

Purificação de biodiesel utilizando resíduos a partir de sementes de maracujá

Purification of biodiesel using residues from passion fruit seeds

RESUMO

Rafael Stival Mendes

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

Maria Carolina Sérgio Gomes

mariagomes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Camilla Groxko Smolich

cgroxko@hotmail.com
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

Rafaella Tropeia Vechiatto

rafaellavechiatto@hotmail.com
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.

Tratando-se de biocombustíveis, o biodiesel é uma alternativa ao diesel fóssil por ser biodegradável e uma fonte de energia mais limpa. Um dos problemas principais relacionados à produção desse biocombustível é a geração de grandes volumes de efluentes na etapa convencional de purificação. Sendo assim, o objetivo desse trabalho baseia-se na utilização de resíduos de sementes de maracujá como adsorvente na purificação do biodiesel. Foi examinado o efeito dos pré-tratamentos das sementes com água destilada e com solução alcalina. Nos ensaios de adsorção em batelada, avaliou-se a influência da concentração de adsorvente na remoção de glicerol em três temperaturas, 30, 45 e 60°C. Foram obtidos melhores resultados utilizando as sementes *in natura* sem o tratamento prévio e nas temperaturas de 45 e 60°C, visto que os valores do teor de glicerol livre presente no biodiesel foram inferiores ao limite máximo imposto pela ANP, o que indica o potencial do adsorvente na purificação do biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustível. Adsorção. Glicerol.

ABSTRACT

In the case of biofuels, biodiesel is an alternative to fossil diesel because it is biodegradable and a cleaner energy source. One of the main problems related to the production of this biofuel is the generation of large volumes of effluents in the conventional purification stage. Therefore, the objective of this work is based on the use of passion fruit seed residues as an adsorbent in the purification of biodiesel. The effect of seed pre-treatments with distilled water and alkaline solution was examined. In batch adsorption tests, the influence of the adsorbent concentration on glycerol removal at three temperatures, 30, 45 and 60°C was evaluated. The best results were obtained using fresh seeds without previous treatment and at temperatures of 45 and 60°C, since the values of free glycerol content in biodiesel were below the maximum limit imposed by ANP, which indicates the potential of the adsorbent in the purification of biodiesel.

KEYWORDS: Biofuel. Adsorption. Glycerol.



INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável originado de matéria-prima renovável, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, e composto por ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A aplicação do biocombustível surge com uma opção para a substituição do óleo diesel dos motores de ignição por compressão por possuir semelhanças em suas propriedades físico-químicas, pela viabilidade de produção a partir de fontes renováveis, além de minimizar o impacto ambiental. Porém, constatou-se que a aplicação desse biocombustível diretamente nos motores é prejudicial à vida útil dos mesmos, principalmente pela sua alta viscosidade, baixa volatilidade e alto teor de insaturados, além da geração de poluentes originados da sua combustão incompleta, sendo necessário uma etapa de purificação do biodiesel (FERRARI, 2005).

O processo mais utilizado para produzir biodiesel industrialmente é a transesterificação, na qual um álcool de cadeia curta reage com um triacilglicerol, contido em óleos e gorduras, na presença de um catalisador (VAN GERPEN, 2006). Além do controle de todos os fatores que influenciam na reação, os produtos da transesterificação – biodiesel e glicerol – podem ser separados por decantação. Contudo, a fase rica em ésteres ainda sim precisa ser purificada com a finalidade de remover resíduos de glicerol livre, de catalisador e outros contaminantes, para que ao final, o biodiesel atenda às exigências da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), podendo ser comercializado sem comprometer no desempenho e durabilidade dos motores (ALVES, 2016, p.119).

O método convencional utilizado industrialmente é o de lavagem via úmida, considerada muito eficiente na remoção de impurezas. No entanto, esse processo requer um gasto volumoso de água nas lavagens, gerando uma quantidade de efluentes aquosos muito grande. Já a purificação do biodiesel via seca é considerada uma alternativa promissora, pois utilizam-se adsorventes que eliminam a necessidade do consumo de grandes quantidades de água e também podem ser reutilizados, dependendo da sua capacidade de adsorção (FACCINI, 2008, p.3).

