

Purificação de biodiesel com carvão produzido a partir de sementes de maracujá

Biodiesel purification using coal produced from passion fruit seeds

RESUMO

O biodiesel vem ganhando destaque por ser de fonte renovável e um substituto para combustíveis fósseis. Contudo, a sua produção gera grande volume de efluente e por isso, o objetivo desse trabalho consiste na utilização de resíduos de sementes de maracujá como adsorventes na sua purificação. Além da semente in natura, foi avaliado também o efeito do tratamento ácido na semente. Os ensaios de adsorção em batelada foram feitos a 30, 45 e 60 °C a fim de avaliar a concentração de adsorvente na remoção de glicerol e a influência da temperatura. Os melhores resultados foram obtidos a 45 e 60 °C utilizando-se a semente sem tratamento prévio, visto que os valores de glicerol livre ficaram abaixo do limite imposto pela ANP, o que indica que o adsorvente foi efetivo na purificação do biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustível. Adsorção. Ativação ácida.

ABSTRACT

Biodiesel has gained relevance for its renewable source and for being a substitute for fossil fuel. However, its production leads to great amounts of effluent. Therefore, the purpose of this article is to use residue of passion fruit seeds as adsorbents in purifying this fuel. Besides using natural passion fruit seeds, it was also tested the effect of acid treatment on this residue. The adsorption tests were done at 30, 45 and 60 °C so as to evaluate the seed concentration and the temperature's influence on the removal of free glycerol. The best results were obtained at 45 and 60 °C using natural seeds without previous treatment due to the levels of free glycerol being lower than the ANP demand. And that shows that the seed was effective in the purification of biodiesel.

KEYWORDS: Biofuel. Adsorption. Acidic activation.

Camilla Groxko Smolich
camillasmolich@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Maria Carolina Sérgi Gomes
mariagomes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

João Fernando da Silva Costa
fernando.ifsc@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rafael Stival Mendes
rafaelstival@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rafaella Tropeia Vechiatto
rafaellavechiatto@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rúbia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O biodiesel, por ser um substituinte de combustíveis fósseis, vem sendo estudado devido à sua fonte renovável, por emitir menos poluentes durante a sua queima e por ter menor nível de toxicidade (VAN GERPEN et al., 2009, DEMIRBAS, 2010). O principal método para se obter esse biocombustível é através da reação de transesterificação. Esta consiste na reação de triacilgliceróis, presentes em óleos e gorduras, e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador formando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol como coproduto (NAVAS et al., 2018). A reação é favorecida quando há excesso de álcool, sendo o metanol e o etanol os mais utilizados. A mistura reacional final apresenta duas fases separáveis por decantação, sendo a fase mais densa composta por glicerol, excesso de álcool e impurezas, já a fase mais leve é composta por ésteres e uma quantidade remanescente de álcool (SALEH et al., 2010). A retirada de água do meio reacional é fundamental, pois pode ocasionar a hidrólise dos ésteres alquílicos produzidos e dos triacilgliceróis, dando origem a ácidos graxos livres. Em meio básico, os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador e sofrer saponificação, reduzindo o rendimento em teor de ésteres e dificultando a separação das fases (VAN GERPEN et al., 2010). Mesmo com a separação, uma quantidade de glicerol livre e de impurezas pode permanecer dispersa no biodiesel, fazendo-se necessária a sua purificação. No Brasil, a qualidade do biodiesel é especificada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo o teor de glicerol livre um parâmetro importante e com limite máximo permitido de 0,02 %p/p. O método mais utilizado industrialmente para purificação do biodiesel é a lavagem aquosa, porém esse método gera um grande volume de água residual (SALEH et al., 2010). A adsorção vem como uma alternativa, pois consiste na retenção de substâncias em sua superfície, além da possibilidade de utilizar resíduos como adsorvente. Chegando ao objetivo geral do trabalho que é avaliar a utilização de carvão produzido a partir de sementes de maracujá por ativação ácida como adsorvente para purificação de biodiesel etílico de óleo de soja.

