



CORREÇÃO DO TEOR DE GLICEROL LIVRE DO BIODIESEL POR SORÇÃO EM MATERIAL ALTERNATIVO

Regina Guimarães¹, Adriana Elaine da Costa², Carlos A. K. Gouvêa³, Marcos B. Proença⁴,
Gustavo de Oliveira Gugelmin⁵

Resumo: Após a transesterificação, o biodiesel precisa passar por uma etapa de purificação, a fim de remover o glicerol livre (GL), dentre outros contaminantes. Pensando nessa etapa, propõe-se a utilização de um material alternativo de baixo custo, visando substituir a usual lavagem aquosa que possui desvantagens como a utilização de grandes volumes de água, que, automaticamente, gera efluentes consideráveis, sendo necessário maior investimento na etapa de tratamento desses. Com a finalidade de comparar os resultados obtidos, utilizou-se resina comercial Purolite® PD206 como padrão. Testes cinéticos foram realizados em batelada à temperatura ambiente onde se adicionou o material sorvente ao biodiesel sob agitação mecânica por tempos pré-determinados e, posteriormente, determinaram-se os teores de glicerol livre através da análise de cromatografia gasosa, conforme a norma EN 14105. A vermiculita e a diatomita apresentaram desempenho tão ou mais eficientes do que o próprio padrão comercial. Dessa maneira, a sorção mostra-se como um método promissor para a etapa de purificação do biodiesel, demonstrando ótimo desempenho na remoção do glicerol livre e demais contaminantes.

Palavras-chave: Purificação. Glicerol livre. Cinética.

1 INTRODUÇÃO

Diante da iminente crise energética mundial, a procura por combustíveis alternativos que venham a respeitar o desenvolvimento sustentável tornou-se fundamental. Nesse cenário, o biodiesel se destaca como uma alternativa para substituir o diesel fóssil por emitir menor índice de poluentes. O biodiesel é um combustível composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais (NBB, 2014). O processo mais usual para sua produção é a transesterificação, na qual um álcool de cadeia curta reage com um triglicerídeo (óleo ou gordura), geralmente na presença de um catalisador, para formar ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (COSTA, 2008).

O reaproveitamento do óleo de frituras para produção do biodiesel é satisfatório do ponto de vista econômico e ambiental, visto que possui menor custo, já que é inadequado para fins alimentícios. Seu descarte constitui um problema, pois seu destino usual, na maior parcela de óleos residuais é o esgoto doméstico (SILVA, 2008). Esse fato causa diversos problemas, entre eles se destacam o aumento da complexidade do tratamento desses efluentes e poluição de rios no caso da inexistência ou ineficácia dessa etapa (FELIZARDO, 2003).

Após sua produção, o biodiesel precisa passar por uma etapa de purificação final para remoção dos contaminantes. Essa etapa, geralmente, é realizada pelo método da lavagem aquosa, o qual possui desvantagens como a grande geração de efluentes e a propensão à formação de emulsões estáveis.

¹ Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: regina.guimaraes@outlook.com.

² Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: aelcosta@hotmail.com.

³ Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: gouvea@sociesc.org.br.

⁴ Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: marcosbproenca@gmail.com.

⁵ Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: gusgugelmin@outlook.com.

Desse modo, neste trabalho, pretende-se realizar a purificação de biodiesel produzido com metanol e óleo de frituras pelo método da sorção, usando um sorvente alternativo (a vermiculita), de modo a obter um processo de purificação econômico e livre da utilização de água, empregando um material de baixo custo. O emprego da etapa de purificação é essencial para que o biodiesel final atenda às especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2013).