Em virtude desse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a utilização de sementes de maracujá *in natura*, com e sem tratamento químico, como um adsorvente alternativo na purificação do biodiesel etílico de óleo de soja. A caracterização do material foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as melhores condições de processo foram determinadas por meio das isotermas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Conduziu-se as reações de transesterificação em um béquer com agitação mecânica, em um banho de aquecimento. Para cada reação, utilizou-se 400 g de óleo de soja refinado permanecendo sob agitação até atingir a temperatura de 50°C. Após o aquecimento do óleo, adicionou-se hidróxido de sódio a concentração de 1% (em relação à massa de óleo) previamente misturado com etanol anidro (99,8° INPM) razão molar 1:7,5 até a completa solubilização do catalisador (NaOH). A reação foi mantida a 50°C, sob agitação durante uma hora.

Ao fim da transesterificação, direcionou-se a mistura reacional ao evaporador rotativo sob vácuo mantendo a temperatura em torno de 60°C para recuperação do etanol. Posteriormente, transferiu-se a mistura para um funil de decantação, mantendo-a em repouso por um período de 48 horas até completa separação das fases. Usou-se a fase menos densa, contendo o biodiesel, para os ensaios posteriores de adsorção. Tanto o óleo refinado quanto o biodiesel produzido foram caracterizados em termos de densidade, com o auxílio de picnômetros de 25 mL, e de índice de acidez, seguindo a metodologia empregada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Antes da utilização, as sementes foram submetidas à ativação alcalina e ao tratamento com água destilada, tendo como objetivo comparar a capacidade adsorptiva das sementes após os tratamentos em relação às sementes *in natura* não tratadas. Para isso, adicionou-se 1,5 g de sementes *in natura* e 60 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M em um Erlenmeyer. O mesmo procedimento foi realizado com água destilada. Os erlenmeyers com as sementes foram levados para a incubadora Shaker e permaneceram sob agitação durante 120 minutos e, na sequência, foram filtradas à vácuo e finalmente secas em estufa por 24 horas.

Com o objetivo de examinar a influência dos tratamentos na morfologia das superfícies dos adsorventes, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a avaliação do pré-tratamento das sementes, foram preparadas amostras utilizando 0,4 g de adsorvente para cada ensaio. As sementes previamente tratadas foram colocadas em erlenmeyers juntamente com 25 mL de biodiesel. Com a finalidade de analisar a eficiência dos tratamentos, foram utilizadas, também, sementes de maracujá *in natura* nos ensaios de adsorção. Além disso, foi realizado um experimento utilizando carbono ativado produzido a partir de sementes *in natura* com o intuito de avaliar, além da capacidade de adsorção, a influência da agitação e da filtração à vácuo na remoção do glicerol livre. Os ensaios de adsorção foram realizados em incubadora Shaker em agitação por 120 minutos. Ao finalizar o ensaio de adsorção, o adsorvente foi separado do biodiesel por filtração à vácuo e o teor de glicerol livre no biocombustível foi determinado por análise titulométrica adaptada do método oficial da American Oil Chemists Society (AOCS) (DANTAS, 2006).

Para a avaliação das isotermas de adsorção, os ensaios foram realizados em concentrações de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 150 g/L de adsorvente, que foram adicionadas em erlenmeyers com 25 mL de biodiesel. O processo foi realizado em batelada em incubadora Shaker nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, em constante agitação durante 120 minutos. Em seguida, o biodiesel foi separado do adsorvente por meio de filtração à vácuo e reservado em recipientes de acordo com sua concentração e, então, foi quantificado o teor de glicerol livre pelo método titulométrico. Por fim, o efeito da temperatura na adsorção foi avaliado utilizando-se três concentrações de adsorvente: 10, 50 e 100 g/L e 20 mL de biodiesel, preparados em erlenmeyers e colocados em agitação na incubadora Shaker. As temperaturas empregadas para esse ensaio foram de 30, 45 e 60°C, num intervalo de tempo de 120 minutos.