MATERIAL E MÉTODOS

O biodiesel foi produzido por transesterificação etílica de óleo de soja refinado, com razão molar óleo:álcool igual a 1:7,5 e utilizando NaOH como catalisador. A reação foi mantida em agitação constante, na temperatura de 50 °C, por uma hora. Após a recuperação do etanol por evaporação à vácuo, a mistura reacional foi mantida em repouso por 48 horas no funil de decantação para a completa separação das fases. O óleo de soja refinado e o biodiesel produzido foram caracterizados em termos da densidade, utilizando um picnômetro, e do índice de acidez, conforme metodologia apresentada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Foram utilizadas sementes de maracujá doadas pela empresa Polpa Norte (Japurá-PR), que são os resíduos da indústria de produção de polpa de maracujá. As sementes foram previamente desengorduradas e, então, avaliadas como biossorventes na remoção de glicerol do biodiesel. Além da utilização das sementes in natura, foi avaliado o tratamento com solução ácida (HCl) 0,1 M, utilizando-se 1,5 g de semente in natura e 60 mL da solução. As sementes foram mantidas na incubadora Shaker por 120 minutos a 45 °C, sendo posteriormente

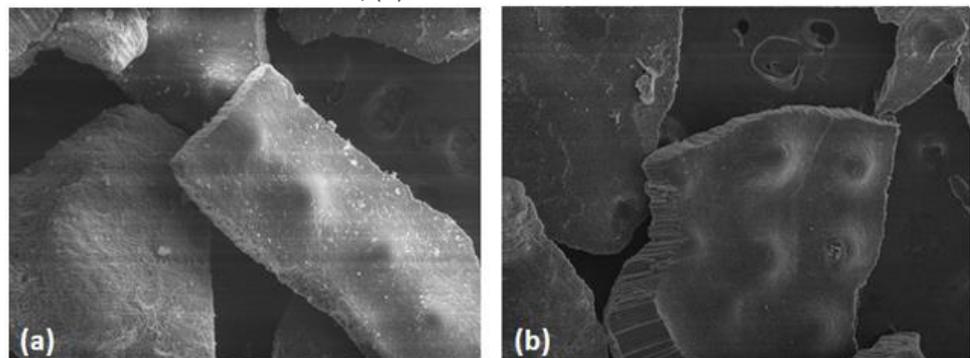
secas em estufa por 24 horas. Os ensaios foram realizados em batelada, na temperatura de 45 °C, utilizando-se 0,4 g de cada um dos adsorventes e 25 mL de biodiesel, permanecendo em agitação por 2 horas. Nos experimentos posteriores, foram utilizadas somente as sementes in natura, sem tratamento. Para o estudo das isotermas de adsorção, foram realizados ensaios em batelada em incubadora shaker, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, durante 120 minutos, em erlenmeyers contendo 25 mL de biodiesel e concentrações de adsorvente de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 150 g/L. Para avaliar o efeito da temperatura na adsorção, foram realizados ensaios com concentrações de adsorvente iguais a 10, 50 e 100 g/L e temperaturas de 30, 45 e 60 °C. A eficiência do processo foi avaliada em termos da remoção de glicerol e seu teor nas amostras foi determinado por uma metodologia proposta por Dantas (2006). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar a morfologia física das superfícies das sementes tratadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de soja refinado utilizado e o biodiesel purificado apresentaram densidades iguais a 0,9250 e 0,8695 g/mL e índices de acidez de 0,2805 e de 0,2704 mg de KOH/g de amostra, respectivamente, sendo que para o biodiesel os valores estão dentro dos limites especificados pela ANP. As sementes foram tratadas com o objetivo de avaliar a influência do tratamento na remoção de glicerol livre frente à semente in natura. As sementes submetidas aos tratamentos ácido promoveram remoção próxima a 51,3 %p/p de glicerol.

As imagens obtidas por MEV (Figura 1) mostraram que o tratamento ácido não gerou um aumento de poros na superfície e que a semente in natura não apresenta porosidade desenvolvida, contudo, essa foi capaz de remover 64,1 %p/p de glicerol. Considerando estes resultados, optou-se por usar a semente sem tratamento prévio.

