

Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel

Roger Machado Mota (DEQ/UFS, roger_mota@hotmail.com), Caroline Guerra Ramos Almeida (NEAM/UFS, carolramos@infonet.com.br), Camila Silveira de Andrade Amazonas (NEAM/UFS, camilamazonas@gmail.com) e André Luis Dantas Ramos (DEQ/UFS, aldramos@ufs.br)

Palavras Chave: Glicerina, Purificação, Adsorção.

1 - Introdução

A glicerina é uma molécula com três átomos de carbono, cada um ligado a uma hidroxila. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo pelo menos 95% de glicerol. A glicerina resultante da produção de biodiesel tem pureza baixa (cerca de 30%) e características diferentes da que é utilizada na indústria farmacêutica, cosmético e de higiene, com impurezas e colorações que dificultam o que inviabiliza seu emprego no setor industrial¹.

O desenvolvimento de aplicações viáveis e metodologias de purificação foram intensificados com o intuito de evitar que esse co-produto se torne um problema ambiental e atenda às exigências de mercado. Para produzir uma glicerina com alto grau de pureza, é necessário o emprego de operações unitárias como a evaporação/destilação (método convencional), adsorção e troca iônica².

A adsorção desponta com uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes na glicerina, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação, e também devido à seletividade de alguns adsorventes. Por este motivo, o objetivo deste trabalho foi selecionar um adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel.

2 - Material e Métodos

A glicerina loira utilizada no experimento foi obtida da usina da Petrobras em Candeias-BA. A determinação da eficiência do processo de adsorção foi aferida analisando o teor de glicerina livre utilizando-se o método do periodato de sódio (AOCS Ea 6-94) e a percentagem de remoção das impurezas da glicerina por espectrofotometria na região do UV/visível seguindo a norma (ASTM E169-04), através de um espectrofotômetro (VARIAN, modelo 50 Probe UV/Visible). Preliminarmente, foi realizado um experimento para verificar o comprimento de onda de maior diferença entre a absorbância da glicerina P.A e a glicerina loira. O comprimento de onda selecionado foi de 325 nm.

Nos experimentos da adsorção utilizou-se a aparelhagem composta de um banho ultratermostático com controle de temperatura e um sistema de agitação mecânico. Para a escolha do melhor adsorvente foram avaliados três tipos de adsorventes nas mesmas condições de concentração e temperatura: o carvão ativado (CARBOMAFRA V 141 S,

>80 ASTM mesh), sílica gel (Tipo 60) (230 a 400 ASTM mesh) e alumina (Tipo 214) (>200 ASTM mesh).

Os testes de comparação foram realizados em condições padrão (1% p/p adsorvente, 40°C, 750 rpm). A massa de glicerina loira usualmente utilizada foi de 100 g, que era adicionada primeira a um béquer, seguida de uma determinada quantidade de adsorvente (faixa de 0,1g a 2g) seco em estufa por 2h a 105°C±5°C. A glicerina presente no béquer era adicionada ao banho termostático aquecido à temperatura de interesse sob agitação. Amostras líquidas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min e em seguida era necessária a remoção do adsorvente por filtração a vácuo.

Para a comparação dos modelos de isotermas de adsorção foram utilizadas soluções com concentrações na faixa de 0,01% (m/m) a 2% (m/m). Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidos por uma regressão não linear utilizando o software Statistica® 7.0.

Foi verificado também o efeito da temperatura de adsorção (faixa de 40 a 80°C).

3 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas para a glicerina loira e para o Glicerol P.A, pelo método do periodato de sódio.

Tabela 1. Teor de glicerol da glicerina loira e do glicerol P.A.

Análises	Glicerina Loira	Glicerina P.A.	Norma Americana
Teor de Glicerol (%)	82,1	99,6	99,5 (mín)

Pode-se observar que a propriedade avaliada para o glicerol P.A. encontra-se dentro da especificação estabelecida pela Norma Americana (USP). Já a glicerina loira tem que passar por processos de purificação para aumentar o teor de glicerol para o limite especificado

A Tabela 2 mostra os resultados de pureza de glicerol após os experimentos de adsorção, com 1 hora de contato. Comparando com os resultados da Tabela 1, nota-se que a alumina, a sílica gel 60 e o carvão ativado conseguiram remover as impurezas presentes na glicerina loira, tais como matéria orgânica e polímeros do glicerol. Nota-se que o teor de glicerol teve um aumento significativo com o uso do carvão ativado (cerca de 10%). Entretanto, nenhum dos três adsorventes foi capaz de elevar o valor estabelecido pela Farmacopéia americana (USP),

que é acima de 99,5%. Portanto, uma metodologia que pode ser utilizada é a destilação fracionada, que geram teores de glicerol acima de 99%³.