Assim, o objetivo deste estudo é desenvolver um método de purificação final de biodiesel proveniente de óleos residuais de fritura por sorção, utilizando a vermiculita, de modo a substituir a tradicional etapa de lavagem aquosa dos ésteres. Por fim, deseja-se avaliar a eficiência do sorvente alternativo em relação à remoção de traços de glicerol livre (glicerina) do biodiesel.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biodiesel

O biodiesel utilizado nos ensaios foi cedido pela empresa Ecobiosul do Brasil Ltda., localizada na cidade de Araquari em Santa Catarina. O método utilizado para a produção foi a transesterificação em escala industrial a partir de óleo residual de frituras e metanol. Na Tabela 1, podem ser observadas as propriedades iniciais do biodiesel.

Tabela 1 – Propriedades iniciais do biodiesel	
Densidade - ρ (g/mL)	Glicerina livre - GL (% massa)
0,877	0,254

Fonte: Dos autores (2014)

2.2 Sorventes

Após um estudo foram selecionados dois materiais com características adsorptivas e adsorptivas para serem avaliados quanto à remoção do glicerol livre de biodiesel: vermiculita e diatomita. Com a finalidade de ter um padrão para os ensaios e comparar os resultados obtidos, utilizou-se uma resina comercial específica para purificação do biodiesel.

Resina Comercial PD206

A resina comercial utilizada nos ensaios foi a PD206, que é específica para purificação do biodiesel produzido pelo processo de transesterificação. É produzida pela Purolite®, seu custo médio é R\$34,14 acrescido de 5% de IPI, por kg. Na Tabela 2 são apresentadas as características da Purolite® PD206.

Tabela 2 – Características básicas da resina PD206 (SILVA, 2009)	
Características básicas	
Aplicação	Purificação de biodiesel
Estrutura polimérica	Poliestireno em gel ligado transversalmente com divinilbenzeno
Aparência	Contas esféricas rígidas
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Forma iônica de troca	H ⁺

Fonte: Dos autores (2014)

Vermiculita

A vermiculita também foi utilizada como material sorvente nos ensaios, a qual custa, em média, R\$0,50/kg.

Diatomita

A diatomita utilizada nos ensaios é produzida pela Diatom Mineração Ltda., identificada como M-4D, a qual custa, em média, R\$ 2,50/kg.

2.3 Cinéticas de Sorção

Ensaio cinéticos

Os ensaios foram realizados em batelada em temperatura ambiente. Em béqueres de 100 mL foram adicionados 40 mL de biodiesel e 0,5g de sorvente. Em seguida, os béqueres foram submetidos à agitação mecânica por períodos entre 1 e 180 minutos. Posteriormente, separou-se o sorvente pelo processo de filtração a vácuo. Por fim, para determinar a quantidade de glicerol livre nas amostras após o processo de sorção, realizou-se análise de cromatografia gasosa, conforme a norma EN 14105 (CEN, 2010).

Modelos cinéticos

Foram aplicados três modelos para avaliar o comportamento cinético dos ensaios de sorção, quais sejam: modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular (CRINI, 2007).

O modelo de pseudo-primeira ordem se fundamenta na equação de Lagergren (CRINI, 2007). A Equação 1 apresenta a forma linearizada deste modelo.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Para que esse modelo seja adequado para representar os dados experimentais, é fundamental que o resultado de $\log(q_e - q_t)$ versus t seja uma equação linear.

A forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem é apresentada na Equação 2.

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

Similarmente, para que esse modelo seja adequado para representar os dados, é necessário que o resultado de t/q_t versus t seja uma equação linear.

A Equação 3 apresenta o modelo de difusão intraparticular. Caso represente bem os dados, um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ resultará em uma relação linear.

