

III-348 - PURIFICAÇÃO A SECO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS E GRAXAS RESIDUAIS (OGR)

Ana Carolina C. da Fonseca

Graduanda do Curso Superior em Tecnologia em Processos Ambientais. Programa de Iniciação Tecnológica (PIBITI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Luciano F. dos Santos Rossi

Doutor em Engenharia Mecânica, Docente do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC). Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Curitiba (UTFPR).

Lívia Mari Assis⁽¹⁾

Doutora em Química, Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI). Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Curitiba (UTFPR).

Endereço ⁽¹⁾: Av. Sete de Setembro, 3165 – Rebouças – Curitiba – Paraná – CEP: 80230-901 – Brasil – Tel: + 55 (41) 3310-4545 – e-mail: livia@utfpr.edu.br.

RESUMO

Este trabalho trata da remoção de contaminantes (água, glicerina, álcool em excesso, resíduos de catalisador e glicerídeos, dentre outros) do biodiesel etílico de OGR, usando um sistema de purificação a seco como alternativa ao sistema usual, o qual utiliza lavagens com água, com elevado custo ambiental e econômico. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em leito fixo e fluidizado indicam que todos os adsorventes empregados (carvão ativado em pó, granular e zeólita exaurida), dependendo do número de etapas de purificação, podem produzir biodiesel com os níveis de ésteres estabelecidos legalmente. O emprego de métodos de purificação a seco com adsorventes são alternativas atraentes, visto que os mesmos são eficientes e podem ser regenerados, o que reduz custos e produção de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Purificação, Adsorventes.

INTRODUÇÃO

A demanda por combustíveis no mundo atualmente é muito elevada, devido ao grande crescimento da população, do avanço das tecnologias, e consequentemente da comodidade pelo uso de meios de transporte na vida cotidiana. A principal fonte de combustíveis é o petróleo, entretanto essa fonte está ficando cada vez mais escassa, pois não se renova [1]. Além disto, as necessidades de preservação ambiental têm buscado uma forte pesquisa e investimento em combustíveis alternativos, como o biodiesel.

Dentre as várias vantagens do biodiesel citam-se as suas características renováveis, baixo custo e relativa simplicidade em seu processo de produção, geração de menores quantidades de emissões gasosas e ainda sua contribuição para a diminuição do efeito estufa e obtenção de créditos de carbono, pois o montante de dióxido de carbono emitido pelo biodiesel é de certa forma compensado pelo cultivo dos vegetais que o produzem em seu ciclo de vida. [2].

O maior problema do biodiesel está na sua qualidade, porque em sua forma bruta apresenta muitas impurezas como, por exemplo, água, glicerina, resíduo de catalisador, álcool em excesso, glicerídeos e ácidos graxos livres [3]. Essas impurezas causam corrosão das partes metálicas do motor, depósitos de sabão, degradação do óleo lubrificante, diminuição do desempenho, entupimentos de bicos injetores, dentre outros [4]. A RESOLUÇÃO ANP Nº 4, de 2.2.2010 estipula os padrões de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil, nesse sentido muito se tem investido visando a certificação do combustível.

Na purificação do biodiesel, o método de lavagem com água é o mais comumente utilizado, porém necessita de grandes quantidades de água, gerando efluentes que carecem de tratamento [5]. Na busca por novas alternativas na purificação do biodiesel, são realizados estudos com soluções iônicas, resinas iônicas e compostos semelhantes [6,7], também é estudado o uso de membranas para a separação da glicerina do

biodiesel [8, 9, 10] e ainda existem os adsorventes, como os carvões ativados, com um alto potencial de uso para a purificação do biodiesel [3].

No presente trabalho foram realizados ensaios da purificação a seco do biodiesel etílico, empregando carvões ativados de cascas de coco no estado granulado e em pó e também utilizando zeólita (y) exaurida, a qual é usada como catalisador nas unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) da indústria petrolífera e que depois de exaurida torna-se um resíduo industrial. Os ensaios foram conduzidos aplicando-se métodos em leito fluidizado e em leito fixo.

METODOLOGIA

A produção do biodiesel realizou-se utilizando uma amostra de OGR (óleos e graxas residuais) coletada na cidade de Curitiba (PR), álcool etílico absoluto e hidróxido de potássio (KOH), como catalisador. Anteriormente à reação de transesterificação, fez-se a secagem do OGR com auxílio de bomba a vácuo, à temperatura de 80° C, sob agitação durante 1 hora. A reação de transesterificação foi efetuada em vaporizador rotatório, à temperatura de 50° C, sob agitação de 135 rpm durante 1 hora e 30 minutos, após a reação o excesso de álcool foi destilado e o biodiesel foi transferido para um funil de decantação para a separação das duas fases e retirada da glicerina sob ação da gravidade.

No processo de lavagem com água o biodiesel foi colocado em um funil de separação, fez-se a neutralização do mesmo utilizando solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), de concentração 0,1 mol/L, através do borrifamento desta ao biodiesel. O efluente foi retirado e o pH foi medido com papel indicador universal para a confirmação da neutralidade da amostra. A lavagem com água também foi realizada pelo borrifamento, porém utilizando uma solução aquosa saturada com 20% de cloreto de sódio (NaCl), em quantidades 1:1 com relação ao biodiesel e novamente retirou-se o efluente. O biodiesel foi lavado e amostrado em três fases.

