

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA ADSORÇÃO DE GLICERINA POR CARVÃO ATIVADO NA PURIFICAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE CANOLA

F. G. PEREIRA<sup>1</sup>, T. R. SPARTALIS<sup>1</sup>, N. DOLFINI<sup>1</sup>, N. C. PEREIRA<sup>1</sup>  
e S. H. B. de FARIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: felipegb12@gmail.com

**RESUMO** – No presente trabalho realizou-se um estudo sobre adsorção para a remoção de glicerol proveniente do biodiesel de óleo de canola. Essa pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do diâmetro de partícula na purificação de ésteres etílicos, utilizando carvão ativado como adsorvente. Os diâmetros médios de Sauter utilizados do carvão ativado foram de 1,21, 1,49 e 2,06 mm nos tempos de 24 e 48 horas. Os melhores resultados foram obtidos com diâmetro de 1,21 mm em 24 horas de adsorção. O método tradicional de purificação também foi realizado neste trabalho para fins comparativos. Foi possível concluir que o método de purificação por adsorção pode ser usado em substituição ao método tradicional, pois os teores de glicerol livre de ambas as metodologias (0,018% e 0,017%, respectivamente) obtidos após a purificação foram abaixo das normas especificadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (0,02%).

## 1. INTRODUÇÃO

O possível esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, associado às consequências advindas do seu uso, conduziu na consequente procura e desenvolvimento fontes de energias renováveis (SANTANA *et al.*, 2010). O uso de óleos vegetais como combustível não é viável em equipamentos a diesel devido a fatores como alta viscosidade, conteúdo de ácidos graxos livres, combustão incompleta e baixa volatilidade. Sendo assim, há a necessidade de converter óleos vegetais em biodiesel (GERIS *et al.*, 2007).

Segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (2005), o biodiesel pode ser definido como um biocombustível derivado de óleos vegetais ou animais para uso em motores a combustão interna, a fim de substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo. São exemplos de matérias primas para a produção de biodiesel oleaginosas tais como mamona, dendê, canola, soja, amendoim, girassol e algodão, ou sebo bovino e gordura suína.

Há um incentivo especial no Brasil para o cultivo de canola, já que esta oleaginosa pode atingir teor de óleo maior que outras, como a soja, girassol e mamona. Além disso, a canola é uma alternativa interessante para a diversificação de culturas de inverno, essencial para a

diminuição da ocorrência de pragas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2011).

O biodiesel é proveniente da reação entre triglicerídeos e um álcool de cadeia pequena na presença de um catalisador. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos, heterogêneos, alcalinos, ácidos ou enzimáticos (MEHER *et al.*, 2004).

Após a reação de transesterificação, o meio reacional contém, além do biodiesel, álcool e glicerina. Primeiro, o álcool em excesso é retirado do meio reacional, posteriormente o biodiesel é separado da glicerina. Entretanto, esta separação não é completa e por isso há a necessidade de purificação do produto, para que o mesmo atenda as normas vigentes de comércio, regulamentadas pela lei n. 45, de 26.8.2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O processo de purificação mais utilizado industrialmente é realizado por via úmida, pois a glicerina, bem como o restante de álcool no biodiesel, são solúveis em água. Contudo, este método mostra-se eficaz apenas com o uso em excesso de água, devido a formação de emulsão proveniente de saponáceos resultantes da reação (FACCINI, 2008; PAULA *et al.*, 2011).

Devido a grande quantidade de água necessária para a purificação do biodiesel, outros métodos de purificação estão sendo desenvolvidos. Dentre eles, há o uso de adsorventes, como por exemplo, o carvão ativado, para purificar o biodiesel, pois a adsorção não gera de resíduos aquosos, remove os produtos indesejados e os adsorventes tem a possibilidade de serem reutilizados. A purificação pode ser realizada de duas formas diferentes, uma delas é o processo em batelada e a outra é o processo contínuo em leito fixo, na forma de coluna preenchida (FACCINI, 2008). Outra vantagem para a utilização da purificação a seco é a possibilidade da reutilização do adsorvente por técnicas como volatilização térmica, utilização de solventes orgânicos e regeneração química (MARTIN E NG, 1987).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo analisar amostras obtidas a partir da purificação de biodiesel proveniente do óleo de canola bruto, utilizando como adsorvente o carvão ativado em batelada e com diferentes tamanhos de partículas.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima de produção de biodiesel foi o óleo de canola bruto fornecido pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial, localizada na cidade de Maringá-PR. Para a caracterização da mesma, foram feitas algumas análises que estão listadas a seguir.

