PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL POR ADSORVENTES: UMA REVISÃO

JEFERSON STEFFANELLO PICCIN[1], FRANCISCO GERHARDT MAGRO[1], VANDRÉ BARBOSA BRIÃO[1], LUCIANE MARIA COLLA[1]

Resumo

Na produção de biodiesel, a purificação é um passo importante no processo de fabricação, sendo que a purificação por via seca é uma alternativa ao processo tradicional da lavagem com água, sendo assim vários adsorventes são estudos para realizar a purificação por via seca. Este artigo apresentar os principais adsorventes que estão sendo utilizados/pesquisados para realizar a purificação do biodiesel em escala industrial e laboratorial. A técnica de lavagem a seco para purificar o biodiesel bruto é normalmente realizada através do uso de silicatos, íons de resinas, celulósicos, argila ativada, carbono ativado e fibras ativadas.

PALAVRAS-CHAVES: BIODIESEL. ADSORÇÃO. LAVAGEM A SECO.

PURIFICATION OF BIODIESEL IN ADSORBENTS: A REVIEW

ABSTRACT

In the biodiesel production, purification is an important step in the manufacturing process, with the purification by the dry process is an alternative to the traditional process of washing with water, thus adsorbents are various studies to accomplish the purification by the dry process. This paper present the main adsorbents being used / researched to accomplish the purification of biodiesel in industrial and laboratory scale. The technique of cleaning to purify crude biodiesel is typically accomplished through the use of silicates, ion resins, cellulose, activated clay, activated carbon and activated fibers.

KEYWORDS: BIODIESEL. ADSORPTION. DRY WASHING.

1. INTRODUÇÃO

O processo mais utilizado para produzir biodiesel é a reação de transesterificação, que é um processo químico que transforma os triglicerídeos grandes e ramificados dos óleos vegetais e gorduras em pequenas moléculas de cadeia linear. A transesterificação alcalina é o processo de produção de biodiesel mais desenvolvido e usado industrialmente. Catalisadores alcalinos, tais como o hidróxido de sódio e o

[1]Engenharia de Alimentos, PPG-Engenharia,Ciência e Tecnologia de Alimentos,Universidade de Passo Fundo, jefersonpiccin@upf.br; 100421@upf.br; vandre@upf.br; lmcolla@upf.br

hidróxido de potássio, são utilizados para melhorar a taxa de reação e aumentar o rendimento do processo [12].

Após a reação de transesterificação deve-se ser realizada a etapa de separação da glicerina formada como sub-produto. Nesta etapa a glicerina arrasta também a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, os ésteres formados continuam ainda contaminados com os triglicerídeos que não reagiram, metanol, catalisador, sabão, mono e diacilglicerídeos, glicerina e água [7]. Estes contaminantes mesmo a nível de resíduos podem provocar a diminuição da qualidade do biodiesel conforme demonstrado no QUADRO 1, sendo assim há a necessidade da sua purificação [1].

Quadro 1- Principais efeitos dos resíduos de contaminantes do biodiesel.

Contaminante	Efeito
Água	Reduz o calor de combustão; aumenta a corrosividade a metais, causa hidrólise do biodiesel com formação de ácidos graxos livres;
Catalisador/sabão	Causa entupimento dos bicos injetores; problemas de corrosão nos motores; entupimento de filtros.
Glicerídeos	Cristalização; causa turbidez no biodiesel; maior viscosidade; formação de depósitos em pistões, válvulas e bocais de injeção.
Glicerol	Irá formar duas fases no biodiesel com a decantação; emissão mais elevada de aldeídos e acroleína (substância tóxica);
Metanol	Causa degradação de peças de borracha e juntas; abaixa o ponto de fulgor, aumenta a corrosão de peças de alumínio e zinco.

Fonte: Atadashi et al. [1].

Um dos problemas associado à produção convencional do biodiesel é a geração de efluentes resultantes do processo de purificação deste combustível através da lavagem com água. Para cada litro de biodiesel produzido usa-se em média 10 litros de água [14].