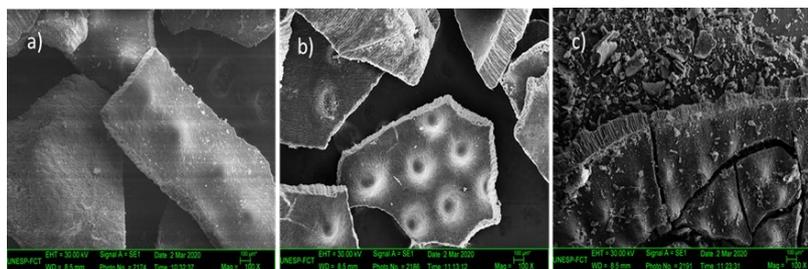
RESULTADOS E DISCUSSÕES

O óleo de soja refinado utilizado na reação de transesterificação e o biodiesel produzido para os ensaios apresentaram densidades iguais a 0,925 e 0,8695 g.mL⁻¹ e índices de acidez de 0,2805 e de 0,2704 mg de KOH/g de amostra, respectivamente, apontando que os valores para o biodiesel estão de acordo com os limites impostos pela ANP.

Na etapa de adsorção com as sementes previamente tratadas, o biodiesel utilizado obteve teor de glicerol livre igual a 0,039 wt% e o adsorvente que proporcionou o maior percentual de remoção foi o carbono ativado, com 74,36 wt% de remoção. Embora este ensaio mostrou maior eficácia na remoção, as sementes *in natura* sem tratamento também apresentaram uma elevada porcentagem de remoção, de 64,10 wt%. As sementes isentas de tratamento mostraram ser mais atrativas em termos de remoção do glicerol em massa comparado com a ativação alcalina e a lavagem com água, já que ambas apresentaram percentuais de 51,58 wt% e 58,97 wt% respectivamente, sendo que, ainda sim, a lavagem com água foi mais eficiente que o tratamento básico. Em seus estudos sobre uso de adsorção na purificação de biodiesel de soja, Alves *et al.* (2016) utilizaram como adsorvente alternativo bagaço de cana de açúcar *in natura* tratado com explosão a vapor. Em seus resultados, obtiveram um percentual de remoção de glicerol de 82,33 wt%.

As imagens da Figura 1 foram obtidas por MEV com o intuito de observar as superfícies desses materiais em relação à sua porosidade. Notou-se, então, que a semente *in natura* não apresentou uma porosidade desenvolvida em relação às sementes pré-tratadas. Porém, essa resultou numa remoção de glicerol de 64,1 wt%, mostrando eficiência na adsorção.

Figura 1 - Imagens de MEV com ampliação de 100 vezes para (a) semente de maracujá *in natura*, (b) semente tratada com NaOH e (c) carbono ativado.



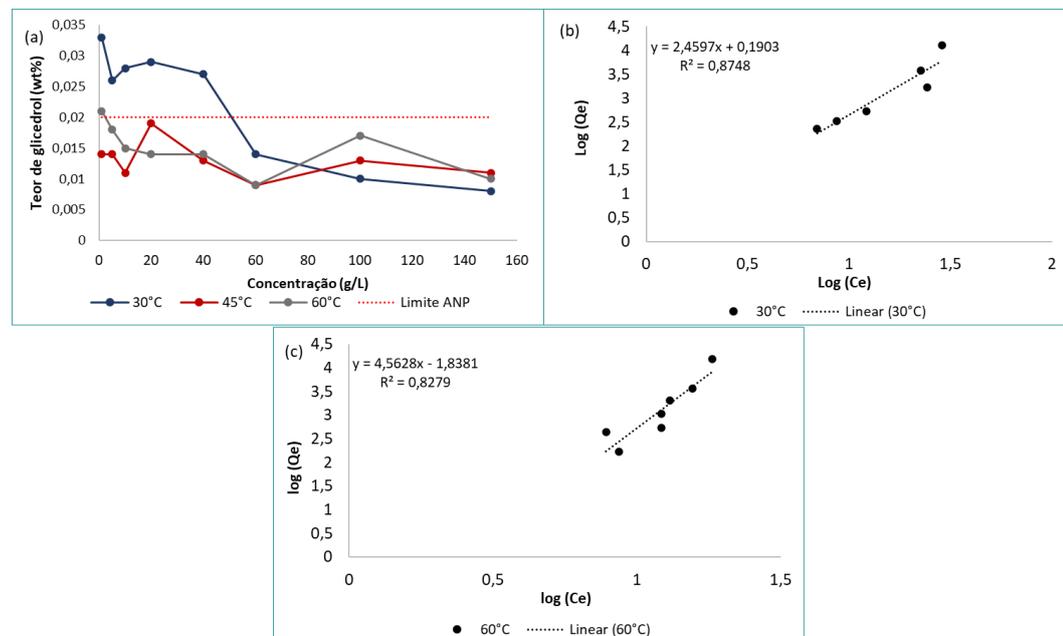
Fonte: Autoria própria (2020).

