

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE BIODIESEL PURIFICADO POR ADSORÇÃO EM BATELADA COM CARVÃO ATIVADO

Isabela Yumi Asanome (PIBIC/CNPq/Uem), Natália Dolfini, Felipe Gâmbaro Pereira, Nehemias Curvelo Pereira (Orientador), e-mail: isabelaasanome@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá /Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: 30600006 Engenharia Química
30602033 Operações de Separação e Mistura

Palavras-chave: biodiesel, adsorção, óleo de canola.

Resumo: Foi estudada a remoção de glicerol proveniente do biodiesel de óleo de canola por adsorção em carvão ativado (CA) para tanto foi realizada a caracterização do biodiesel purificado e devido ao alto índice de acidez, o óleo foi previamente neutralizado. A produção do biodiesel foi realizada pela reação de transesterificação a 30 °C, razão molar óleo:etanol de 1:7,5 e 1% (m/m) de NaOH em relação ao óleo. Os ensaios de adsorção foram conduzidos na temperatura 65 °C e 5% de CA. Foi determinada a influência de diferentes velocidades de agitação na remoção do glicerol. Finalmente foram obtidos dados de cinética de adsorção. Foi possível observar que o método de purificação a seco em batelada, utilizando CA como adsorvente, atende as normas da ANP para um biodiesel de qualidade, obtendo porcentagem máxima de remoção de glicerol de $(78,857 \pm 3,624)\%$.

Introdução

O biodiesel, combustível alternativo ao diesel de petróleo, é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de diversas fontes, como a canola. A produção desta oleaginosa está em crescimento no Brasil como alternativa à soja que é a principal matéria-prima hoje utilizada, sendo que na Europa a canola é a principal fonte.

Para o biodiesel poder ser comercializado, seus parâmetros devem estar dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Por isso, após sua produção, o biodiesel passa pelo processo de purificação. O método mais utilizado industrialmente é a purificação por via úmida, entretanto, esta metodologia demanda alta disponibilidade de recursos hídricos (FACCINI, 2008). A via seca é uma alternativa de purificação, sendo uma destas pela utilização de adsorventes. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras do biodiesel produzido por transesterificação etílica do óleo de canola purificado por adsorção em batelada com carvão ativado (CA).

Materiais e métodos

O adsorvente foi o CA mineral granular de origem betuminosa, fornecido pela empresa Alphacarbo (Guarapuava – PR), caracterizado por peneiramento (mesh 10, 14 e 20), pela obtenção do ponto de carga zero (“experimento dos 11 pontos”) e pelas isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂ (equipamento Accelerated Surface Area and Porosimetry System Plus modelo 2020TM Micromeritics).

O óleo de canola bruto foi fornecido pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial (Maringá-PR), o qual foi neutralizado utilizando o método de Zumach et al. (2012). Foram realizadas análises de caracterização por: massa específica a 20 °C (densímetro Atom Paar DMA 5000), teor de ésteres (cromatógrafo a gás Thermo Scientific Trage GC Ultra, coluna SGE Analytical Science, BPX 70), índice de saponificação e índice de acidez (Instituto Adolfo Lutz, 2008). A produção dos ésteres etílicos foi realizada a partir da reação de transesterificação a 30 °C, razão molar óleo:etanol de 1:7,5 e 1% (m/m) de NaOH em relação ao óleo.

A adsorção utilizando CA foi realizada em shaker Tecnal TE-053, na temperatura de 65 °C e 5 % de CA. Foi avaliada a adsorção em triplicata em 60, 90 e 120 rpm de agitação nos tempos de 60 e 80 minutos e 24 horas. Em seguida, realizou uma cinética de adsorção a 65 °C, com os tempos entre 0 e 2880 minutos. Para a quantificação de glicerol, determinou-se a porcentagem de remoção de glicerol, determinada pela Equação 1.

$$R = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Em que R é a porcentagem de remoção de glicerol; C₀ e C são as concentrações inicial e final de glicerol, respectivamente (mg mL⁻¹).

O teor de glicerol livre foi determinado pelo método oficial da AOCS (Ca 14-56), para análise de glicerol livre em óleos e gorduras.

Resultados e Discussão

O CA foi caracterizado como microporoso com mesoporos associados, área específica de 930,301 m² g⁻¹, diâmetro médio de Sauter de 1,49 mm e ponto de carga zero de 7,2.