Massa Específica a 20 °C: Foram feitas análises de massa específica na temperatura de 20 °C, utilizando um densímetro digital da marca Atom Paar modelo DMA 5000.

Acidez e Índice de Saponificação: Utilizou-se da metodologia apresentada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) para a determinação da acidez e índice de saponificação.

Perfil de Ácidos Graxos: A matéria-prima foi submetida à análise em um cromatógrafo da marca Thermo Scientific, modelo Trage GC Ultra, com uma coluna da marca SGE

Analytical Science, modelo BPX 70, para análise do perfil de ácidos graxos.

A produção de ésteres etílicos foi realizada com base nos resultados de Gomes *et al.* (2015). A reação foi realizada na temperatura de 30 °C, razão molar óleo:etanol de 1:7,5 e catalisador (NaOH) 1% (m/m) em relação ao óleo de canola, tempo reacional de 1 hora e rotação de 300 rpm. Os ésteres produzidos foram levados a um evaporador rotativo sob vácuo e temperatura de 65 °C, para a evaporação do álcool, a mistura resultante foi colocada em funil e deixada em repouso para a separação de fases. O sobrenadante eram os ésteres que foram, então, separados da glicerina.

Para a caracterização dos ésteres analisaram-se a massa específica a 20 °C e teor de glicerol livre.

Teor de Glicerol Livre: O teor de glicerol livre dos ésteres foi determinado pela metodologia modificada AOCS Ca (14-56), sugerida por Dantas (2006).

Adsorvente Utilizado e suas Características: Carvão ativado mineral de origem betuminosa obtido pelo fabricante Alphacarbo Carvão Ativado, com área específica de 817 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e volume de meso e microporos de 0,06918 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 0,4078 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivamente.

Análise Granulométrica: A análise granulométrica ocorreu por peneiramento, utilizando-se peneiras de Tyler-Mesh 8, 10, 14 e 20.

A purificação dos ésteres etílicos foi realizada de duas metodologias diferentes, listadas a seguir.

Método Tradicional: A purificação tradicional dos ésteres etílicos foi realizada pela metodologia proposta por Geris *et al.* (2007).

Adsorção em batelada: Para a adsorção de glicerol do biodiesel, amostras com 5% de adsorventes a 65°C e 90 rpm foram realizadas e quantificadas o teor de glicerol livre das mesmas, antes e depois da adsorção em diferentes diâmetros médios de partículas do carvão ativado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da Matéria-Prima

Os valores obtidos para a caracterização físico-química do óleo bruto de canola podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Característica físico-química do óleo de canola bruto

Acidez (%)	Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	Massa Específica a 20 °C (g/mL)
2,67 ± 0,02	204,00 ± 3,00	0,92 ± 0,00

Na Tabela 2 estão ilustrados os resultados da cromatografia realizada para o óleo de canola bruto.

Tabela 2 – Composição percentual em ácidos graxos para o óleo de canola bruto

Ácidos graxos	Composição (% m/m)
Palmítico	4,57
Esteárico	2,65
Oleico	63,79
Linoleico	18,86
Linolênico	9,28
Outros	0,85

A partir da composição em ácidos graxos obtidas para o óleo de canola bruto obteve-se a massa molar do óleo de 867,83 g/mol.

#### 4.2. Caracterização dos ésteres etílicos produzidos

Obteve-se o valor de massa específica a 20 °C para os ésteres produzidos de  $(0,872 \pm 0,000)$  (g/mL), esse valor quando comparado com o do óleo utilizado na sua produção demonstra que a densidade diminuiu. Também verificou-se o teor de glicerol resultante da reação de transesterificação com valor de  $(0,097 \pm 0,003)$  (% m/m).

#### 4.3. Caracterização do carvão ativado

Na Tabela 3 são mostradas as três faixas de tamanho utilizadas para o carvão, juntamente com o diâmetro médio de Sauter de cada faixa.

