

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL APLICADO À PURIFICAÇÃO DE GLICEROL UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES

G. N. SCHUABB¹, A. P. ALVES¹ e M. F. MENDES¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis
E-mail para contato: marisamf@ufrj.br

RESUMO – O aumento na produção de biodiesel nos últimos anos, dada a crescente demanda energética e necessidade do uso de fontes alternativas de energia em detrimento ao uso de combustível fóssil, tem atraído a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para purificação do glicerol, principal subproduto gerado pela reação transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. Entre os vários processos de purificação já existentes no mercado, a adsorção é uma técnica promissora na remoção de contaminantes do glicerol, dado ao seu baixo custo e simplicidade operacional. Nesse contexto, o presente estudo propõe a otimização do processo de purificação do glicerol, através de um planejamento experimental, utilizando três diferentes adsorventes (argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, terra diatomácea e carvão ativado) e uma solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja comercial, simulando o glicerol bruto contaminado. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando ao percentual de remoção de contaminantes.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com as mudanças climáticas e a crise energética causada pelo aumento no preço do petróleo e esgotamento dos combustíveis fósseis, houve a necessidade da busca de novas fontes de energia. Nesse contexto, o biodiesel vem se tornando uma alternativa viável para substituição dos combustíveis fósseis, resultado de incentivos políticos e governamentais, e é considerado promissor no mundo todo, por isso, sua produção tem crescido anualmente (DASARI *et al.*, 2005).

O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais e a cada 3 mols de biodiesel produzidos, 1 mol é do subproduto glicerol, correspondendo a 10% do volume total da produção de biodiesel (SILVA *et al.*, 2009) e, com isso, o aumento projetado para produção de biodiesel elevará também a quantidade do subproduto glicerol no mercado. Esse subproduto contém muitas impurezas inerentes à produção e a sua purificação aumenta seu valor agregado, ajudando na economia e viabilidade da produção de biodiesel, criando também uma alternativa para reduzir seu excesso (ANITHA *et al.*, 2016). No entanto, a purificação é um processo dispendioso, sendo necessários novos métodos de purificação mais baratos e eficientes.

Dentre os vários métodos de purificação, que incluem destilação, purificação por membrana, troca iônica e extração química (CHUN-HUI *et al.*, 2008; SDRULA, 2010), a adsorção tem se mostrado uma técnica promissora e eficiente para remoção dos contaminantes do glicerol e possui vantagens sobre as outras operações de separação como simplicidade de projeto e operação, seletividade dos adsorventes e baixo custo. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a adsorção como processo de purificação de uma solução sintética de glicerina P.A. contaminada com óleo de soja, simulando uma carga de glicerol bruto, comparando a eficiência de diferentes adsorventes, a partir de um planejamento experimental.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para os experimentos de adsorção foram utilizados os seguintes adsorventes: carvão ativado (CA, Vetec Química Ltda.), argila clarificante Pure Flo Supreme B81 (AC, Oil-Dri. Chicago, EUA) e terra diatomácea (TD). Para o preparo da solução sintética foi utilizado óleo de soja comercial e glicerina (Vetec Química Ltda.) nas proporções de 30, 50 e 70% v/v.

2.2. Procedimento Experimental

Testes com glicerina P.A. e óleo de soja foram realizados com o intuito de verificar a influência da concentração inicial de glicerina na solução e a ocorrência de competição entre a glicerina e os contaminantes no processo de purificação por adsorção. Para isso, foi utilizado um planejamento experimental (2³), com 8 ensaios e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos, para os 3 adsorventes em separado, com o intuito de avaliar a eficiência dos adsorventes e comparação entre eles. As variáveis independentes analisadas estatisticamente foram: temperatura, concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente, conforme mostrado na Tabela 1. A variável dependente foi a porcentagem de glicerol final de cada ensaio (ALVES, 2017).

O procedimento experimental consistiu na utilização de *erlenmeyers* de 125 mL, cada um contendo a quantidade de material adsorvente e 30 g de solução sintética de glicerina/óleo de soja, colocados no *shaker* à temperatura de interesse e agitação de 250 rpm. As alíquotas foram retiradas no tempo pré-determinado de 30 min e o conteúdo de cada *erlenmeyer* foi filtrado para remoção dos adsorventes. As amostras foram avaliadas quanto ao percentual de remoção de impurezas, utilizando espectrofotometria na região do UV/visível, seguindo a norma ASTM E169-04.

Tabela 1 - Variáveis e níveis estudados no planejamento 2³.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Temperatura (°C)	25	32,5	40
Quantidade de adsorvente (QA, g)	1,2	1,8	2,4
Porcentagem de glicerol (%)	30	50	70

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração de glicerol (variável dependente), para todos os experimentos realizados. Nota-se que a concentração final de glicerol variou entre 29,59 e 97,25%.

Tabela 2 – Resultados do processo de adsorção para purificação do glicerol.