A purificação por via seca é uma alternativa ao processo tradicional da lavagem com água, sendo assim vários adsorventes são estudos para realizar a purificação por via seca. Entre estes destacam-se hidróxidos, óxidos, carbonatos, bicarbonatos, silicatos (silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio), carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, argilas [8] e alguns adsorventes

orgânicos como casca de arroz por apresentar cerca de 60% de sílica [15]. Objetivo desta revisão é apresentar os principais adsorventes que estão sendo utilizados/pesquisados para realizar a purificação do biodiesel em escala industrial e laboratorial.

2. ADSORÇÃO E ADSORVENTES

Adsorção é um processo de separação e, assim como outros processos, implica em duas fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente. As moléculas adsorvidas são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Segundo Coulson e Richardson [4], essas forças podem ser: físicas, conhecidas por forças de Van der Waals e químicas, que conduzem a ligações eletrostáticas ou que envolvem o compartilhamento de elétrons.

A tecnologia de adsorção exige conhecimento tanto dos processos cinéticos quanto de equilíbrio. O tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio é o primeiro passo para a investigação do comportamento deste, sendo verificado pelo estudo da cinética. O comportamento do sistema em equilíbrio pode ser investigado através das isotermas de adsorção. Um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna e resistência mecânica, entre outros [3,13].

2.1 Principais Adsorventes Utilizados na Purificação do Biodiesel

Atualmente são comercializados adsorventes específicos para a purificação de biodiesel, como o Magnesol® (silicato de magnésio, fornecido por Dallas Corporation) e as resinas Purolite® PD206 (fornecida por Purolite) e Amberlite® BD10 Dry (fornecida por Rohm & Haas). Mas também há estudos sobre adsorventes alternativos, avaliados principalmente na purificação do biodiesel metílico [3]. Estes adsorventes consistem de adsorção ácida e básica e tem forte afinidade com compostos polares, tais como metanol, glicerina, glicerídeos, metais e sabão [6].

Conforme Yori et al. [17], que estudaram a adsorção do glicerol livre (GL) presente no biodiesel em sílica gel branca, em fluxo contínuo e temperatura ambiente, com biodiesel alimentado contendo de 0,1 a 0,2% de GL, em uma coluna de aço inoxidável de 0,625 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, preenchida com sílica, com velocidades intersticiais entre 3 e 11 cm/min. Obtendo uma capacidade adsortiva de 0,130 g de glicerol livre por grama de sílica gel.

Sabudak e Yildiz [14] testaram a purificação de biodiesel produzido a partir de metanol e óleo usado em frituras por três diferentes métodos: lavagem com água destilada, adsorção em Magnesol e adsorção em resina Purolite. A adsorção em Magnesol foi realizada em batelada, com 1% em massa de adsorvente, temperatura de 70-80°C e agitação por 1 h. A adsorção em resina PD206 foi realizada em fluxo contínuo, à temperatura ambiente. De modo geral, a resina Purolite e o Magnesol apresentaram desempenhos semelhantes entre si e levemente superiores ao da lavagem aquosa.

Berrios e Skelton [2] testaram na purificação de biodiesel o adsorvente comercial Magnesol®, as resinas comerciais Purolite® PD206 e Amberlite® BD10, e lavagens aquosas. Foram purificados dois tipos de biodiesel metílico, um produzido com óleo de cozinha refinado e metóxido de sódio, outro produzido com óleo residual de fritura e hidróxido de potássio como catalisador. A glicose livre, água, metanol, glicerídeos, índice de acidez, estabilidade oxidativa e sabão foram determinados. Nos ensaios com Magnesol®, realizados com 200 mL de biodiesel, em batelada, o uso de 0,5% em massa do adsorvente em temperatura ambiente e tempo de 10 min já reduziu o glicerol livre do biodiesel ao teor estabelecido pela regulamentação européia, equivalendo a uma capacidade adsortiva de aproximadamente 0,22 g de glicerol livre por grama do material. As resinas foram testadas em leito fixo, à temperatura ambiente, com massas de 50 ou 80 g e fluxos de 0,5 L/h ou 0,25 L/h, e as duas resinas apresentaram capacidades de purificação semelhantes quanto ao glicerol livre de 500 a 720 L de biodiesel por quilograma de resina.