Os valores obtidos para a caracterização físico-química do óleo bruto de canola são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Característica físico-química do óleo de canola bruto

Parâmetros	Antes da Neutralização	Após a Neutralização
Índice de Acidez (%m/m)	3,72±0,13	1,55±0,04
Índice de Saponificação (mgKOH g óleo ⁻¹)	203,51±2,93	181,54±3,00
Massa Específica a 20 °C (g mL ⁻¹)	0,917±0,000	0,915±0,001
Teor de Umidade	0,259±0,012	0,196±0,004

A massa específica, o teor de umidade e o índice de saponificação, apresentados na Tabela 1 estão de acordo com os dados apresentados na literatura (SINGH e SINGH, 2010). O índice de acidez obtido neste trabalho está acima do recomendado para que a transesterificação alcalina seja eficiente. Foi realizada a neutralização do óleo para viabilizar a produção de biodiesel por transesterificação alcalina.

A composição em ácidos graxos do óleo de canola bruto, apresentada na Tabela 2, está de acordo com a literatura (LEE et al., 2015).

Tabela 2 – Composição química dos ácidos graxos do óleo de canola.

Ácidos Graxos	Composição (%m/m)
Palmítico	4,57
Estéarico	2,65
Oleico	63,79
Linoleico	18,86
Linolênico	9,28
Outros	0,85

A partir da composição em ácidos graxos obtida para o óleo de canola bruto obteve-se a massa molar do óleo no valor de 867,83 g/mol.

Na Figura 1 estão apresentados os valores de porcentagem de remoção de glicerol em ésteres etílicos em diferentes velocidades de agitação para os tempos de 60, 80 e 1440 minutos.

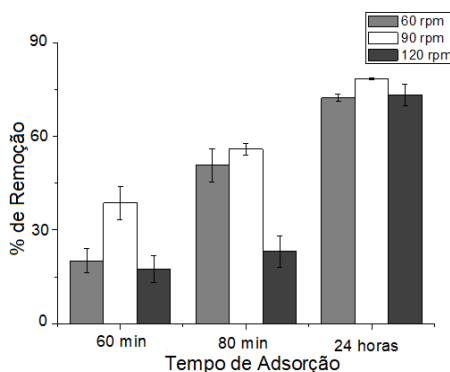


Figura 1 – Porcentagem de remoção de glicerol em ésteres etílicos em diferentes velocidades de agitação em diferentes tempos de adsorção

Na Figura 1, os resultados demonstraram que na velocidade de agitação de 90 rpm a de remoção de glicerol em todos os tempos de adsorção foi maior em relação as demais.

Como a maior remoção de glicerol em ésteres etílicos foi em 24 horas na velocidade de agitação de 90 rpm, a cinética de adsorção foi realizada nessa velocidade de rotação a 65 °C conforme apresentado na Figura 2. O equilíbrio foi atingido em 1500 minutos, obtendo uma porcentagem máxima de remoção de glicerol de $(78,857 \pm 3,624)\%$.

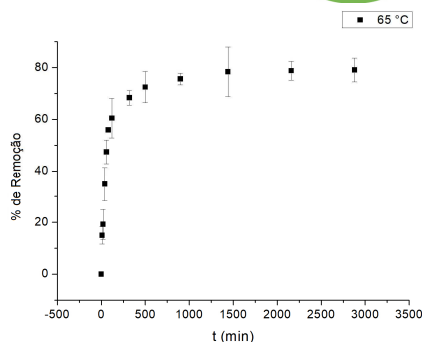


Figura 2 – Cinética de adsorção de glicerol em biodiesel do óleo de canola.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização do biodiesel antes e após a purificação por adsorção em carvão ativado.

Tabela 3 – Caracterização dos ésteres etílicos

Parâmetros	Antes da Purificação	Após a Purificação
Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})	$0,68 \pm 0,09$	$0,41 \pm 0,04$
Massa Específica a 20 °C (kg m^{-3})	$872,82 \pm 0,04$	$871,92 \pm 0,03$
Teor de Ésteres (%)	$96,9 \pm 0,2$	$97,8 \pm 0,6$
Glicerol Livre (%)	$0,034 \pm 0,006$	$0,007 \pm 0,001$

Conclusões

A partir desses resultados foi possível observar que a remoção do glicerol por adsorção com CA atende as normas da ANP para um biodiesel de qualidade, podendo-se aferir a eficácia do novo método de purificação.

Agradecimentos

Ao CNPQ e à Universidade Estadual de Maringá pela bolsa concedida.

Referências

- FACCINI, C. S. **Uso de Adsorventes a Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- LEE, S. B.; HONG, I. K.; LEE, S. B. Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: Higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 335-340, 2015.
- SING, S. P.; SING, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 200-216, 2010.