



Aplicação de adsorção na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo de milho

5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Maria Carolina Sérgi Gomes,^{1*}, Juliana Guerra Sgorlon¹, Vassula Belinato Paiva¹, Fernanda Nunes de Proença¹, Jessika Souza Galvão¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana)

*E-mail para correspondência: mariagomes@utfpr.edu.br

Resumo

O biodiesel é um combustível biodegradável, obtido a partir de fontes renováveis e com potencial para substituir os combustíveis fósseis. O processo mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação de óleos ou gordura para a obtenção de ésteres etílicos e glicerol como coproduto. Após a reação, uma das etapas mais importantes é a purificação, pois determina a qualidade do biodiesel produzido. A purificação é usualmente realizada por meio de lavagens aquosas, tendo como desvantagem a geração de grandes quantidades de efluentes, que devem ser tratados para a disposição. Este trabalho teve como objetivo o estudo da purificação de biodiesel por via seca, utilizando como adsorventes: carvão ativado, cinzas de caldeira e carvão de ossos. Após a caracterização dos adsorventes, foram realizados experimentos de adsorção em batelada. O biodiesel foi produzido por transesterificação etílica de óleo de milho, utilizando NaOH como catalisador. Foi realizada, também, a purificação convencional por decantação, seguida de lavagens com água acidificada. A eficiência do processo de purificação foi avaliada pela determinação do teor de glicerol livre nas amostras e os resultados obtidos demonstraram a possibilidade de utilização dos adsorventes estudados para a remoção de glicerol do biodiesel.

Palavras-chave: Adsorção, Transesterificação, Biodiesel, Glicerol.

Área Temática: Biocombustíveis

Application of adsorption in the purification of biodiesel produced from corn oil

Abstract

Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources and presents potential to replace fossil fuels. The most common process for biodiesel production is the transesterification of oils or fat to produce ethyl esters and glycerol as byproduct. After the reaction, one of the most important steps is the esters purification because it determines the quality of the biodiesel produced. Purification is usually performed by using aqueous washings, with the disadvantage of generating large quantities of effluent that must be treated for disposal. This study aimed to study the biodiesel purification by dry method, using as adsorbents: activated carbon, boiler ash and bone charcoal. After the characterization of adsorbents, adsorption experiments were performed in batch mode. The biodiesel was produced by transesterification of ethyl corn oil using NaOH as a catalyst. It was also carried out conventional purification by decantation, followed by washing with acidified water. The efficiency of the purification process was evaluated by determination of the free glycerol content in the samples and the results showed the possibility of using the adsorbents studied for the removal of glycerol from biodiesel.

Key words: Adsorption, Transesterification, Biodiesel, Glycerol.

Theme Area: Biofuel



1 Introdução

O biodiesel é considerado um combustível renovável, já que óleos vegetais e gorduras animais são as principais matérias-primas para sua produção. É biodegradável, não-tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos dos motores. Além disso, apresenta viscosidade apropriada para queima nos motores diesel (DEMIRBAS, 2008).

O método mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação, em que os triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool na presença de um catalisador para produzir os ésteres alquílicos correspondentes e glicerol como co-produto (KNOTHE et al., 2006).

Após a transesterificação, a mistura final é composta principalmente por ésteres alquílicos de ácidos graxos, além de álcool residual, glicerol, catalisador, mono, di e triglicerídeos. Estes e outros contaminantes presentes no biodiesel podem causar problemas operacionais e ambientais e devem ser separados para que os ésteres possam ser utilizados como combustível (VAN GERPEN et al., 2004).

Sendo assim, um dos pontos críticos no processo de produção de biodiesel é a etapa de separação do glicerol, principalmente, quando utilizada a rota etílica, já que os ésteres etílicos apresentam maior afinidade à glicerol, dificultando a separação. Um alto teor de glicerol livre pode resultar formação de duas fases, causando problemas durante o armazenamento e no sistema de injeção de combustível. O glicerol livre é associado, também, com depósitos no fundo dos tanques de combustível, atraindo outros contaminantes, como a água, aumentando a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Além disso, a queima do glicerol a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (MONTEIRO et al., 2008).

A separação das fases ao final da reação é geralmente realizada por decantação ou centrifugação e os processos posteriores de purificação do biodiesel produzido determinam se o combustível irá atender as especificações técnicas necessárias. Geralmente, após a separação do glicerol dos ésteres, o biodiesel é submetido a lavagens com água (Knothe et al., 2006). Apesar desta adição de água tornar possível a remoção de sabões, do catalisador residual e dos traços de glicerol presentes no biodiesel, o processo se torna ainda mais difícil pela necessidade de eliminação da umidade no produto final. Além disso, esta etapa produz uma grande quantidade de água residual, aproximadamente 10 litros de água para cada litro de biodiesel produzido, que posteriormente deve ser tratada para a disposição correta, aumentando, assim, os custos do processo (SALEH et al., 2010).