Como observado na Figura 1, foi possível constatar que tanto a semente de maracujá *in natura* quanto as sementes que sofreram ataque químico, bem como o carbono ativado produzido pela semente de maracujá não obtiveram uma porosidade avançada.

Nos ensaios das isotermas de adsorção, percebeu-se que há um decréscimo na quantidade de glicerol livre em concentrações maiores de adsorvente para as temperaturas de 30 e 60°C, caracterizando isotermas não favoráveis. Diferentemente, essa tendência não foi observada a 45°C. No entanto, nessa temperatura, o teor de glicerol foi inferior ao limite máximo definido pela ANP em todas as concentrações, de acordo com a Figura 2a. Na temperatura de 30°C, foi necessária uma concentração de 150 g/L para obter 0,008 wt% de teor de glicerol com 83,3 wt% de remoção, já nas temperaturas de 45 e 60°C, precisou-se 60 g/L para atingir esses mesmos números.

Para avaliar os ensaios das isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais. Para 30 e 60°C o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Freundlich, como mostrados nos gráficos da Figura 2b e Figura 2c, respectivamente. Os modelos foram avaliados pelos parâmetros das equações das retas linearizadas em termos da constante de Freundlich (K_f) relacionada à energia de ligação e pelo desvio de linearização da adsorção (n_f), bem como o coeficiente de determinação (R^2), obtendo os valores de K_f e n_f iguais a 1,5499 e 0,405, respectivamente, para 30°C e K_f igual a 0,0145 e n_f igual a 0,219 para 60°C. Já na temperatura de 45°C, os dados não foram compatíveis com os modelos aplicados. De acordo com Nascimento *et al.* (2014), quando n_f é menor do que 1 a adsorção é considerada desfavorável, indicando que em menores concentrações a quantidade de glicerol adsorvida é muito pequena, condizendo com os resultados mostrados na Figura 2a.

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



Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que o modelo de Freundlich melhor se ajustou para a temperatura de 30°C, levando em consideração o valor numérico do coeficiente de determinação (R^2 igual a 0,8748), porém, foram utilizados uma quantidade menor de dados experimentais. A 60°C foi possível obter um valor de R^2 igual a 0,8279 considerando uma abundância maior desses dados. Em contrapartida, nada pôde-se afirmar sobre o modelo de Langmuir, uma vez que houveram dispersões nos dados experimentais em todas as temperaturas.

Além disso, analisou-se que numa mesma concentração de material adsorvente, o teor de glicerol livre no biodiesel diminuiu com o aumento da temperatura, sendo que os melhores resultados na adsorção foi a 60°C. Numa concentração de 100 g/L houve uma remoção de 98,4 wt% com um teor de glicerol livre igual a 0,003 wt%.

CONCLUSÃO

As sementes de maracujá *in natura* apresentaram capacidade de adsorção de glicerol livre do biodiesel, sendo que maiores temperaturas favoreceram a remoção. Na temperatura de 30°C o aumento da quantidade de adsorvente promoveu a diminuição do teor de glicerol livre no biodiesel, enquanto que a 45 e 60°C, em todas as concentrações utilizadas, o teor de glicerol foi inferior ao limite máximo especificado pela ANP. Estes resultados demonstram o potencial de utilização deste resíduo como bioissorvente na etapa de purificação de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ANP. Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, n. 7, de 19 de março de 2008. Disponível em: http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legislacao/res_7_comercializacao_biodiesel.pdf. Acesso em: 27 mai. 2020.

ALVES, M. J.; CAVALCANTI, Í. V.; RESENDE, M. M. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 119, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.005>. Acesso em: 30 ago. 2020.

DANTAS, M. B. **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 na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p 19-23, ago./nov. 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100004&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 ago. 2020.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

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