Figura 1 – Imagens de MEV com ampliação de 100 vezes para (a) semente de maracujá *in natura*, (b) semente tratada com HCl



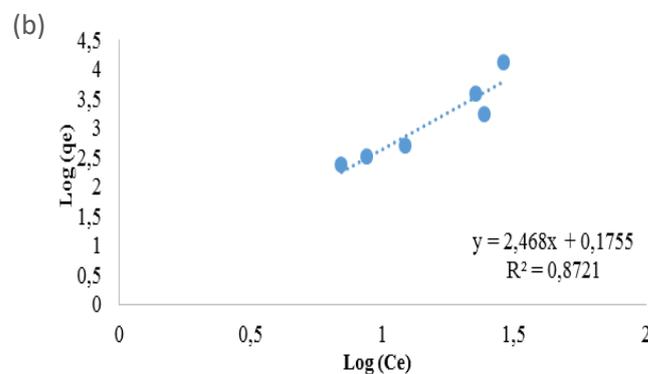
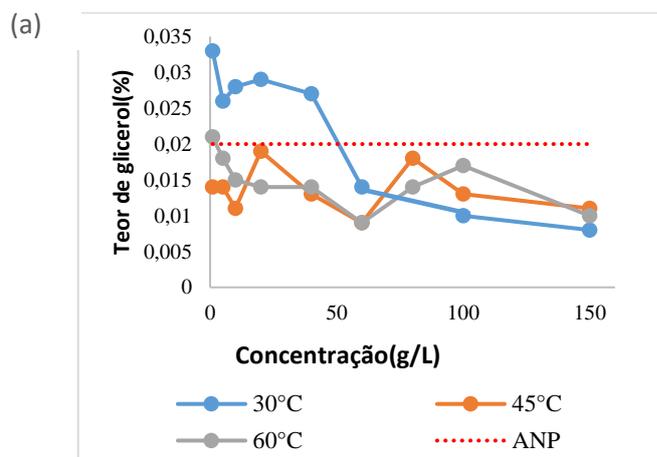
Fonte: Autoria própria (2019).

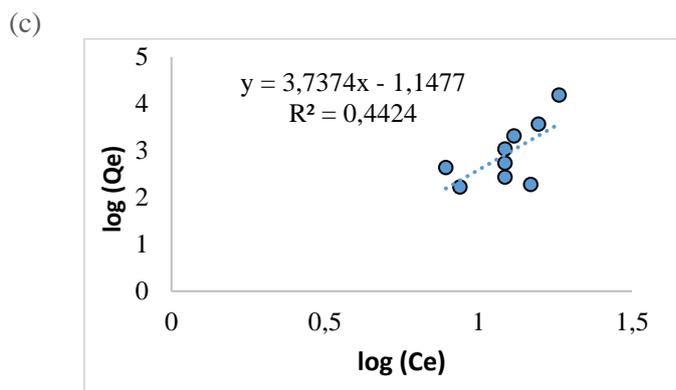
Nos ensaios envolvendo a análise das isotermas de adsorção, notou-se que em 30 e 60 °C o aumento da quantidade de adsorvente acarretou na elevação da remoção de glicerol, sendo que esta tendência não foi observada a 45 °C. Contudo, nesta temperatura o teor de glicerol foi inferior ao limite máximo especificado pela ANP para todas as concentrações, conforme exibido na Figura 2a. Além disso, na temperatura de

30 °C, a concentração de 150 g/L foi necessária para se obter um teor de glicerol igual a 0,008 %p/p e remoção de 83,3 %p/p, enquanto que a 45 e 60 °C esta remoção foi alcançada utilizando-se a concentração de 60 g/L.

