerol foi abaixo de 0,003% e a curva cinética de adsorção foi melhor ajustada para o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

#### 6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, D. R. *Purificação de biodiesel por adsorção*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Maringá, PR, 2013.
- CHAIMSOHN, F.P. *Avaliação de palmáceas para a produção e uso de biodiesel no Paraná*. Projeto de pesquisa temática. IAPAR. Londrina 2010.
- DIB, F. H. *Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, SP, 2010.
- ENWEREMADU CC, Mbarawa MM. *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009;13: 2205–24.
- FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E; MORAES, M. S. A; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C; RODRIGUES, M. R. A; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.22, p.558-563
- G.D. Yadav, M.B. Thathagar, Esterification of maleic acid with ethanol over cation- exchange resin catalysts, *Reactive and Functional Polymers* 52 (2002) 99–110.
- HELWANI, Z., OTHMAN M.R., AZIZ, N., FERNANDO, W.J.N., KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. N. 90., P. 1502–1514, 2009.
- LAGERGREN, S. (1898), *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4): 1-39
- LORENZI, H.; SOUZA, H. M. de.; COSTA, J. T. de M.; CERQUEIRA, L. S. C. de.; FERREIRA, E. *Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas*. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004.
- MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um delineamento composto central rotacional (DRCCR) e a avaliação da estabilidade térmica*. 126p. Tese (Doutorado em Química) – UFPB/CCEN, JP, 2008.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. *Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels*. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.
- SHUCHARDT, V.; SERCHEL; R.; VARGAS, M.; *Braz. Chem. Soc.* 1998, 9, 190.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. *Activated Carbon: The State of the Art*. *Environmental Science*, v.29, p. 455-492, 1986.