	VARIÁVEIS INDEPENDENTES			VARIÁVEL DEPENDENTE		
	T (°C)	CG (%)	QA (g)	% Glicerol		
				AC	TD	CA
1	25	30	1,2	33,78	30,73	29,59
2	40	30	1,2	32,17	32,11	81,96
3	25	70	1,2	89,77	90,24	72,92
4	40	70	1,2	86,12	78,43	95,39
5	25	30	2,4	36,36	97,25	32,36
6	40	30	2,4	36,98	35,00	91,30
7	25	70	2,4	90,26	87,57	95,59
8	40	70	2,4	89,46	87,53	70,00
9	32,5	50	1,8	57,09	50,41	49,09
10	32,5	50	1,8	57,58	51,15	49,34
11	32,5	50	1,8	57,80	51,81	50,39

O maior teor de glicerol foi obtido com uma concentração inicial de 70%, indicando que a concentração de glicerol é o fator mais importante no processo de adsorção.

A concentração final de glicerol utilizando terra diatomácea como adsorvente variou entre 97,25% e 30,73%. O melhor ponto operacional foi de 25 °C, usando 2,4 g de adsorvente e concentração inicial de glicerol de 30%. Para o carvão ativado, a concentração final de glicerol variou entre 29,59 e 95,59%. A melhor condição operacional para este adsorvente foi a 25 °C, concentração inicial de 70% glicerol e 2,4 g de adsorvente. O percentual de remoção de óleo de soja nessas condições foi de 89,25%. O mesmo comportamento foi observado utilizando argila clarificante. Nesse caso, o pior resultado foi o experimento 1, onde houve a remoção de glicerol ao invés do óleo de soja contaminante, sendo essa remoção de 0,588% de glicerol.

A influência das três variáveis independentes na purificação de glicerol foi analisada estatisticamente e para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor ou igual a 0,05 para o nível de confiança estudado (95%). Os coeficientes de regressão, erro padrão, t-valor e p-valor foram calculados em função do teor de glicerol final e estão listados na Tabela 3. De acordo com o p-valor presente na Tabela 3, conclui-se que todas as variáveis são significativas (p-valor < 0,05) para os resultados da purificação de glicerol. Além disso, pode-se observar a partir do teste F que a análise de

regressão também foi significativa para todos os adsorventes, uma vez que o valor do $F_{\text{calculado}}$ foi maior do que o F_{tabelado} .

Como o F_{cal} foi maior que F_{tab} , para todos os adsorventes, com base na análise de variância e coeficientes de regressão, um modelo de regressão foi construído a partir das variáveis significativas. As equações 1, 2 e 3 representam o modelo codificado que descreve as superfícies de resposta para o teor de glicerol purificado com argila clarificante, terra diatomácea e carvão ativado, respectivamente.

$$Y = -7,95875 - 0,2005 x_1 + 1,51246 x_2 - 0,39444 x_3 - 0,00288 x_1 x_2 + 0,14111 x_1 x_3 - 0,03708 x_2 x_3 \quad (1)$$

$$Y = -49,5175 - 0,6615 x_1 + 0,7825 x_2 + 95,4201 x_3 + 0,0408 x_1 x_2 - 1,4406 x_1 x_3 - 0,6560 x_2 x_3 \quad (2)$$

$$Y = -263,980 + 8,646 x_1 + 3,994 x_2 + 47,136 x_3 - 0,095 x_1 x_2 - 1,152 x_1 x_3 - 0,154 x_2 x_3 \quad (3)$$

sendo Y a concentração final de glicerol, x_1 , x_2 e x_3 correspondem a temperatura, quantidade inicial de glicerol e quantidade de adsorvente, respectivamente. Os coeficientes de correlação entre os modelos e os resultados experimentais foram de 3,24%, 18,28% e 17,75% para a argila clarificante, terra diatomácea e carvão ativado, respectivamente, demonstrando que para os três adsorventes os modelos possuem boas correlações (ALVES, 2017).

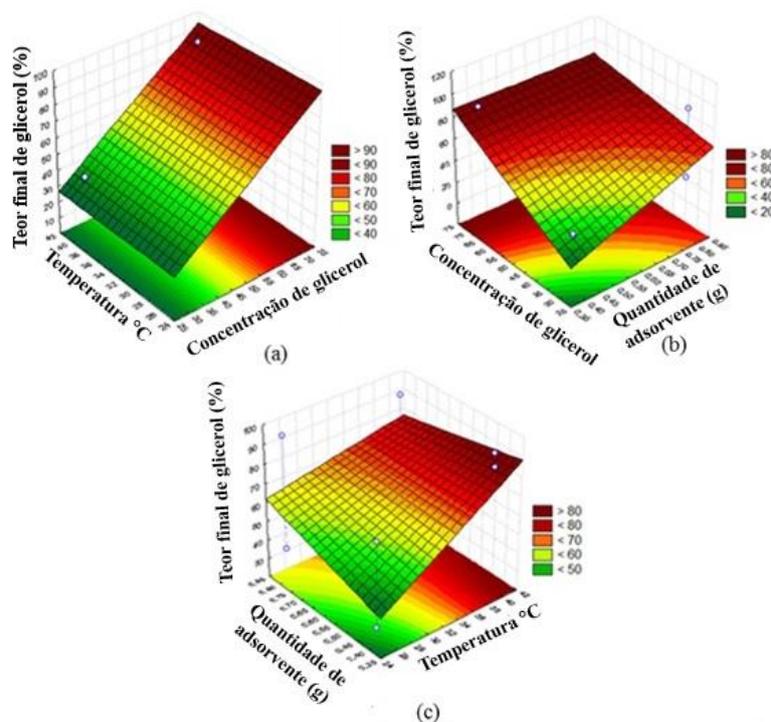
Tabela 3 – Análise do ANOVA para os experimentos com cada adsorvente.