Segundo Faccini et al. [7] que também avaliaram diferentes adsorventes (Magnesol®, Purolite® PD206, Amberlite® BD10 e sílica gel da marca Merck). Em adsorções realizadas com 1% ou 2% em massa de cada adsorvente, à temperatura de 65° C e tempo fixo de 20 min. As matrizes inorgânicas Magnesol® e sílica foram mais eficientes do que as resinas na remoção de potássio, sabão e água do biodiesel. Sendo assim, as matrizes inorgânicas Magnesol® (1% em massa) e sílica gel (2% em massa) foram consideradas os melhores adsorventes, e as amostras purificadas por essas foram selecionadas para determinações de glicerol livre, nas quais foram obtidos os valores de 0,02% e 0,03% de glicerol livre, respectivamente. As capacidades adsortivas do Magnesol® e da sílica gel quanto ao glicerol livre foram de 0,24 e 0,10 g/g, respectivamente.

Vasques [16] estudou a adsorção de glicerol livre, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir de metóxido de potássio e óleo de soja, em batelada. O biodiesel não-purificado apresentou teores mássicos de 0,435% de glicerol

livre, 0,386 de monoglicerídeos e 0,032% de diglicerídeos. Foram avaliados diversos adsorventes, como zeólita, alumina ativada, carvão ativado de coco de babaçu e carvão ativado orgânico. Além disso, foram realizadas modificações químicas com HNO_3 nos carvões ativados. Os ensaios foram realizados a 30° C, em batelada, mantendo 20 mL de biodiesel e 0,3 g de adsorvente sob agitação a 150 rpm por tempos de 1 a 48 h. O carvão ativado orgânico modificado quimicamente com HNO_3 foi o adsorvente mais eficaz na remoção dos contaminantes. Os tempos necessários para atingir o equilíbrio e as capacidades adsortivas experimentais do carvão ativado orgânico modificado foram: 30 h e 0,294 g/g para o GL; 10 h e 0,179 g/g para os monoglicerídeos; 15 h e 0,218 g/g para os diglicerídeos.

De Paula et al. [5] realizaram um estudo comparativo entre a purificação de biodiesel metílico por destilação, lavagem aquosa e adsorção em diferentes adsorventes. Na adsorção, foram avaliadas bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura*, em proporção de 3% (m/v), com tempo de contato de 1 h, sob agitação em batelada, em temperatura ambiente. A destilação, seguida pela adsorção em bentonita, foram os métodos mais eficientes em reduzir o teor de contaminação total do biodiesel. A adsorção foi o método mais eficiente na remoção do sabão, sendo que a bentonita removeu 100% do sabão formado, enquanto a bauxita e a atapulgita removeram 97,8 e 98,8%, respectivamente. A maior remoção de glicerol livre foi obtida pela adsorção em bauxita, mas embora essa redução tenha sido superior a 89% em relação ao éster bruto, o teor de glicerina residual ainda ficou em 0,06%. As capacidades adsortivas experimentais da bauxita, atapulgita e bentonita em relação ao glicerol livre foram de 0,197, 0,123 e 0,088 g/g, respectivamente.