Tabela 2. Análises físico-químicas da glicerina purificada com diferentes adsorventes.

Análises	Glicerina Purificada		
	Sílica Gel 60	Alumina	Carvão Ativado
Teor de Glicerol (%)	85,1	85,3	91,8

A Tabela 3 mostra os resultados de pureza de glicerol (determinado por espectrofotometria de UV-Visível) em função do tempo de adsorção e do adsorvente utilizado. Nota-se que rapidamente (cerca de 10 min) o equilíbrio é atingido e a remoção de impurezas adicional é pequena.

Tabela 3. Análises de pureza do glicerol por espectrofotometria de UV-Visível.

Tempo (min)	% remoção de impurezas		
	Sílica Gel 60	Alumina	Carvão Ativado
0	33,04	33,08	87,46
10	38,08	39,22	92,12
30	40,67	42,16	94,68
60	41,21	43,00	95,46

Devido ao melhor desempenho do carvão ativado nos testes de análises de pureza da glicerina, optou-se por aperfeiçoar as variáveis operacionais com o uso deste adsorvente.

A Tabela 4 mostra o efeito da temperatura na remoção das impurezas contidas na glicerina, para uma concentração de carvão ativado constante (1%).

Tabela 4. Efeito da temperatura na eficiência de adsorção.

Tempo (min)	% remoção de impurezas com o carvão		
	40°C	60°C	80°C
1	87,46	86,20	85,22
10	92,12	91,11	90,43
30	94,68	94,38	94,05
60	95,46	94,94	94,48

Observa-se que há um decréscimo da quantidade de remoção das impurezas da glicerina com o aumento de temperatura de 40°C para 80°C. Este comportamento é esperado, uma vez que o processo de adsorção é um processo exotérmico.

A Figura 1 mostra o efeito da concentração de carvão ativado na remoção de impurezas. Nota-se um claro efeito promotor do adsorvente, com remoções das impurezas progressivamente aumentadas com o aumento da concentração do carvão ativado, mas que a diferença torna-se pequena a partir de 0,5%. Percebe-se que as amostras purificadas com carvão ativado tendem a se manter lineares após 30 minutos de contato.

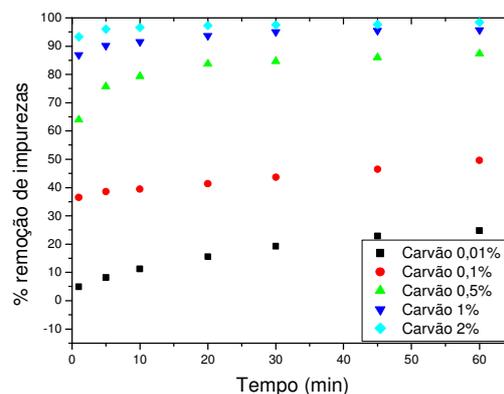


Figura 1. Isoterma de adsorção do glicerol em carvão

A Figura 2 apresenta a relação entre a quantidade adsorvida de impurezas por unidade de massa do carvão ativado (q_e) e a quantidade de glicerol em equilíbrio presente na solução (C_e) na temperatura de 40°C.

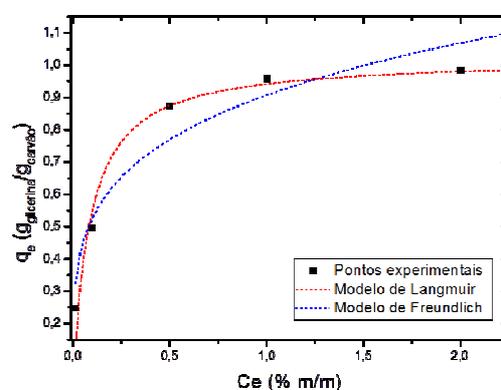


Figura 2. Isoterma de adsorção do glicerol em carvão

O formato obtido das isotermas indica uma adsorção extremamente favorável, ou seja, grandes quantidades de adsorbato podem ser adsorvidas a baixas concentrações no fluido.

Comparando o coeficiente de correlação das isotermas de Langmuir e Freundlich, 0,9723 e 0,9704 respectivamente, observa-se que os dois modelos se ajustaram aos dados experimentais para a faixa de concentração avaliada para este trabalho. No entanto, analisando a Figura 3 nota-se que o modelo de Langmuir representa satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente com maior precisão.

4 - Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPITEC-SE e ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

5 - Bibliografia

- 1 ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2011).
- 2 Yong, K. C.; Ooi, T. L.; Dzulkefly, K.; Yunus, W. M. Z.; Hazimah, A. H.; *J. Oil Palm Res.* **2001**, 13, 39.
- 3 Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; - Manual de Biodiesel. Edgard Blücher: São Paulo-SP (2006).