Como alternativa, podem ser utilizados métodos de purificação via seca, como a adsorção, que não requerem a utilização de água. Além da redução de efluentes gerados, a purificação via seca pode proporcionar a redução do tempo de processamento e o aumento da qualidade do combustível. O material adsorvente deve apresentar características como baixo custo, seletividade, área superficial elevada e resistência mecânica, entre outros. Alguns exemplos de adsorventes usados são: carvão ativado, silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, sílica gel, fosfato de magnésio, óxidos metálicos, carbonatos, argilas, entre outros.

Atualmente, há adsorventes comercializados especificamente para a purificação de biodiesel, como o Magnesol® e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry, por exemplo (COSTA, 2010). A eficiência dos adsorventes está relacionada com a presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície, que podem atrair substâncias polares, como o glicerol e o etanol (ATADASHI et al., 2011).



O inconveniente da utilização de adsorventes convencionais na purificação do biodiesel é que estes produtos apresentam custo elevado. Sendo assim, este presente trabalho teve como objetivo a purificação de biodiesel etílico de óleo de milho por adsorção, substituindo a etapa convencional de lavagem aquosa dos ésteres. Foram utilizados carvão ativado, carvão de ossos e cinzas de caldeira para a remoção de glicerol do biodiesel. O uso de resíduos como materiais adsorventes pode minimizar o impacto ambiental de seu descarte e viabilizar economicamente a produção de biodiesel.

2 Materiais e métodos

Materiais

O óleo de milho neutro utilizado foi 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.

Na produção de biodiesel, foram utilizados etanol anidro (99,8 °INPM) e hidróxido de sódio de grau analítico, na forma de micropérolas.

Os adsorventes utilizados foram: carvão ativado de ossos bovinos, fornecido pela Bonechar (Maringá), cinzas de caldeira fornecidas pela COCAMAR (Maringá) e carvão ativado comercial. Todos os outros reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico.

Caracterização dos adsorventes

Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros: A caracterização superficial do carvão ativado foi realizada a partir das isotermas de adsorção física de N₂ (77,4 K) em um adsortômetro da marca QUANTACHROME, modelo NOVA 1000 séries. Com o auxílio do software Quantachrome NovaWin (versão 10.01). Foi determinada a área superficial específica, calculada segundo o método Brunauer-Emmet-Teller (BET), enquanto que a distribuição de volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A Microscopia Eletrônica de Varredura dos adsorventes foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, utilizando um microscópio eletrônico da marca Shimadzu, modelo SS550 Superscan, com capacidade de reproduzir imagem até 3.000.000 vezes e possui acoplado um sistema EDX (energia dispersiva de Raio-X). O procedimento para a análise consiste em colocar a amostra em uma fita dupla face de cobre sobre um suporte de alumínio (STUB), para a fixação do adsorvente. Em seguida, as amostras foram colocadas em um metalizador da marca Shimadzu e cobertas com pó de ouro, tornando-as condutoras do feixe de elétrons do microscópio eletrônico.

Produção de biodiesel por transesterificação

As reações foram conduzidas em um béquer de 500 mL equipado com um agitador mecânico. O béquer foi imerso em um banho termostático para que a temperatura permanecesse constante durante todo o tempo de reação.

Para cada reação, o óleo foi colocado no balão e permaneceu sob agitação até que se atingisse a temperatura desejada. Em seguida, foram adicionados ao reator o hidróxido de sódio, na concentração de 1% em relação à massa de óleo, e o etanol, previamente misturados até completa dissolução do catalisador e a mistura permaneceu sob agitação por uma hora.



Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura em torno de 65 °C para a recuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, a mistura foi colocada em um funil de separação e deixada em repouso para a separação das fases.

Purificação do biodiesel.

