

# Purificação a seco de biodiesel etanólico através de adsorção utilizando materiais à base de casca de amêndoa

Melissa G. Mezzalira<sup>a,\*</sup>, M.C.S. Gomes<sup>b</sup>, A. Queiroz<sup>a</sup>, P. Brito<sup>a</sup>, A.E. Ribeiro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CIMO, LA SusTEC, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal;

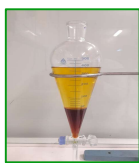
<sup>b</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Jardim Paraiso, 86812-460, Apucarana, Brasil

\*E-mail: melissagiacomet@gmail.com

## 1. INTRODUÇÃO

- O crescente interesse por fontes de energia sustentáveis tem estimulado a substituição dos combustíveis fósseis<sup>1</sup>. Nesse contexto, o **biodiesel** surge como alternativa viável ao diesel convencional, podendo ser produzido a partir de diversas matérias-primas, como o óleo alimentar usado (OAU), promovendo o reaproveitamento eficiente de resíduos<sup>2</sup>.
- A **purificação** convencional do **biodiesel** via lavagem com água, embora eficiente, gera elevados volumes de efluentes. Como alternativa ambientalmente mais sustentável, têm sido investigados materiais adsorventes para a remoção de contaminantes, como o glicerol, com o objetivo de atender à norma EN 14214, que estabelece um **limite máximo de glicerol de 0,02% (m/m) no biodiesel**<sup>3</sup>.

## 2. METODOLOGIA



Produção do biodiesel (Transesterificação)

- Óleo alimentar usado
- Hidróxido de sódio (catalisador)
- Etanol



Produção do carvão ativado

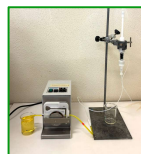
- Precursor: casca de amêndoa
- Pulverização
- Ativação química (ácido fosfórico)
- Carbonização (550°C ; 1 h)



Adsorção em batelada

- Cinética**
- Temperatura: 25, 35, 45°C
- Adsorvente: 5% (m/m)
- Tempo: de 5 min-24 h

- Equilíbrio**
- 25°C, 2 h, 0,5-10% (m/m) de adsorvente.



Adsorção contínua em leito-fix

Coluna de leito fixo empacotada com adsorvente utilizada para analisar a remoção do glicerol presente no biodiesel e em uma solução sintética de glicerol em acetato de etilo.

## 3. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL E DO OAU

- Foram determinados os principais ácidos gordos presentes na amostra do óleo e a partir dos resultados obtidos assumiu-se que a amostra utilizada é uma mistura de óleo de soja e óleo de girassol com uma massa molar de 872,57 g/mol
- O biodiesel apresenta um conteúdo de éster de 83,5% e um conteúdo de glicerol de 0,22% (m/m), necessitando da etapa de purificação.

## 4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

- Após o processo de ativação foi observado um rendimento de carbonização de 59,4% e características mais ácidas na superfície do material produzido, quando comparado com os resultados obtidos para a casca de amêndoa.

### Casca de amêndoa

pHpzc = 6,48  
Grupos ácidos = 1590 µmol/g  
Grupos básicos = 36 µmol/g

### Carvão ativado

pHpzc = 4,95  
Grupos ácidos = 2100 µmol/g  
Grupos básicos = 57 µmol/g

## 5. ADSORÇÃO EM BATELADA

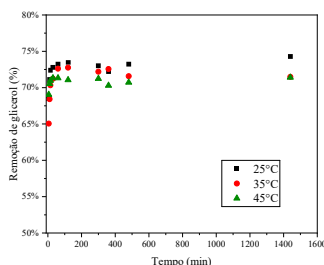


Figura 1. Efeito do tempo na remoção do glicerol para as três temperaturas

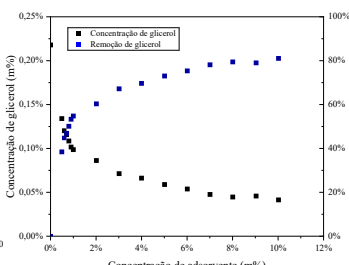


Figura 2. Efeito da concentração do adsorvente na remoção do glicerol a 25°C

- Os estudos cinéticos (vd. Figura 1) demonstraram que a temperatura não tem influência significativa no processo de adsorção. O equilíbrio foi atingido em 2h com uma remoção de 73,4%, a 25°C.
- Nos estudos de equilíbrio (vd. Figura 2), o melhor resultado foi obtido utilizando 10% (m/m) de adsorvente com uma remoção de 81,1% de glicerol.
- Nenhuma das amostras de biodiesel estudadas atingiram o limite de glicerol determinado pela norma EN 14214 (0,02% em massa).**
- No estudo com 20% (m/m) de adsorvente, a amostra de biodiesel obtida apresentou um teor de glicerol de 0,018% em massa, atingindo, assim, a especificação da norma.