A purificação a seco do biodiesel em leito fluidizado foi realizada com carvão ativado de cascas de coco em pó CAP 118 CB, carvão ativado de cascas de coco granular GAP 117 (8x30) e zeólita (Y) exaurida. Os três adsorventes foram secos em estufa dentro de pesa-filtros, durante o período de 1 hora e 30 minutos, sob temperatura de 150 ° C. Foi estipulado o uso de 0,4% em massa de adsorvente em relação à massa de biodiesel tendo em vista trabalhos anteriores. Em erlemeyers secos foram pesados 30g de biodiesel bruto, juntamente com 0,12g de adsorvente e colocados em contato durante o período de 25 minutos, sob rotação de 150 rpm, em agitadora do tipo *Shaker*. Em seguida um terço do conteúdo dos erlemeyers foi transferido para frascos limpos e secos, com auxílio de funis de vidro e papéis filtro. Esses frascos foram etiquetados como “leito fluidizado fase I”. Ao restante do biodiesel foi adicionado novamente aproximadamente 0,12g dos adsorventes. O processo foi repetido e obtiveram-se frascos da fase II e fase III.

A purificação a seco do biodiesel em leito fixo foi realizada em colunas de vidro com 29 cm de comprimento e 1,7 cm de diâmetro, usou-se lã de vidro no fundo das colunas, as quais foram empacotadas com respectivamente: 10g de CAP 118 CB, 1g de GAP 117 (8x30) e 1g de zeólita (Y) exaurida. Passou-se 50 mL de biodiesel por cada uma das colunas, ao término da passagem o conteúdo foi recebido em frascos limpos e secos e etiquetado como “leito fixo fase I”, outra parte era novamente passada na coluna e retirada como fase II e por fim uma última parte passada na coluna e retirada como fase III.

A análise foi realizada por cromatografia gasosa de alta resolução em cromatógrafo gasoso, da marca Shimadzu-GC10, equipado com detector de ionização de chama (FID), uma coluna capilar polar de polietilenoglicol, com 30 metros de comprimento, 0,25 µm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de fase. Foi usado gás hidrogênio como gás de arraste em 1,0 mL/min, ar sintético e nitrogênio. O cromatógrafo foi programado para operar com split de 1/100, com temperatura inicial de 170°C, aquecimento de 8°C/min até 290° C e a corrida durou 40 minutos para cada amostra. Fez-se a injeção de 1 µL de cada amostra incluindo o biodiesel bruto. Foi realizada a quantificação do Palmitato de Etila presente no biodiesel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os melhores resultados das análises de cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC-FID) entre os teores de ésteres presentes nas amostras de biodiesel, após a purificação por lavagem com água e com adsorventes em leito fluidizado e leito fixo.

Observa-se que até três etapas de purificação, todas as amostras de biodiesel tiveram teores de ésteres comparáveis entre 85 – 90%. O aumento do número de etapas de purificação usando o CAP e o GAP conduziu a produtos com teores de ésteres dentro dos limites aceitáveis para a comercialização, em torno de 96,5%. Entretanto, para a purificação com a zeólita exaurida isto não ficou evidente.

Tabela 1: Melhores resultados das análises de cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC-FID) entre os teores de ésteres presentes nas amostras de biodiesel, após a purificação por lavagem com água e com adsorventes em leito fluidizado e leito fixo.

Método	Adsorvente	I	II	III
Água	-	-	87%	-
Fluidizado	CAP	-	-	90%
	GAP	85%	-	-
	Zeólita	-	-	86%
Colunas	CAP	87%	-	-
	GAP	-	85%	-
	Zeólita	-	85%	-

CONCLUSÕES

Observou-se um grande potencial para o uso da purificação seca do biodiesel empregando carvões ativados e zeólita exaurida. Novos experimentos deverão ser conduzidos com vistas à validação de tais resultados.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Araucária, pela bolsa concedida. As alunas Alessandra Bispo e Renata Anelli.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KNOTHE, G.; GERPEN, J., V., KRAHL, J., RAMOS, L., P., Manual de biodiesel, Título original, The Biodiesel Handbook, São Paulo, Edgard Blücher, 2006.
2. SHEENAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H.; National Renewable Energy Laboratory. p 286. 1998.
3. PREDOJEVIC, Z.J.; The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. Fuel 87. 3522-3528. 2008.
4. FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S.K.; Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. Energy 32. 844-851. 2005.
5. ZHOU, W.; BOOCOCK, D.B.G.; Journal of American Oil Chemist Society. p 83. 2006.
6. MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D.G.B.; Journal of Oil Chemists Society. p 84. 2007.
7. HAYYAN, M.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I.M.; A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. Fuel Processing Technology 91. 116-120. 2009.
8. GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D; Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. Journal of Membrane Science 352. 271-276. 2009.
9. SALEH, J.; TREMBAY, A.Y.; DUBÉ, M.A.; Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. Fuel 89. 2260-2266. 2010.
10. SDRULA, N.; A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. Desalination 250. 1070-1072. 2009.
11. CLAUDINO, A.; Mestrado em Engenharia Química – Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes – Universidade Federal de Santa Catarina. p 101. Florianópolis. 2003.