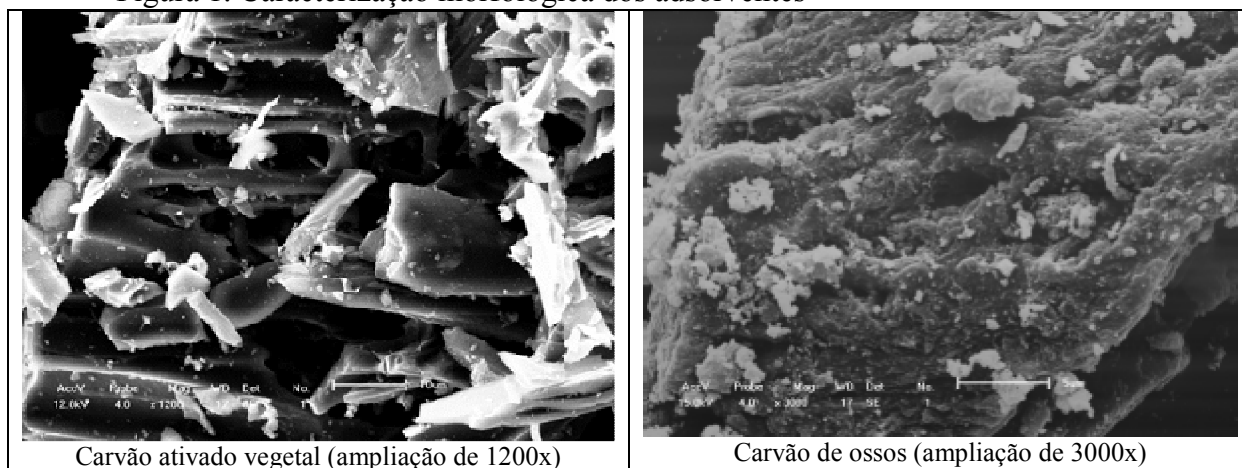
Na purificação por via úmida, após a decantação e separação, a fase inferior, contendo os ésteres etílicos, foi lavada com água a 90 °C, para a retirada de resíduos indesejados. Foram realizadas três lavagens, utilizando 50% de água acidificada (1% HCl) em relação à massa de ésteres. Após decantar novamente, a amostra foi levada ao evaporador rotativo a 80 °C, sob vácuo, para eliminar a umidade e, finalmente, poder ser analisado o teor de glicerol.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada. Em cada erlenmeyer contendo os ésteres etílicos a serem purificados, foram adicionados 2% de adsorvente, em relação à massa de amostra, e estes foram deixados sob agitação constante na temperatura de 45 °C durante uma hora. Ao final do ensaio, o adsorvente foi removido e foi avaliado o teor de glicerol no biodiesel purificado. 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), sugerida por Dantas (2006).

3 Resultados e discussão

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são apresentados na Figura 1.

Figura 1. Caracterização morfológica dos adsorventes



A MEV fornece uma análise visual do material, mostrando suas características morfológicas. Por meio da imagem pode-se observar a estrutura e a superfície das partículas, bem como a integridade dos materiais. É possível observar, também, a presença de uma maior quantidade de impurezas na superfície do carvão de ossos.

Os valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros do carvão de ossos está apresentada na Tabela 1. O volume de microporos foi calculado pelo modelo DR, a área superficial foi estimada pelo modelo BET e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo modelo BJH.



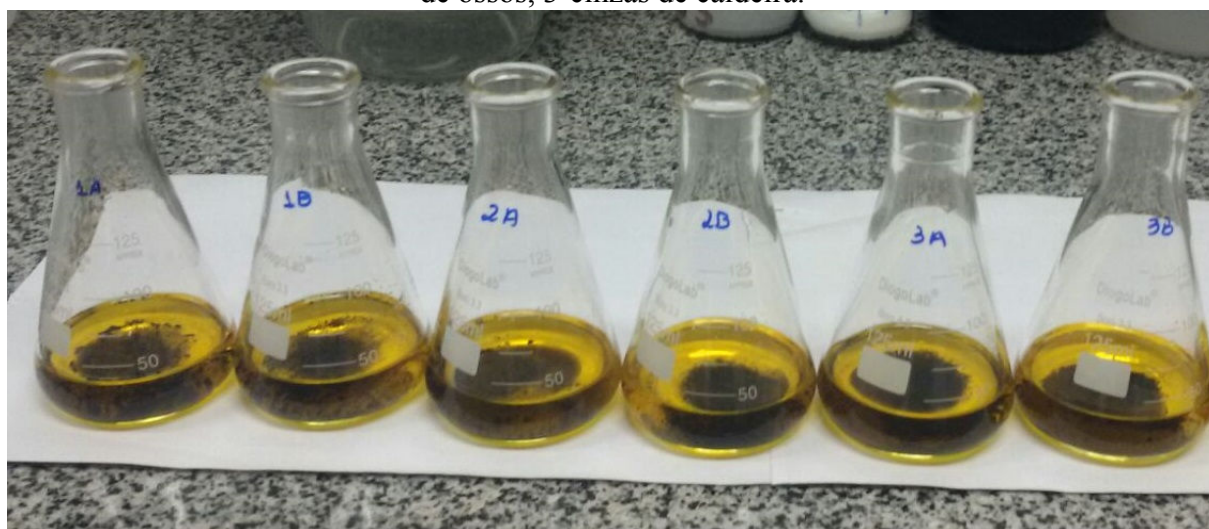
Tabela 1. Caracterização física dos adsorventes