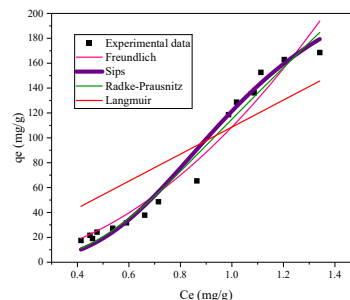


Figura 3. Isotérmica de equilíbrio de adsorção do glicerol a 25°C

### Modelos

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\text{Radke-Prausnitz: } q_e = \frac{a_{RP} b_{RP} C_e^{m_{RP}}}{a_{RP} + b_{RP} C_e^{m_{RP}-1}}$$

$$\text{Sips: } q_e = \frac{q_S K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}}$$

- O modelo de Sips é o que melhor descreve o comportamento dos dados experimentais, indicando um processo de adsorção numa superfície heterogénea.
- O formato em S da isotérmica experimental, pode indicar forte competição pelos sítios de adsorção do material, o que pode ser explicado pela presença de outros contaminantes no biodiesel, além do glicerol, como sabão, água e resíduos de catalisador que podem influenciar o processo de adsorção.

## 6. ADSORÇÃO CONTÍNUA EM LEITO-FIXO

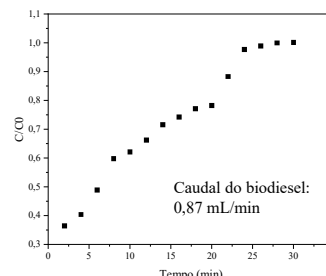


Figura 4. Curva de rutura da adsorção do glicerol presente no biodiesel

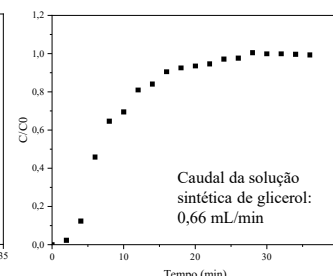


Figura 5. Curva de rutura da adsorção do glicerol presente na solução de glicerol em acetato de etilo

- A curva de rutura obtida no ensaio com biodiesel mostra um processo de adsorção mais distribuído ao longo da coluna, apresentando uma baixa eficiência imediata, o que pode indicar a **presença de múltiplos contaminantes no biodiesel**, que acabam dificultando o acesso do glicerol à superfície do adsorvente, retardando o processo de adsorção, confirmando o resultado obtido na isotérmica de equilíbrio.
- O ensaio com a solução de glicerol em acetato de etilo demonstrou um processo de adsorção rápido, com uma remoção de glicerol inicial alta (97,7%), provocando uma rápida saturação da superfície e uma utilização ineficiente do leito por completo. A velocidade do processo também demonstra competição mínima pelos sítios de adsorção do material.

## 7. CONCLUSÃO

- O adsorvente produzido é capaz de purificar o biodiesel conforme as especificações exigidas numa única etapa de adsorção, porém requer uma quantidade elevada de material. Quando utilizado em menor quantidade, o material não é capaz de realizar a purificação completa, mas pode atuar como um método complementar quando usado em conjunto com a lavagem com água ou em sistemas de adsorção em múltiplas etapas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo suporte financeiro através dos fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) para o CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e para o SusTEC (LA/P/0007/2021).

## REFERÊNCIAS

- Devarajan, Y.; Manuswamy, D.B.; Subbiah, G., et al. Inedible oil feedstocks for biodiesel production: A review of production technologies and physicochemical properties. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2022**, *30*, 100840.
- Gomes, M.G., Santos, D.Q., de Moraes, L.C., & Pasquini, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel* **2015**, *155*, 1-6.
- Kılıçarslan, M.N., Argun, M.E. Holistic effect of operating conditions and purification methods on the pollution characteristics of washing water and biodiesel quality. *Journal of Water Process Engineering* **2023**, *54*, 103989.