



APROVEITAMENTO DE BIODIESEL RESIDUAL A PARTIR DA GLICERINA BRUTA ORIUNDA DA PRODUÇÃO COMERCIAL DE BIODIESEL

DE BONI, Luis Alcides Brandini^{1,2}; PROCHNOW, Tânia Renata²; OCÁCIA, Gilnei Carvalho²;

¹ Grupo Tchê Química, Centro de Pesquisas em Biocombustíveis. Rua Vicente da Fontoura, 2638/303. CEP 90640-002, Porto Alegre – RS, Brasil
* e-mail: deboni@tchequimica.com

² Universidade Luterana do Brasil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais · ULBRA. Av. Farroupilha, nº 8001, Prédio 29/203. CEP 92425-900, Canoas – RS, Brasil.

Received 5 December 2007; received in revised form 5 January 2008; accepted 15 January 2008

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a remoção de subprodutos, como ácidos graxos livres e glicerídeos, presentes na glicerina bruta obtida através da reação de transesterificação do sebo bovino em uma usina produtora de biodiesel. Os ácidos graxos livres e glicerídeos foram quimicamente separados da glicerina bruta através de uma reação de hidrólise com ácido fosfórico e posteriormente fisicamente separados da glicerina com o auxílio de um funil. Os produtos separados da glicerina foram esterificados com uma solução alcoólica de dimetilsulfato e posteriormente transesterificados com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio para a produção de biodiesel (monoalquil-ésteres). O biodiesel foi purificado com argila Montmorilonita. A qualidade do biodiesel foi analisada através do teste do índice de acidez e da solubilidade do produto em metanol. O volume de biodiesel obtido, por volume de glicerina bruta deste lote, variou entre 60% e 80% do volume inicial de glicerina bruta. Finalmente o biodiesel (4 litros) foi utilizado como combustível em uma caminhonete.

Palavras-chave: *Glicerina bruta, biodiesel, transesterificação, esterificação.*

ABSTRACT

The purpose of this work was the removal of byproducts such as free fatty acids and glycerides present in the crude glycerol. The free fatty acids and the glycerides were separated chemically by hydrolysis with phosphoric acid and mechanically with a separatory funnel. The products separated from the crude glycerol were esterified with an alcoholic solution of dimethyl sulfate and subsequently transesterified with a alcoholic solution of potassium hydroxide to obtain the biodiesel (monoalkyl ester). The biodiesel was purified with Montmorillonite clay. It was analyzed by the acid value test and by solubility in methanol. The volume percent of biodiesel varied between 60% and 80% of the original crude glycerol. Finally the biodiesel (4 liters) was tested as a fuel in a pickup truck.

Keywords: Crude glycerol, biodiesel, transesterification, esterification.

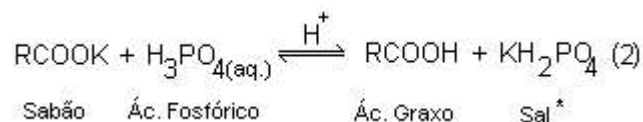
Introdução

A produção de biodiesel através da reação de transesterificação é um processo bem descrito na literatura (RAMOS *at al.*, 2006; Stragevitch *at al.*, 2006; RABELO *at al.*, 2004), como demonstrado na Figura 1 (2003). Após a matéria-prima ser transesterificada com uma solução alcoólica alcalina, a glicerina, subproduto característico desta reação e seus constituintes, é separada do biodiesel por decantação ou centrifugação.

Neste trabalho, a glicerina bruta residual foi obtida a partir da reação de transesterificação do sebo bovino, conforme a Equação 1. A constituição química da glicerina bruta é descrita na literatura (SALVADOR *at al.*, 2006; Ferrari *at al.*, 2004), sendo rica em sabões, alcoóis (metanol ou etanol e glicerol), metais alcalinos, e também contendo monoglicerídeos, diglicerídeos, pigmentos e água, emulsionados à glicerina pela ação dos sabões. Embora vários trabalhos relatando a composição química da glicerina bruta sejam encontrados na literatura, geralmente são encontrados trabalhos voltados a purificação da glicerina para a obtenção de glicerina com pureza superior a 99%, apresentando poucas opções a respeito do que pode ser feito com as frações não constituídas por alcoóis. O presente trabalho relata a conversão dos sabões, monoglicerídeos e diglicerídeos, presentes na glicerina bruta em biodiesel, visando o aumento da produtividade industrial através da não geração de resíduos e sem a incorporação de novos volumes de matéria-prima (sebo bovino).