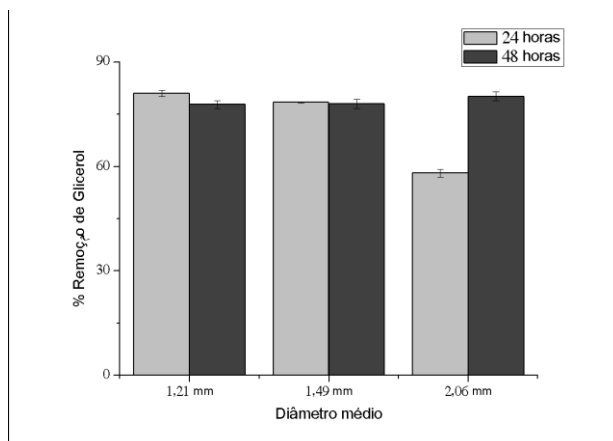
Tabela 3 – Diâmetro médio de Sauter para o carvão ativado.

Faixa de tamanho (Mesh)	Classificação da amostra	Diâmetro médio de Sauter (mm)
-6+10	Grossos	2,06
-6+20	Médio	1,49
-10+20	Finos	1,21

#### 4.3. Purificação do biodiesel

Os ensaios de adsorção com carvão ativado realizados com diferentes granulometrias levaram a obtenção do gráfico conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 – Porcentagem de remoção do glicerol em função do diâmetro de partícula.



A partir da Figura 1 podemos notar que os valores de grau de remoção do glicerol quando utiliza-se diâmetro 1,21 mm (Finos) e 1,49 mm (Médio) são muito próximos para os tempos de 24 horas e 48 horas. Já para diâmetro 2,03 mm (Grossos), há diferença entre o tempo de 24 horas e 48 horas, o que pode ser devido a menor superfície específica do mesmo em comparação com os Médio e Finos. A maior remoção de teor de glicerol (80%) foi obtida nas amostras com diâmetro médio do carvão ativado de 1,21 mm e 24 horas. Na Tabela 4 são apresentados os valores de teor de glicerol no éster após purificação pelo método tradicional e pelo método proposto neste trabalho. A partir dos dados de 1,21 mm e 24 horas do gráfico ilustrado na Figura 1 e com os valores de teor de glicerol obtidos pelo método tradicional, pode-se construir a Tabela 4.

Tabela 4 – Teor de glicerol para os ésteres produzidos após a purificação

Método	Teor de glicerol (% m/m)	Obs
Tradicional	0,017 ± 0,003	
Adsorção	0,018 ± 0,001	Carvão com tamanho 1,21mm e 24 de adsorção

Pela ANP, o teor máximo de glicerol admitido para comercialização do biodiesel é de 0,02%. A tabela acima mostra que ambos os métodos de purificação atendem a especificação da ANP.

## 5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir desse trabalho que não houve diferença significativa no percentual de remoção de glicerol comparando-se quando utilizadas partículas com diâmetro médio de Sauter de 1,21 e 1,49 mm. A maior remoção de teor de glicerol foi obtida nas amostras com diâmetro médio do carvão ativado de 1,21 mm e 24 horas.

Sendo assim, o método de purificação tradicional pode ser substituído pela adsorção com carvão ativado com diâmetro de 1,21 mm, já que ambos obtiveram valores de teor de glicerol dentro das normas especificadas pela ANP (0,017% e 0,018%, respectivamente).

## 6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Lei nº 13.033, de 24.9.2014 - DOU 25.9.2014 Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2014/lei%2013.033%20%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em 12. Dez. 2015.

DANTAS, Manoel Barbosa. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e da Natureza), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

FACCINI, C. S. Uso de Adsorventes a Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. dos; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica, *Quim. Nova*, vol. 30, no. 5, 1369-1373, 2007.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, n. 496, p.242-249, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4ª edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MARTIN, R. J.; NG, W. J. The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Wat. Res.*, vol 21, no. 8, 961-965, 1987.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review . *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2004, 10, 248-268.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Produção de canola cresce 65% na safra 2010/2011. Portal Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2011/02/producao-de-canola-cresce-65-na-safra-2010-2011>>. Acesso em 21 Out. 2015.

PAULA, A. J. A. de; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; SANTOS ROSSI, L. F. dos; COSTA NETO, P. R. da. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. *Quim. Nova*, vol. 34, no. 1, 91-95, 2011.

PORTAL DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. Lei n. 11.097, de 13/01/2005. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/2698.html>>. Acesso em 21 Out. 2015.

SANTANA, G. C. S.; MARTINS, P. F.; SILVA, N. L.; BATISTELLA C.B.; FILHO, R.M.; MACIEL, M.R.W. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (2010), pp. 626–632.