Para a avaliação das isotermas de adsorção, foram ajustados os modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais. Para a temperatura de 45 °C, o comportamento dos dados não foi compatível com os modelos aplicados, enquanto que a 30 (Figura 2b) e 60 °C (Figura 2c) o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste. A partir da equação linearizada deste modelo, calculou-se o parâmetro definido como fator de heterogeneidade ($1/n_f$), juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) para a temperatura de 30 °C e obteve-se o valor de n_f igual a 0,405 e de R^2 igual a 0,8721 (considerando a exclusão de dois pontos discrepantes) e para a temperatura de 60 °C obteve-se n_f igual a 0,268 e R^2 igual a 0,4424. De acordo com Nascimento *et al.* (2014), quando n_f é menor do que 1 a adsorção é dita desfavorável, indicando que em baixas concentrações a quantidade de glicerol adsorvida é muito pequena, o que condiz com os resultados mostrados na Figura 2a.

Figura 2 – (a) Teor de glicerol em função da concentração de adsorvente nas temperaturas de 30 °C e 45 °C, (b) Ajuste do modelo de Freundlich a 30 °C, (c) Ajuste do modelo de Freundlich a 60 °C.

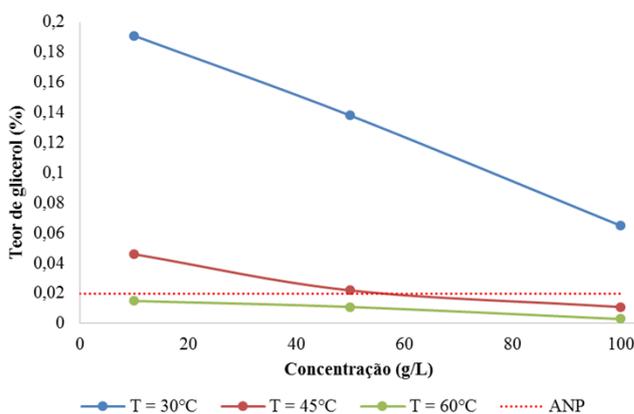




Fonte: (a) Autoria própria (2019), (b) autoria própria (2019), (c) autoria própria (2020).

Analisou-se, também, o efeito da temperatura na adsorção e percebeu-se que para uma mesma quantidade de adsorvente o aumento da temperatura reduziu o teor de glicerol livre no biodiesel. Os melhores resultados foram obtidos em 60 °C e concentração de 100 g/L, com remoção de 98,4 %p/p de glicerol e teor de glicerol livre no biodiesel igual a 0,003 %p/p, conforme a Figura 3.

Figura 3 – Gráfico do efeito da temperatura na purificação do biodiesel.



Fonte: Autoria própria (2020).

Cabe ressaltar que não foi possível realizar todas as etapas previstas no plano de trabalho devido às medidas restritivas impostas pela pandemia do COVID-19 que impossibilitaram a conclusão de algumas atividades por causa da restrição de acesso aos laboratórios. No entanto, esses resultados iniciais obtidos serão muito importantes na continuidade do projeto.

CONCLUSÃO

O tratamento da semente in natura com ácido não alterou significativamente a sua porosidade e nem a remoção de glicerol livre do biodiesel. Nos ensaios a 30 e 60 °C houve um aumento na remoção de glicerol livre com o aumento na concentração do adsorvente, obtendo-se isothermas desfavoráveis. Já a 45 °C não foi possível ajustar o modelo aos dados obtidos, embora em todas as concentrações obteve-se teor de glicerol livre menor que 0,02 %. Além disso, os ensaios mostraram que para uma mesma

concentração, o aumento da temperatura influenciou positivamente a adsorção, reduzindo o teor de glicerol livre no biodiesel.

REFERÊNCIAS

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.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Springer, 2010.

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.

NAVAS, M. B.; BOLLA, P. A.; LICK, I.D.; CASELLA, M.L; RUGGERA, J. F. **Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel**. Chemical Engineering Science, v. 187, p. 444–454, 2018.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. **Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology**. Fuel, v. 89, n. 9, p. 2260–2266, 2010.

VAN GERPEN, J. V.; KNOTHE, G.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Urbana: AOCS Press, 2010

VAN GERPEN, J.; KNOTHE, G.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.