Parte Experimental

A glicerina bruta (1kg) resultante da reação de transesterificação do sebo bovino foi hidrolisada com ácido fosfórico 85% (H_3PO_4) a temperatura de 60°C e sem efetuar a remoção do metanol residual presente na mesma, de acordo com o recomendado por Swearingen (2006). A reação de hidrólise causou a ruptura dos sabões, presentes na glicerina bruta, produzindo sais e ácidos graxos imiscíveis na glicerina, conforme a Equação 2.



* Dihidrogenofosfato de potássio.

A fase rica em ácidos graxos, formada após a reação de hidrólise, foi separada dos demais produtos com o auxílio de um funil de bromo. Esta fase foi esterificada de acordo com o recomendado por Van Gerpen *at al.* (2004) e Querini (2005) com uma solução alcoólica de dimetilsulfato ($((CH_3)_2SO_4)$), produzida no laboratório conforme a Equação 3.



A reação de esterificação prosseguiu por cerca de 3 horas, quando foi interrompido o aquecimento e a agitação, permitindo que a água formada durante a esterificação fosse removida do meio, conforme a Equação 4. De acordo com BETTELHEIM (2000), a formação do éster é um processo de equilíbrio químico. Em geral esta reação propicia rendimento máximo entre 60 e 70% antes de atingir o equilíbrio.

Após a remoção da água a esterificação foi reiniciada com nova adição de solução alcoólica de dimetilsulfato. Este procedimento foi repetido, quatro vezes, até o que percentual de ácidos graxos livres (%AGL) tornou-se menor que 0,5%. A determinação do % de AGL foi feita de acordo com Van Gerpen *et al.* (2004) que afirma que o % de AGL é aproximadamente igual a $\frac{1}{2}$ do índice de acidez ($\%AGL \approx \frac{1}{2} \cdot (IA)$). O IA foi determinado através do recomendado por Dantas, 2006, Albuquerque, 2006 e Costa, 2006.

Para completar a reação de produção do biodiesel foi efetuada uma etapa de transesterificação, para converter resíduos de diglicerídeos e monoglicerídeos à monoalquil-ésteres (biodiesel). Após uma hora e meia de reação de transesterificação o sistema foi colocado em repouso permitindo a separação de aproximadamente 2% de glicerina bruta (v/v).

A fração majoritária composta por monoalquil-ésteres foi aquecida, sob agitação, à 68°C para a remoção do excesso de metanol e posteriormente à 110°C para a remoção da água residual, produzida na Equação 1a.

A purificação do biodiesel foi efetuada

com com argila Montmorilonita, ao invés de água, similar ao experimento de Garcia e Tookini (2005). A argila foi adicionada ao biodiesel à 110°C, sob agitação por uma hora, sendo posteriormente removida por decantação seguida de filtração em funil de Büchner.

A qualidade final do produto foi testada através da medida do índice de acidez e da análise da solubilidade frente ao metanol (1:9).

Resultados e Discussões

O biodiesel produzido através da reação de esterificação, procedida por uma reação de transesterificação da fração rica em ácidos graxos, separada da glicerina bruta apresentou índice de acidez igual 0,60 mg KOH/g. Este valor se adequa ao determinado pela norma NBR 14448 (0,80 mg KOH/g). O teste de solubilidade em metanol produziu uma mistura homogênea e transparente, indicando que o produto é solúvel em metanol (na proporção de 1:9).

A purificação do biodiesel com argila foi uma operação rápida e eficiente por não propiciar a formação de emulsões ou reações de hidrólise do biodiesel (éster). Estas reações provocam perda de produtividade, e redução do período de armazenagem do produto, conforme a Equação 5.



O volume de biodiesel obtido, por volume de glicerina bruta deste lote, variou entre 60% e 80% do volume inicial de glicerina bruta.

É relevante analisar a viabilidade econômica deste processo, mesmo que através da extrapolação dos resultados do laboratório. Desta forma, supondo uma situação hipotética da reação de transesterificação de sebo bovino, onde foram gerados cerca de 14 mil quilogramas de glicerina bruta. E aceitando-se que esta glicerina contém cerca de 1% de KOH (catalisador utilizado na reação de transesterificação).

