

ESTUDO DA REMOÇÃO DE GLICEROL NA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CARVÃO VEGETAL COMO ADSORVENTE

V. B. PAIVA¹, S. MASUDA¹, F. N. de PROENÇA¹, M. B. GHELLER¹, M. C. S. GOMES¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: vassula@alunos.utfpr.edu.br

RESUMO – O biodiesel é um combustível biodegradável, obtido pela reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais. Após a reação, os ésteres produzidos devem ser submetidos a etapas de purificação para a remoção de glicerol livre e outros contaminantes. Os processos comumente utilizados na etapa de purificação utilizam lavagens com água e resultam na geração de grandes quantidades de efluentes, que devem ser tratados e eliminados. No presente trabalho, o biodiesel foi produzido por transesterificação etélica de óleo de milho neutro por meio de catálise alcalina. Foi avaliada a eficiência da purificação do biodiesel por adsorção utilizando carvão vegetal em comparação com o carvão ativado comercial. Os experimentos foram realizados em batelada e os resultados obtidos demonstraram que, para o adsorvente em estudo, a adsorção pode ser realizada em temperatura ambiente, uma vez que a remoção de glicerol foi significativa, sendo uma alternativa aos processos tradicionais de refino de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A geração de gases poluentes pela queima de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, os danos causados ao ambiente, motivaram a busca por fontes alternativas de energia. O biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico, que possui alto conteúdo energético e escassez de enxofre, sendo uma excelente alternativa ao diesel. É composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de óleos vegetais e gordura animal (Manique *et al.*, 2011).

O método mais usual para a produção de biodiesel é pela reação de transesterificação alcalina, em que os triacilgliceróis presentes nos óleos e gordura reagem com um álcool (normalmente etanol ou metanol), na presença de um catalisador, produzindo ésteres alquílicos e glicerol como coproduto (Vasques, 2010).

Silva *et al* (2014), aponta que os contaminantes presentes no biodiesel podem causar danos operacionais e ambientais. Desse modo, para que os ésteres possam ser utilizados como combustível, devem estar de acordo com as especificações determinadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Na remoção destes contaminantes são utilizados métodos de purificação por via úmida ou via seca.

A purificação por via úmida é um método tradicional, mas que acarreta em desvantagens devido à adição de água, que apesar de possibilitar a remoção de sabões, do catalisador residual e dos traços de glicerol no biodiesel, dificulta o processo pela necessidade de eliminação de umidade, além da geração de efluentes e aumento do custo e tempo na produção segundo Costa (2010).

Como alternativa, pode ser utilizado o método de purificação por via seca, que dispensa o uso da água. Neste processo, o material adsorvente deve possuir como características seletividade, área superficial elevada, resistência mecânica e baixo custo. Além da redução de efluentes, este método de purificação possibilita o aumento da qualidade do biocombustível e a redução do tempo de produção. Atualmente, há adsorventes específicos comercializados para purificação de biodiesel como: carvão ativado, silicato de cálcio, fosfato de magnésio, Magnesol® e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry (Costa, 2010). Desta forma, o objetivo deste presente trabalho foi avaliar a utilização do carvão de casca de coco como adsorvente para a purificação do biodiesel determinando a melhor condição de processo por meio das curvas cinéticas e isotermas de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do biodiesel, foi utilizado óleo de milho neutro fornecido pela empresa Caramuru (Apucarana, Paraná). As características do óleo foram determinadas de acordo com a metodologia oficial da AOCS, apresentando índice de acidez de 0,43 (mg KOH/g amostra), viscosidade de 31,6 (mm²/s a 40 °C) e densidade igual a 0,9146 g/mL. Também foram utilizados álcool etílico absoluto PA 99,5% e hidróxido de sódio para a catálise alcalina.

Para a adsorção, foi utilizado o carvão vegetal de casca de coco com granulometria de 20/40 (MESH). Outras características do adsorvente foram determinadas a partir dos métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) tendo como resultados uma área superficial específica de 712,4 m²/g, volume de poro de 0,0404 cm³/g e raio do poro de 20,83 Å. Para fazer uma comparação, foi utilizado o carvão ativado comercial PA em pó.

2.1. Cinética de Adsorção

A cinética foi realizada em batelada utilizando uma incubadora shaker na temperatura de 25°C e 40°C. Foram adicionados 2,0 g de adsorvente em erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de biodiesel e deixados sob agitação de 150 rpm durante o período de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos. Após cada um dos períodos de tempo, foi retirado um erlenmeyer e seu conteúdo foi submetido ao processo de filtração a vácuo, para separar o biodiesel do adsorvente. O teor de glicerol livre foi determinado por meio de uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56) (Pisarello et al., 2010).

