

Purificação de biodiesel por processos alternativos de adsorção e membrana

RESUMO

Vassula Belinato Paiva

vassula@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Apucarana, Paraná, Brasil

Maria Carolina Sérgio Gomes

mariagomes@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Apucarana, Paraná, Brasil

Samantha Masuda

samantha_masuda@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Apucarana, Paraná, Brasil

Mariane Borges Gheller

mariane_gheller@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernanda Nunes de Proença

fernandanunes1823@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Apucarana, Paraná, Brasil

O biodiesel é um biocombustível biodegradável com potencial para substituir o óleo diesel de petróleo, por apresentar características físicas semelhantes, podendo ser empregado em motores ciclo diesel sem modificações. As matérias-primas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras animais que, quando submetidos à reação de transesterificação, são convertidos em ésteres alquílicos e glicerol como coproduto da reação. Uma das etapas mais importantes no processo de produção do biodiesel é a sua purificação, tornando o produto competitivo no mercado. Usualmente, são utilizadas várias lavagens com água para purificar o biodiesel, porém este processo gera grandes quantidades de efluentes. Como alternativa às lavagens aquosas, existem processos como a adsorção e a ultrafiltração. Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de purificação do biodiesel proveniente de óleos refinados com adsorção e ultrafiltração. Os resultados encontrados da aplicação de ambos os métodos em batelada demonstraram que para óleos refinados, que possuem elevada pureza, a aplicação de adsorção para a purificação apresenta-se como a melhor alternativa. O melhor resultado, 92,9% de remoção do glicerol livre, foi obtido nas condições de tempo de uma hora, concentração de adsorvente de 100 g/L e temperatura de 25°C, promovendo reduções nas quantidades de água utilizada na etapa de purificação.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Transesterificação. Adsorção. Ultrafiltração.

INTRODUÇÃO

Em busca de fontes de energia com potencial para substituir as energias provenientes de petróleo surge o biodiesel, que consiste em um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, apresentando características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel, podendo ser empregado em motores ciclo diesel sem modificações (COSTA, 2010).

Para a conversão da matéria prima em biodiesel, esta é submetida a uma reação química denominada transesterificação, em que os triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool, na presença de um catalisador, para produzir os ésteres alquílicos de cadeia longa correspondentes e glicerol como coproduto (KNOTHE, 2006).

Para a obtenção de um biodiesel de qualidade e que possa ser comercializado, o glicerol e as impurezas provenientes da matéria prima e do processo de transesterificação, devem ser eliminadas. A técnica mais empregada para a purificação do biodiesel é a aplicação de lavagens com água, porém, possuem como principal desvantagem a utilização de grandes quantidades de água, que tem como consequência a geração de um grande volume de efluentes, que devem ser corretamente dispostos (ATADASHI, 2011a; PAULA, 2011).

Outras formas de purificação de biodiesel que vem sendo bastante estudadas são a adsorção e a ultrafiltração. A adsorção apresenta as vantagens de não gerar resíduos aquosos, ser um processo mais rápido e possibilitar o aumento da qualidade do biocombustível (KNOTHE, 2006). Já o processo alternativo de separação utilizando membranas possui vantagens de poder proporcionar qualidade e pureza elevada, reduzir a geração de efluentes aquosos e eliminar o uso de adsorventes, além de poder reduzir o consumo de energia no processo de purificação (ATADASHI, 2011a; ATADASHI, 2011b).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de purificação de biodiesel produzido a partir de óleos refinados utilizando adsorventes e ultrafiltração com membrana cerâmica, em comparação com o processo convencional de lavagem com água.

MÉTODOS

A produção do biodiesel foi realizada em batelada a partir de dois tipos de óleo diferentes, óleos de milho e soja refinados. O biodiesel foi obtido por transesterificação, utilizando álcool etílico absoluto PA 99,5%, na razão molar óleo:álcool de 1:7,5, e hidróxido de sódio (1% em massa) para a catálise alcalina. A reação foi conduzida por uma hora, sob agitação mecânica, na temperatura de 45 °C. Ao final da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo, na temperatura de 60°C, para a recuperação do álcool. A mistura foi finalmente colocada em um funil de separação e deixada em repouso para a obtenção da fase rica em ésteres (biodiesel).