A massa molar do KOH é 56.1g/mol. O 1% de KOH presente na glicerina bruta equivale a cerca de 140,25kg de KOH, que por sua vez contém cerca de 2500 mols de KOH. Desta forma é possível deduzir que a equação 6 descreve bem o processo de neutralização do catalisador que ocorre durante a hidrólise da glicerina bruta

Os dados equação 6 permitem estimar a massa de H_3PO_4 que será consumida na reação de hidrólise da glicerina bruta. Desta forma temos que serão consumidos:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad (98.0 \text{ g/mol} \times 2500 \text{ mols}) = 245000 \text{ g} = 245 \text{ kg}$$

Além de ácidos graxos (60% à 80% dos 14 mil kg de glicerina bruta) e glicerina (>20% dos 14 mil kg de glicerina bruta). Isto é aproximadamente 11 mil kg de ácidos graxos e menos de 2800 kg de glicerina purificada. O ácido graxo pode gerar cerca de 12087 litros de biodiesel. Considerar 2500kg de glicerina purificada.

Convertendo as entradas e saídas de massas em valores monetários, utilizando cotações fornecidas por uma empresa distribuidora de produtos químicos (2006), localizada na região sul do Brasil, temos:

$$* \text{H}_3\text{PO}_4 - 245 \text{ kg} \quad (4,88 \text{ R\$/kg}) = -\text{R\$ } 1195,50$$

$$* \text{Metanol } 1200 \text{ litros} \quad (1,5 \text{ R\$/litro}) = -\text{R\$ } 1.800,00$$

$$* \text{H}_2\text{SO}_4 - 140 \text{ kg} \quad (3 \text{ R\$/kg}) = -\text{R\$ } 420,00$$

$$* 12087 \text{ litros de biodiesel} \quad (1,5 \text{ R\$/kg}) = +\text{R\$ } 18.130,50$$

$$* 2500 \text{ kg de glicerina purificada} \quad (0,7 \text{ R\$/kg}) = +\text{R\$ } 1.750,00$$

$$\text{Total} = +\text{R\$ } 16.465,00$$

Supondo-se um custo de R\$ 6.465,00 para operar a planta, fretes diversos, aquecimento e taxas, ainda restam R\$ 10.000, demonstrando a possível viabilidade econômica, a nível de produção industrial, do método aqui empregado.

Observação: neste trabalho não foi efetuado o balanço energético do processo, que incide sobre os custos finais.

Em trabalhos futuros é relevante considerar a substituição do aquecimento do biodiesel à 110°C para efetuar a remoção da água, pela utilização de um processo de destilação à vácuo. Isto tende a reduzir os efeitos da degradação térmica do produto, podendo aumentar seu período de estocagem.

Conclusões

A produção de biodiesel a partir da glicerina bruta demonstrou-se um processo com maior número de operações unitárias, quando comparado diretamente com a reação de transesterificação. Contudo, este processo é um

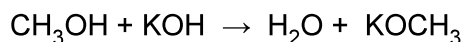
método eficiente para a redução do volume de resíduos ou subprodutos gerados na produção do biodiesel e para o aumento da produtividade industrial sem a adição de novas massas de matéria-prima (triglicerídeos). Este fato decorre por que a fração de matéria-prima, que era tratada como resíduo de produção e era descartada junto com a glicerina bruta, passa a ser recuperada e convertida em biodiesel.

Referências Bibliográficas

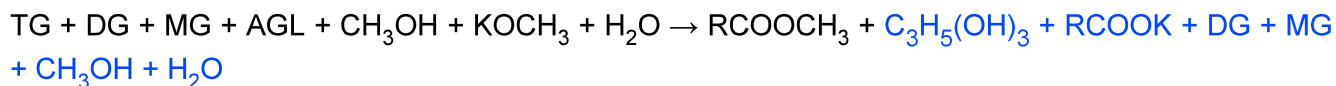
1. ALBUQUERQUE, Geuza Araujo de. **Obtenção e caracterização físico química do biodiesel**. João Pessoa: UFPB, 2006. Dissertação (mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.
2. Bettelheim, Frederick A.; Landesberg, Joseph M. **Laboratory Experiments for General, Organic and Biochemistry**. 4 Ed. Orlando: Saunder College Pub, 2000.
3. COSTA, Ticiana Leite. **Características físicas e físicoquímicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais. Campina Grande, 2006
4. DANTAS, Hérmesson Jales. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. João Pessoa: UFPB/CCEN, 2006. Dissertação (mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.
5. GARCIA, André Julião Monteiro; TOOKINI, João Paulo Minuzzi; NETO, Pedro Ramos da Costa. **Esteres alquílicos de ácidos graxos de gordura animal (biodiesel)**. Santa Catarina, nov. 2005. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/index2.php?option=com_content&task=v>. Acesso em mar. 2006.
6. Ferrari, Roseli Aparecida; Oliveira, Vanessa da Silva; Scabio, Ardalla. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23031.pdf>> Acesso em: nov.2007.
7. Van Gerpen, Jon; Shanks, Jacqueline V.; Pruszko, Rudy. **Biodiesel Production Technology**. U.S. Department of Energy. Jul. 2004. Disponível em: <www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf> Acesso em: Out 2006.
8. QUERINI, Carlos Alberto. **Biodiesel production from high acidity raw materials**. Ago. 2005. Disponível em: <http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0238_238_enpromer_bio_05_corr.pdf> Acesso em: abr. 2007.
9. SWEARINGEN, Todd. **Separating glycerine/FFAs: Journey to Forever**. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_glycsep.html>. Acesso em: mar.2006.
10. Salvador, Ávila Filho; Machado, Alexandre dos Santos; Santos, Eduardo Pena. **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>> Acesso em: nov. 2007
11. RAMOS, Luiz Pereira; Knothe, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen. **Manual de Biodiesel**. 1 Ed. São Paulo: EDGARD BLUCHER, 2006.
12. STRAGEVITCH, Luiz; MELO, James C.; BRANDER, Walter; CAMPOS, Ronaldo J.A.; PACHECO, José G.A.; SCHULER, Alexandre R.P.. **Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Preliminar20.pdf>>. Acesso em: nov.2007.
13. RABELO, Ivan Darwiche; HATAKEYAMA, Kazuo; CRUZ, Carlos Marcus Gomes da Silva. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Disponível em: <http://www.ppgte.cefetpr.br/revista/vol8/artigos/rev08_artigo03.pdf>. Acesso em: nov. 2007.