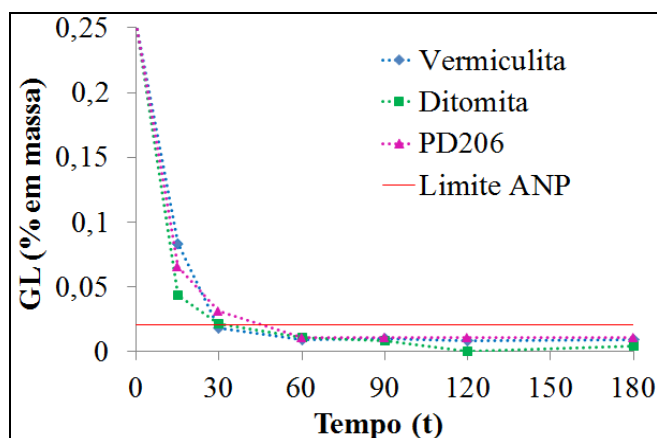
$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinéticas de Sorção

Na Figura 1 são apresentados os resultados referentes ao teor de glicerol livre *versus* tempo para os materiais analisados.

Figura 1 – Teores de GL *versus* Tempo para os resultados dos ensaios cinéticos



Fonte: Dos autores (2014)

A partir da Figura 1, observa-se que a vermiculita, a diatomita e a resina comercial alcançaram índices menores do que o valor de 0,02% em massa de glicerol livre estipulado pela ANP. Porém a vermiculita e a diatomita reduziram os teores mais rapidamente, em cerca de 30 minutos. A resina comercial levou cerca de 60 minutos para alcançar o valor estabelecido pela especificação da ANP.

Referente ao método utilizado, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não apresentou bom ajuste. Devido à presença de cálculos logarítmicos em sua equação, o que ocasiona várias indeterminações, em pontos com logaritmo de zero. Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes de regressão linear obtidos.

Tabela 3 - Coeficientes de regressão linear do modelo de pseudo-primeira ordem

Sorventes	Vermiculita	Diatomita	PD 206
Coef. de regressão R ²	0,808	0,835	0,940

Fonte: Dos autores (2014)

Na Tabela 4 apresenta-se a quantidade de sólido presente no sorvente no equilíbrio, obtido após os ensaios, constante da equação cinética de pseudo-segunda ordem e os coeficientes de regressão calculados pela Equação 2. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os resultados obtidos, devido ao coeficiente de regressão mais próximo de 1, que indica bom ajuste.

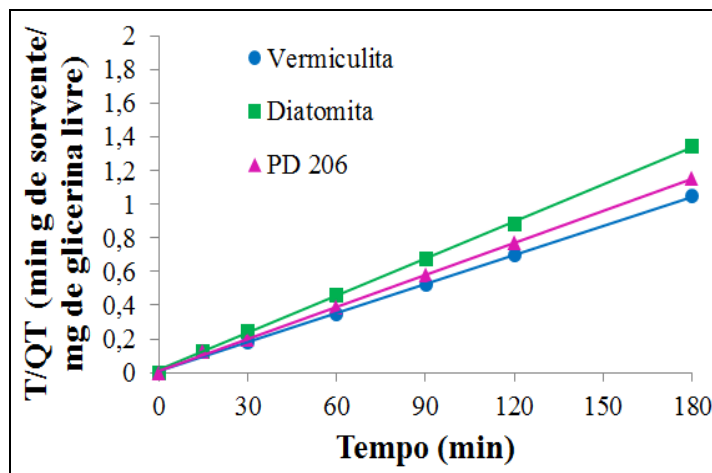
Tabela 4 - Coeficientes do modelo de pseudo-segunda ordem

Sorventes	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg min)	R ²
Vermiculita	172,59	175,43	0,003	0,999
Diatomita	135,69	136,98	0,004	0,998
PD206	156,18	156,25	0,004	0,998

Fonte: Dos autores (2014)

Na Figura 2 são apresentados os dados experimentais e o ajuste obtido, usando o modelo de pseudo-segunda ordem, comprovando que este representou adequadamente o comportamento dos materiais estudados.

Figura 2 - Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem



Fonte: Dos autores (2014)

O modelo de difusão intraparticular não representou de maneira satisfatória os comportamentos dos materiais. Na Tabela 5 são apresentados os coeficientes de regressão linear para o modelo de difusão intraparticular.