Para a separação do glicerol por ultrafiltração, foi utilizada uma membrana de α -Al₂O₃/TiO₂ (Shumacher GmbH-Ti 01070), tipo tubular, com porosidade de 20 kDa. O experimento foi realizado em uma unidade piloto de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/Al, com vazão de 500L/h, temperatura de 50°C e pressão de 1 bar. A mistura alimentada no módulo foi

composta pela mistura obtida ao fim da transesterificação, sem remoção prévia do etanol, com a adição de 10% de água (0,5% HCl). O experimento foi realizado em batelada no tempo total de filtração de 95 minutos, em que o permeado foi coletado e o concentrado totalmente recirculado para o tanque de mistura.

A adsorção para a separação do glicerol foi realizada em batelada, utilizando o carvão vegetal de casca de coco com granulometria de 20/40 (MESH). Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando uma incubadora shaker na temperatura de 25°C e 40°C. Ao final de cada ensaio, as amostras foram submetidas ao processo de filtração a vácuo para separar o biodiesel do adsorvente. Para avaliar a influência do tempo na adsorção, foi realizada a análise cinética e a influência da concentração de adsorvente foi avaliada pelas isotermas de adsorção.

O teor de glicerol livre no biodiesel, antes e após cada ensaio, foi determinado por meio de uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol em óleos e gorduras (Ca 14-56) (PISARELLO et al., 2010).

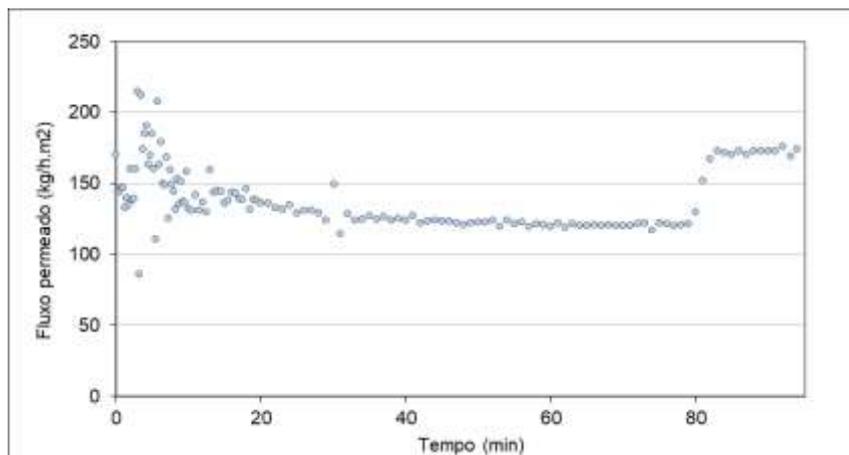
Na separação do glicerol por via úmida, a fase contendo os ésteres etílicos foi submetida a lavagens com água acidificada (1% HCl) utilizando 50% de massa de água em relação a massa de ésteres. Após as lavagens, a amostra foi conduzida para a evaporação rotativa sob vácuo, para retirar a umidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de soja refinado utilizado apresentou índice de acidez de 0,3395 mg KOH.g-1 amostra, enquanto o óleo de milho refinado apresentou valor de 0,3947 mg KOH.g-1 amostra. Estes valores reduzidos de acidez demonstram que a utilização da transesterificação com catálise alcalina é adequada.

A Figura 1 apresenta o gráfico obtido de fluxo permeado em função do tempo para o ensaio de ultrafiltração para a purificação do biodiesel. A curva apresenta um comportamento típico dos processos de separação por membranas, com uma redução acentuada do fluxo no início da operação, causada pela polarização de concentração, seguida de um declínio menor devido ao fouling na membrana.

Figura 1 – Fluxo permeado em função do tempo da purificação do biodiesel de óleo de soja refinado por ultrafiltração