Parâmetros	Carvão ativado	Carvão de ossos	Cinzas de caldeira
Área superficial BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-3}$)	540,8	101,1	53,81
Diâmetro dos poros (Å)	37,54	41,9	37,67
Volume dos microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,0407	0,1664	0,0109

Estes parâmetros estão diretamente relacionados com o potencial de adsorção do material, já que a adsorção é um efeito de superfície, proveniente do desequilíbrio de força existente entre as moléculas/átomos do fluido e da superfície. Desta forma, quanto maior a área melhor, pois maior será a superfície de contato entre adsorvente e adsorbato.

Após a reação de transesterificação e a separação das fases por decantação, a fase rica em ésteres (biodiesel) foi submetida à etapa de purificação (Figura 2).

Figura 2. Etapa de purificação do biodiesel utilizando adsorventes. 1-carvão ativado, 2-carvão de ossos, 3-cinzas de caldeira.



Na Tabela 2, são apresentados os valores do teor de glicerol no biodiesel após adsorção e o percentual de remoção de glicerol alcançado para cada adsorvente avaliado.



Tabela 2. Teor de glicerina no biodiesel e percentual de resíduos removidos.

Adsorvente	Teor de glicerol após adsorção (%)	Remoção de glicerol (%)
Cinzas de caldeira	0,122 ± 0,006	50,3
Carvão de ossos	0,140 ± 0,043	43,0
Carvão ativado	0,029± 0,003	88,2

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que, para todos os adsorventes utilizados, houve uma remoção significativa de glicerol. Porém, o maior valor de remoção, quando considerado o teor de glicerol na fase rica em ésteres antes da adsorção, foi alcançado utilizando o carvão ativado.

As cinzas de caldeira e o carvão de ossos também apresentaram resultados satisfatórios, removendo aproximadamente metade dos resíduos existentes antes da purificação. Tais resultados são importantes, principalmente no caso das cinzas, por se tratar de um resíduo que foi usado no processo sem tratamento prévio. Sendo assim, fatores como a presença de impurezas nos adsorventes e a heterogeneidade dos materiais podem influenciar no processo, indicando que um pré-tratamento e a classificação granulométrica podem ser realizados para aumentar a remoção.

Para fins de comparação, foi realizado um teste de purificação por lavagem aquosa. Com esta metodologia, o teor de glicerol no biodiesel produzido foi de 0,003%, representando uma remoção de 99% do glicerol. Somente para esta condição o biodiesel apresentou um teor de glicerol abaixo do valor máximo especificado pelas normas de comercialização, que é de 0,02% (ANP, 2008). Apesar da eficiência deste processo, a principal desvantagem é a quantidade de água utilizada e, conseqüentemente, o volume gerado de efluente que deve ser tratado para a disposição adequada. Como exemplo, por esta metodologia tradicional, a quantidade de água utilizada foi de aproximadamente 130% em relação à massa de ésteres a ser purificada.

Apesar do teor de glicerol obtido por meio da purificação por adsorção ter ficado acima do valor especificado pela norma regulamentadora, a remoção de glicerol foi elevada, indicando a potencialidade de utilização destes adsorventes estudados na etapa de purificação e a necessidade de avaliação das curvas cinéticas e isotermas de adsorção para a determinação da melhor condição de processo.

4 Conclusões

De modo geral, conclui-se que a purificação de biodiesel por adsorção apresentou resultados promissores, indicando a possibilidade de utilização desta metodologia em substituição ao processo tradicional por lavagens com água. Existe, ainda, a necessidade de estudos para a determinação das condições ótimas de processo que proporcionem a adequação do biodiesel produzido às normas requeridas para a comercialização.



Referências

ANP, 2008. National Petroleum Agency. ANP Resolution Number 7, March 19, 2008. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>>, acessado em 27 de Novembro de 2015.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*. v. 49, p. 2106-2116, 2008.

COSTA, A. L. Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual de biodiesel, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006, 340p.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, p.593-605, 2008.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, p.2260-2266, 2010.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Nacional. Midwest Research Institute, Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004, 105p.