2.1. Isoterma de Adsorção

A isoterma também foi realizada em batelada utilizando uma incubadora shaker na temperatura de 25°C. Neste caso, o adsorvente foi adicionado nas concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200, 300 e 500 g/L em erlenmeyers de 250mL contendo 50 mL de biodiesel e deixados sob agitação de 150 rpm durante o período de 180 minutos. Posteriormente, o

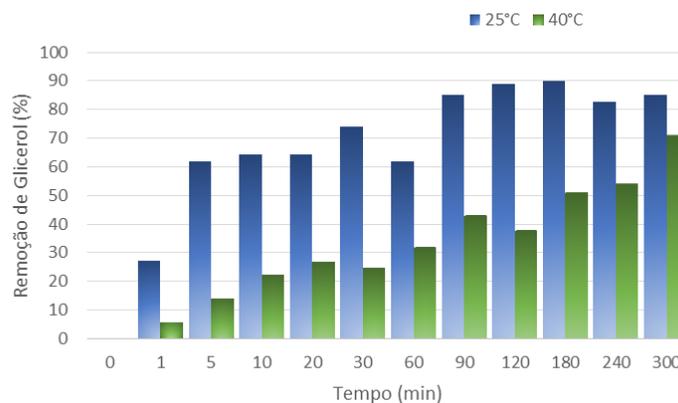
biodiesel foi separado do adsorvente por filtração a vácuo e o teor de glicerol nas amostras foi determinado.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Ao final da transesterificação, após a separação das fases por decantação, a fase rica em ésteres (biodiesel), apresentou um teor de glicerol livre acima do limite estabelecido para a comercialização (ANP, 2008), que é de 0,02% em massa. Este resultado evidencia que somente a separação de fases por decantação não é suficiente para purificar o biodiesel, sendo necessária uma etapa posterior para a adequação dos ésteres às especificações exigidas para a comercialização.

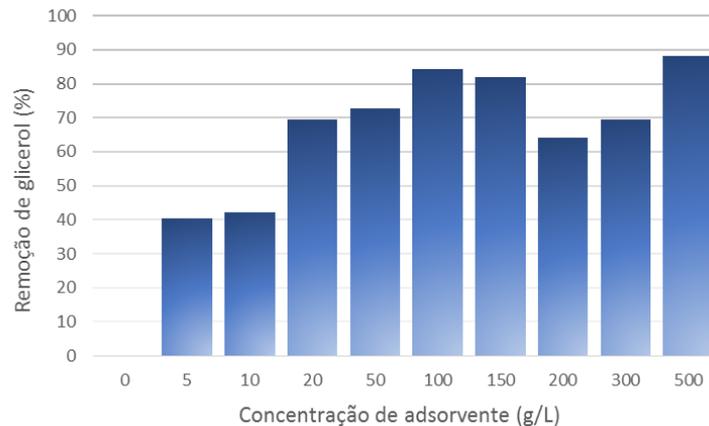
A influência da temperatura na remoção de glicerol utilizando a adsorção com o carvão vegetal de casca de coco pode ser verificada na Figura 1. É possível observar, para as duas temperaturas avaliadas, uma tendência de aumento da remoção de glicerol com o aumento do tempo de contato. Porém, o aumento da temperatura de 25°C para 40 °C proporcionou uma redução na capacidade de adsorção de glicerol no carvão. A 25 °C, além de atingir o equilíbrio em um tempo menor, uma remoção maior foi observada em todos os tempos avaliados, que foi maior do que 60% após 5 minutos de contato.

Figura 1 – Influência do tempo de contato na adsorção de glicerol em temperaturas diferentes



Na Figura 2 é apresentada a avaliação da variação da quantidade de adsorvente utilizada. Os resultados mostram que a partir da concentração de 20 g/L de adsorvente a remoção é superior a 70%, com exceção de um ponto, sugerindo um desempenho elevado do carvão de casca de coco na purificação do biodiesel.

Figura 2 – Influência da concentração de carvão vegetal na adsorção de glicerol



À medida em que se eleva a concentração de adsorvente, é esperada um aumento da remoção de glicerol, uma vez que existe uma maior área para a adsorção, até que seja estabelecido o equilíbrio. No entanto, este comportamento não foi verificado quando foram utilizadas concentrações acima de 100 g/L. Estes resultados provavelmente foram causados devido à presença de pequenas partículas de carvão que permaneceram presentes na amostra de biodiesel, mesmo após a separação do adsorvente por filtração à vácuo. Estas partículas resultam do atrito que ocorre entre as partículas durante o processo de adsorção. Foi verificado que quanto maior a concentração de adsorvente no biodiesel para a adsorção, maior foi o atrito e, conseqüentemente, a geração de partículas finas que tornaram a filtração ineficiente. Provavelmente, estas partículas de carvão que permanecem em solução, após a filtração, retêm glicerol livre.