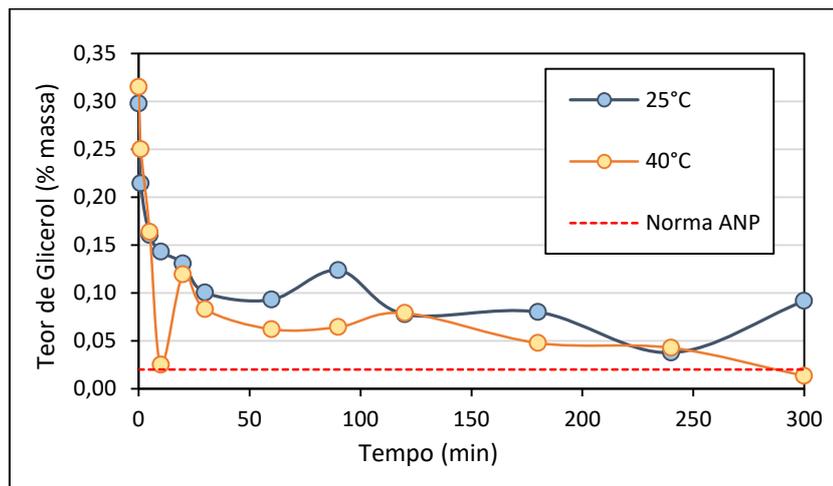


Fonte: Autoria própria (2017).

O fluxo permeado se manteve praticamente constante até os 80 minutos de filtração, indicando que não houve um entupimento significativo dos poros. No entanto, após este período, foi observado um aumento abrupto do fluxo, que se manteve constante neste novo valor até o fim da operação. Provavelmente, este comportamento foi causado por uma ineficiência na agitação do tanque contendo a mistura, que fez com que houvesse a separação das duas fases e, conseqüentemente, a mistura em contato com a membrana não apresentou uma composição uniforme ao longo do processo. No período inicial, a mistura alimentada na membrana era composta em maior percentual pelo glicerol, que é a fase pesada, sendo que ao final do processo, a fase rica em biodiesel começou a ser alimentada, causando a variação no fluxo. Ao fim da ultrafiltração, o permeado apresentou 50 %, em volume, de glicerol, proporção maior que a inicial, ou seja, ao invés de o processo reter o glicerol, ele acabou concentrando o mesmo, uma vez que na maior parte da operação ele se apresentou como a fase contínua na emulsão, permeando livremente através da membrana. Segundo Gomes, Arroyo e Pereira (2015) a utilização de óleos refinados para a produção de biodiesel não favorece a formação de uma fase dispersa contendo os aglomerados de glicerol que podem ser retidos pela membrana. Por outro lado, a presença de ácidos graxos em óleo brutos favorece a retenção do glicerol por ultrafiltração.

A Figura 2 apresenta as curvas cinéticas de adsorção de glicerol em carvão de casca de coco. Pela curva cinética, é possível perceber que, para as duas temperaturas analisadas, nos primeiros 60 minutos de adsorção ocorreu uma diminuição acentuada do teor de glicerol livre no biodiesel, posteriormente alcançando o equilíbrio. As oscilações observadas ao longo do tempo podem ser decorrentes de interferências experimentais, já que o método titulométrico, utilizado para a determinação de teor de glicerol livre, é muito sensível. Apesar da capacidade do adsorvente de remover o glicerol, em nenhuma das condições avaliadas foi obtido um teor de glicerol abaixo do valor especificado pela ANP, que é de 0,02% em massa (ANP, 2008). Provavelmente, a quantidade de adsorvente utilizada não foi suficiente para possibilitar a remoção de todo o glicerol presente inicialmente no biodiesel a ser purificado.

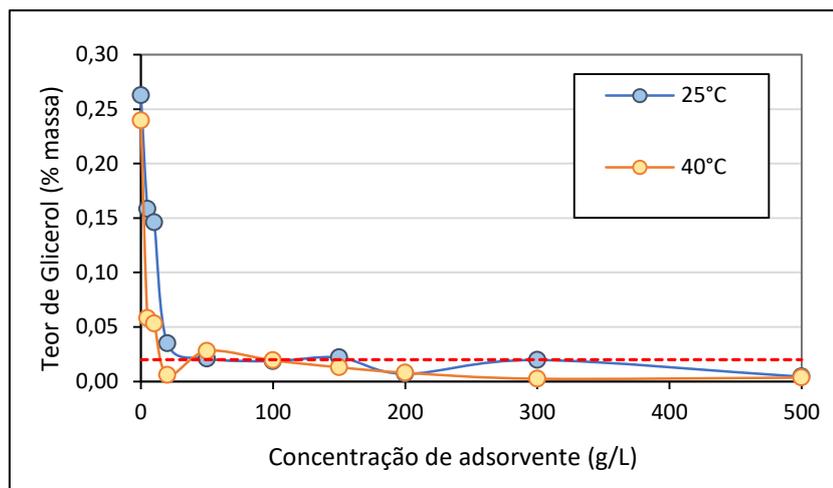
Figura 2 – Cinética de adsorção em biodiesel de óleo de milho refinado



Fonte: Autoria própria (2017).