Tabela 5 - Coeficientes de regressão linear do modelo de difusão intraparticular

Sorventes	Vermiculita	Diatomita	PD 206
Coef. de regressão R^2	0,601	0,545	0,565

Fonte: Dos autores (2014)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos ensaios cinéticos de sorção, pôde-se concluir que, tanto a vermiculita quanto a diatomita apresentaram bom desempenho na remoção de glicerol livre do biodiesel, apresentando comportamentos similares ao da resina comercial específica para essa finalidade.

Comparando os desempenhos da vermiculita e da diatomita, observa-se que ambos os materiais resultaram em um biodiesel com teor de glicerol livre permitido pela ANP (0,02% em massa) em um tempo de sorção inferior a 60 minutos. Referente aos modelos cinéticos aplicados, o modelo de pseudo-segunda ordem representou adequadamente os dados experimentais de sorção, para os três materiais avaliados.

A sorção de glicerina livre se mostra um método ambientalmente mais adequado para a purificação de biodiesel, em comparação à lavagem aquosa, vindo a eliminar o uso de água no processo e a conseqüente geração de efluentes que, obrigatoriamente, devem ser tratados.

5 NOMENCLATURA

C: Constante que representa o coeficiente linear do modelo de difusão intraparticular ($\text{mg sólido/g sorvente}$)

k_1 : Constante da equação cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 : Constante da equação cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g sorvente/mg sólido min}$)

k_i : Constante de difusão intraparticular ($\text{mg sólido/g sorvente min}^{1/2}$)

q_e : Quantidade de sólido presente no sorvente no equilíbrio (mg sólido/g sorvente)
 q_t : Quantidade de sólido presente no sorvente no tempo t (mg sólido/g sorvente)
 t : Tempo (min)

Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da UNISOCIESC (PIBIC/ CNPq), e ao Centro Universitário Tupy pela disposição dos laboratórios para os experimentos. Às empresas Purolite® e Ecobiosul do Brasil Ltda. pelo fornecimento de amostras.

REFERÊNCIAS

ANP - **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustível**. Resolução ANP N° 7. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel. Asp>. Acesso em: 20 set. 2013.

CEN - **Comité Européen de Normalisation**. EN 14214 - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2010.

COSTA, Adriana Elaine. **Purificação por adsorção de biodiesel etílico obtido por transesterificação de óleo residual de fritura**. 2008, 162p. Tese (Qualificação para Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC-SC, Florianópolis.

CRINI, G.; PEINDY, H.N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. **Removal of C.I. basic green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies**. 2007, Elsevier, v. 57, p. 97-110.

FELIZARDO, P.M.G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura**. 2003, Relatório de Estágio (Licenciatura em Engenharia Química), Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.

NBB - **National Biodiesel Board**. Biodiesel Definitions. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>>. Acesso em: 02 de março de 2014.

SILVA, Gabriela Moraes. **Desenvolvimento de metodologias e materiais alternativos para purificação do biodiesel**. Florianópolis: UFSC, 2008.

CORRECTION GLYCEROL CONTENT FREE OF BIODIESEL BY SORPTION ALTERNATIVE MATERIAL

Abstract: *After transesterification, the biodiesel must undergo a purification step to remove free glycerol (GL), among other contaminants. Considering this purification step is proposed to use an inexpensive alternative material, to replace the usual aqueous washing. In order to compare the results obtained we used the commercial resin Purolite ® PD206 default. Kinetic tests were conducted in batch mode where the ambient temperature was added the sorbent-material for biodiesel under mechanical stirring for predetermined time, and then we defined the content of free glycerol by gas chromatography analysis, according to EN 14105. The vermiculite and diatomite presented as or more efficient performance than the commercial standard itself. Thus, the sorption is shown as a promising method for purification of biodiesel step demonstrating excellent performance in the removal of free glycerol and other contaminants.*

Key words: Free Glycerol. Purification. Kinetics.