Fatores	Coefficiente de regressão	Erro padrão	T-valor	P-valor
Argila clarificante				
Média	-7,95875	2,496249	553,6291	0,000003
<i>Coefficiente linear</i>				
Temperatura (X_1)	-0,20050	0,069067	-5,2918	0,033905
Concentração de Glicerol (X_2)	1,51246	0,034467	210,4264	0,000023
Quantidade de adsorvente (X_3)	-0,39444	1,092631	10,9143	0,008290
<i>Coefficientes de interação</i>				
Temperatura e Quantidade de adsorvente	0,14111	0,028556	4,9416	0,038596
Temperatura e concentração de glicerol	-0,00288	0,000857	-3,36573	0,078077
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,03708	0,010708	-3,4630	0,074222
Terra diatomácea				
Média	-49,5175	4,810284	298,0024	0,000011
<i>Coefficiente linear</i>				
Temperatura (X_1)	-0,6615	0,133093	-36,7092	0,000741
Concentração de Glicerol (X_2)	0,7825	0,066418	75,0539	0,000177
Quantidade de adsorvente (X_3)	95,4201	2,105506	38,2842	0,000682
<i>Coefficientes de interação</i>				
Temperatura e Quantidade de	-1,4406	0,055027	-26,1790	0,001456

adsorvente				
Temperatura e concentração de glicerol	0,0408	0,001651	24,7454	0,001629
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,6560	0,020635	-31,7924	0,000988
Carvão ativado				
Média	-263,980	4,737660	313,8039	0,000010
<i>Coefficiente linear</i>				
Temperatura (X_1)	8,646	0,131083	55,4517	0,000325
Concentração de Glicerol (X_2)	3,994	0,065416	50,5826	0,000391
Quantidade de adsorvente (X_3)	47,136	2,073718	4,8127	0,040564
<i>Coefficientes de interação</i>				
Temperatura e Quantidade de adsorvente	-1,152	0,054196	-21,2653	0,002204
Temperatura e concentração de glicerol	-0,095	0,001626	-58,6499	0,000291
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,154	0,020324	-7,6010	0,000687

Foram geradas superfícies de resposta para a definição das condições mais apropriadas para maximização da variável dependente. A Figura 1 ilustra as superfícies de resposta que ilustram a purificação de glicerol em função da temperatura, da concentração inicial de glicerol e da quantidade de adsorvente.

Figura 1 – Variação da concentração final de glicerol em função da (a) temperatura e concentração inicial de glicerol, (b) concentração de glicerol e quantidade de terra diatomácea e (c) temperatura e quantidade de carvão ativado.



Observa-se, pela Figura 1, que o teor final de glicerol varia diferentemente de um adsorvente para outro e, por isso, as superfícies de resposta foram apresentadas em função de diferentes variáveis significativas.

4. CONCLUSÕES

A partir da análise do planejamento experimental, pode-se concluir que os três adsorventes foram efetivos na remoção de óleo de soja da solução sintética utilizada, podendo assim ser utilizados no tratamento de glicerol oriundo da produção de biodiesel. Foram obtidos percentuais máximos de remoção 95,59%, 97,25% e 90,26% utilizando carvão ativado, terra diatomácea e argila clarificante, respectivamente. Observa-se também que a variável mais significativa na remoção de contaminantes é a concentração inicial de glicerol na solução, tendo em vista que maiores percentuais de remoção foram obtidos utilizando concentrações iniciais de glicerol maiores.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, Amanda de Paula. Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica. 2017. 120p *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química)*. Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN S.K.; KOFLI, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*. v. 295, p. 119–130. 2016.
- CHUN-HUI, Clayton Z.; BELTRAMINI, Jorge N.; FAN, Yong-Xian; LU, Max G. Q. Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. *Chemical Society Reviews*. v. 37, p. 527-549. 2008.
- DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J.; Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*. p.281, 225. 2005.
- SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J., Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology advances*. v. 27, p.3 0-39. 2009.
- SDRULA N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*. v.50, p.1070–2. 2010.