Na Figura 3 são apresentados os resultados das isotermas de adsorção. Da mesma forma que no ensaio cinético, a variação de temperatura não influenciou a remoção do glicerol.

Figura 3 – Isoterma de adsorção em biodiesel de óleo de milho refinado



Fonte: Autoria própria (2017).

É possível observar que, a utilização das menores concentrações de adsorvente já proporciona uma remoção muito significativa do glicerol, de modo que a partir de 100 g.L-1, para as duas temperaturas avaliadas, o biodiesel já atinge o padrão de qualidade de glicerol para a comercialização estabelecido pela ANP.

Utilizando o processo convencional de purificação por lavagens com água, o biodiesel de óleo de milho refinado apresentou, uma concentração de glicerol de 0,016%, representando uma remoção de 93,3%. O mesmo biodiesel purificado utilizando adsorção a 25°C e 100 g.L-1, condição que apresenta menores gastos energéticos e menor quantidade de adsorvente no processo, apresentou uma remoção de 92,9%, representando uma concentração final de glicerol de 0,019%. Apesar da eficiência da lavagem na purificação do biodiesel, como o processo

apresenta a desvantagem de produzir uma grande quantidade de efluente, a adsorção demonstra potencial para substituir o mesmo para o biodiesel produzido de óleos refinados, já que apresenta remoção muito próximas e tem um produto final dentro dos padrões de qualidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de adsorção apresenta-se como alternativa para a redução da quantidade de água utilizada na etapa de purificação do biodiesel. No entanto a ultrafiltração não foi eficiente na purificação do mesmo, indicando que são necessários mais estudos para verificar as existem condições de processo que favoreçam a formação da fase dispersa contendo o glicerol e, conseqüentemente, sua retenção pela membrana.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a adsorção pode ser empregada na purificação do biodiesel de óleo de milho refinado utilizando a concentração de adsorvente de 100 g/L, temperatura de 25°C e tempo de 1 hora, para a obtenção de biodiesel dentro das especificações da ANP.

Biodiesel purification by alternative membrane and adsorption processes

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable biofuel with potential to replace petroleum diesel fuel because it has physical characteristics that can be used in diesel engines without modification. The raw materials for biodiesel production are vegetable oils and animal fats which, when subjected to the transesterification reaction, are converted to alkyl esters and glycerol as a by-product of the reaction. One of the most important steps in biodiesel production process is its purification, making the product competitive in the market. Usually, several washes are performed to purify biodiesel, but this process produces large amounts of effluents. As an alternative to aqueous washes, there are processes such as adsorption and ultrafiltration. This work's objective was evaluating the biodiesel purification process from refined oils by adsorption and ultrafiltration. The results obtained from the application of both methods in batch showed that for refined oils, which have high purity, applying adsorption for purification presents itself as the best alternative. The best result, 92.9% free glycerol removal, was obtained at the one-hour time conditions, adsorbent concentration at 100 g/L and temperature at 25°C, promoting reductions in the amounts of water used in the purification step.

KEYWORDS: Biodiesel. Transesterification. Adsorption. Ultrafiltration.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo apoio financeiro e à UTFPR pelo espaço físico e pelo fomento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

ANP, 2008. National Petroleum Agency. **ANP Resolution Number 7**, March 19, 2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>>. Acesso em: julho de 2017.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. **Biodiesel separation and purification: A review**. Renewable Energy, v. 36, p. 437-443, 2011a.

ATADASHI, I.M. *et al.* **Refinig technologies for the purification of crude biodiesel**. Applied Energy, v. 88, p. 4239-4251, 2011b.

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

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

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

PAULA, A.J.A. *et al.* **Utilização de argilas para purificação de biodiesel**. São Paulo, v. 34, Química Nova, 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.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

PAIVA, V. B. et. al. Purificação de biodiesel por processos alternativos de adsorção e membrana. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos**. Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XX.

Correspondência:

Vassula Belinato Paiva
Rua Marcílio Dias, 635, Apucarana, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