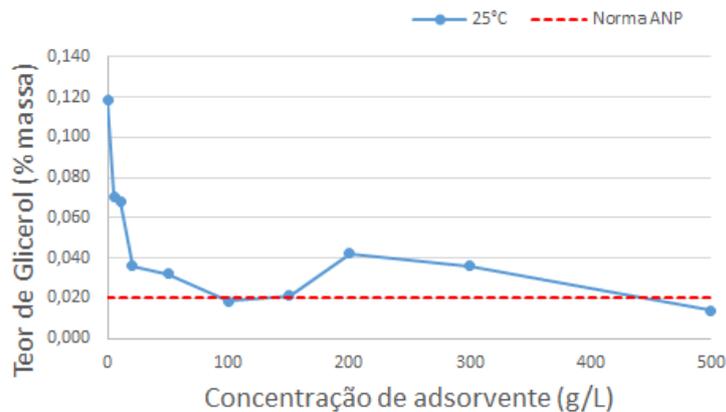
A presença de adsorvente residual no biodiesel foi evidenciada pela mudança de cor das amostras, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Ensaio de adsorção com diferentes concentrações de adsorvente (1 – biodiesel não purificado; 2 – 5 g/L; 3 – 10 g/L; 4 – 20 g/L; 5 – 50 g/L; 6 – 100 g/L; 7 – 150 g/L; 8 – 200 g/L; 9 – 300 g/L; 10 – 500 g/L)



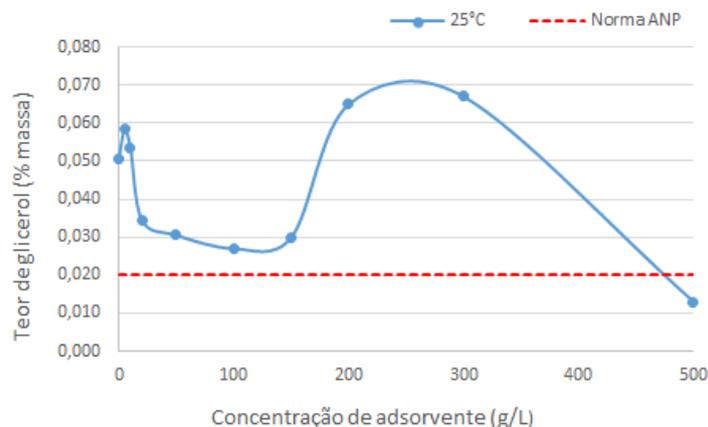
Contudo, mesmo havendo interferência na remoção de glicerol livre e, conseqüentemente, em sua determinação, os teores de glicerol livre em todas as amostras foram menores do que o valor observado no biodiesel não purificado, conforme a Figura 4, evidenciando que houve remoção. Além disso, é possível observar que mesmo utilizando concentrações baixas, a remoção do glicerol foi significativa, alcançando valores abaixo do máximo permitido quando utilizada a concentração de 100g/L de adsorvente.

Figura 4 – Influência da concentração de carvão ativado em pó na adsorção de glicerol



Para que fosse avaliada a influência da granulometria do carvão utilizado na remoção de glicerol, para as condições de filtração a vácuo utilizadas, foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado na forma de pó. Os resultados apresentados na Figura 5 indicam uma maior interferência negativa na separação, que fica mais evidente com o aumento da concentração de adsorvente. O processo de filtração utilizado não foi eficiente na separação do adsorvente após o tempo de contato, de modo que os resultados não seguem uma tendência de remoção, além de haver pontos em que o teor de glicerol é maior que o do biodiesel sem purificação, indicando uma interferência, também, no método de quantificação do glicerol.

Figura 5 – Teor de glicerol pelo teor de adsorvente do carvão ativado



Para diminuir a interferência negativa que as partículas não retidas na filtração causam nos resultados de remoção do glicerol, seria recomendado o uso de uma granulometria com particulados maiores ou um processo de filtração mais eficiente, que evite a passagem das partículas que se desprendem devido ao atrito. Ainda assim, o carvão ativado pode ser empregado na purificação do biodiesel de forma eficiente nas condições de 180 minutos e uma concentração de 100 g/L, dispensando etapas de lavagens com água.

5. CONCLUSÃO

Os métodos de purificação a seco apresentam-se como alternativa para a redução da quantidade de água utilizada na etapa de purificação do biodiesel. Além disso, o uso de resíduos como adsorventes pode proporcionar a redução de custos no processo. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o adsorvente estudado, carvão vegetal obtido a partir de casca de coco, pode ser empregado na purificação do biodiesel na temperatura ambiente (25°C), concentração de adsorvente de 100 g/L e tempo de 3 horas, para que a adsorção seja eficiente e resulte em um biodiesel dentro das especificações da ANP. Concluiu-se, também, que o tamanho das partículas de adsorvente pode interferir nos processos de determinação dos teores de glicerol livre, mostrando a necessidade de melhoria do método de filtração para a separação do adsorvente do biodiesel purificado.

6. REFERÊNCIAS

ANP. Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis n° 7, de 19 de março de 2008. Disponível em: <http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_7_comercializacao_biodiesel.pdf> Acesso em: 11 mar. 2017.

COSTA, A. L. *Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos*. Florianópolis, p. 21-78, 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

MANIQUE, M. C. *et al.* *Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil*. Elsevier, 2011.

PISARELLO, M. L. *et al.* Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 8935-8941.

SILVA, F. H. *et al.* *Purificação de biodiesel por adsorção em carvão ativado*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis.

VASQUES, E. de C. *Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.