Özgül-Yücel e Türkay [11] compararam a eficiência de dois adsorventes na remoção de ácidos graxos livres de biodiesel metílico, em batelada: sílica-gel e cinzas da casca de arroz. A sílica-gel foi mais eficiente do que as cinzas de casca de arroz na adsorção de ácidos graxos livres do biodiesel, possivelmente devido à sua maior área superficial. Para os testes de adsorção, foram preparadas soluções de biodiesel (2, 5 e 10% v/v) em hexano. Foram adicionados 1, 2, 3 e 4 g dos adsorventes em 50 mL de cada solução, mantidos a 25ºC por 30 min sob agitação. O estudo mostrou que quanto maior as concentrações do adsorvente e do biodiesel na solução, maior era a remoção dos ácidos graxos livres. As isotermas de Freundlich mostraram diferenças na adsorção pelas cinzas da casca de arroz e pela sílica gel, sendo a última apresentando área superficial maior e com tamanho de partículas regulares. Os dois adsorventes foram eficientes na remoção dos ácidos graxos livres, mas a sílica gel mostrou melhor

desempenho que a cinzas da casca de arroz com a adição dos adsorventes em concentrações iguais.

Nos estudos de Manique [9], as cinzas da casca de arroz também adsorveram com sucesso na concentração de 4% (m/m), e apresentou resultados semelhantes aos apresentados pelo Magnesol® 1% (m/m) e solução ácida (2% H_3PO_4).

Manuale et al. [10] buscou otimizar o processo de adsorção pela Slica Trisyl 3000, sendo que as condições ótimas obtidas no experimento foram de 0,2 bar, 90 ºC, os tempos de contato mais de 45 min e quantidade de 1,1% do adsorvente. Trabalhando sob estas condições tornou-se possível eliminar totalmente o metanol e água a partir do meio sem afetar a adsorção de outras impurezas, a eliminação de água não afetou a absorção de impurezas polares. A Silica Trisyl 3000 reteve 23% do seu peso quando o processo foi realizado à pressão atmosférica, e cerca de 25% quando realizado sob condições de vácuo. Isto melhorou grandemente a utilização do adsorvente e reduziu o custo do processo. Nas condições do processo ótimo, a sílica se comporta como um adsorvente não seletivo com uma alta capacidade de adsorção dos diferentes tipos de impurezas, o que a torna um excelente adsorvente para purificar o biodiesel. O fenômeno de adsorção não está limitado à formação de um modelo teórico de monocamada adsorvida, o fenómeno é mais complexo e inclui a formação de múltiplas camadas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a utilização da purificação seca do biodiesel há a eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes gerados. Sendo que no mercado já existem adsorventes comerciais para realizar esse processo, mas é importante que estudos continuem sendo realizados a fim de buscar novos adsorventes alternativos, de forma a aproveitar resíduos de outros processos produtivos como adsorventes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4239-4251, 2011.

[2] BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 459-465, 2008.

[3] COSTA, A. E. **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2010.

[4] COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**. Tradução por Ramalho, C., 3. Ed., Lisboa, Portugal. Fundação Calouste Gulbenkian, 1982, v. 3, p. 573-601.

[5] DE PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; NETO, P. R. C. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

[6] 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 (UFRGS), Porto Alegre, 2008.

[7] FACCINI, C. S.; DA CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTIA, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 1-6, 2010.

[8] MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Variables affecting the production of standard biodiesel. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 84, n. 2, p. 189-195, 2007.

[9] MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. 54p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFPRG), Porto Alegre, 2011.

[10] MANUALE, et al. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 372–379, 2014 [1] PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton. CRC Press. XVI, 2009, 297p.

[11] ÖZGÜL-YÜCEL S.; TÜRKAY S. Purification of FAME by rice hull ash adsorption. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 4, p. 373-376, 2003.

[12] PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton. CRC Press. XVI, 2009, 297p.

[13] ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifólia como biossorvente**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.

[14] SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, p. 799-803, 2010.

[15] TURKAY, S.; YUCEL, S.; TOLAY, M.; ERDAG, S. **Method of producing an adsorbent from rice hull ash**. US20050138852, 2006.

[16] VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 70f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

[17] YORI J. C.; D'IPPOLITO S. A.; BENITEZ V. M.; PIECK C. L.; VERA, C. R. Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds. **Energy Fuels**, v. 21, n. 1, p. 347-353, 2007.