Equação 1

a) Formação do catalisador



b) Transesterificação de sebo bovino (considerando algumas de suas impurezas)

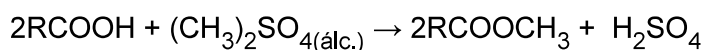


Onde: TG = Triglicerídeo, DG = Diglicerídeo, MG = Monoglicerídeo, AGL = Ácido graxo livre, RCOOCH_3 = Monoalquil-ésteres, RCOOK = Sabão.

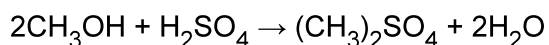
Os itens destacados em azul claro são produtos emulsionados à glicerina através da ação de sabões.

Equação 4

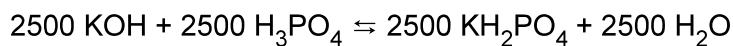
a) Esterificação dos AGL:



b) Regeneração do catalisador e formação de água:



Equação 6



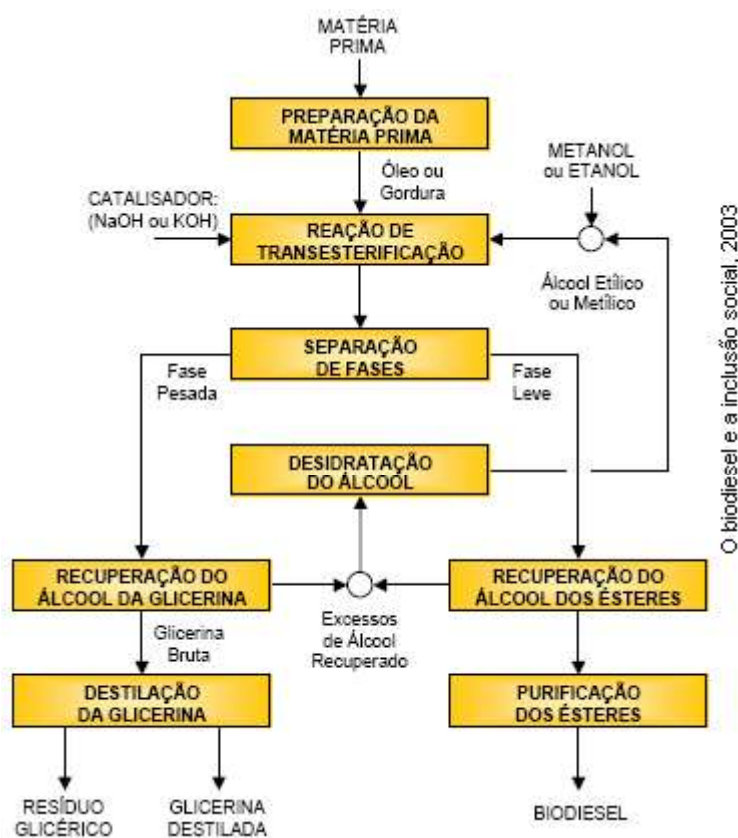


Figura 1: Fluxograma da reação de transesterificação