

AValiação DA REDUÇÃO DE ÁGUA UTILIZADA NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

A. C. S. NUNES, T. M. AMORIM, J. G. SGORLON e M. C. S. GOMES

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia em Processos Químicos
E-mail para contato: anaclaras3@hotmail.com

RESUMO – O biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de óleos vegetais, animais ou residuais. O processo mais utilizado para obtenção de biodiesel é a transesterificação e tem como subproduto glicerol. Após a reação, o glicerol deve ser removido para atingir o padrão de qualidade dos órgãos reguladores (ANP). Os processos convencionais de purificação utilizam um grande volume de água, e geram uma grande quantidade de efluente que deve ser corretamente disposto. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da redução na quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel, de forma que diminua a geração de efluente tornando o processo mais sustentável e economicamente viável. O biodiesel foi produzido por transesterificação etélica de óleo de canola bruto, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. A reação foi conduzida durante uma hora, sob agitação, na temperatura de 30 °C e razão molar óleo: álcool de 1:7,5. O biodiesel produzido foi lavado com água acidificada (1% de HCl) e as lavagens foram realizadas variando a quantidade de água de 10 a 100% em relação a massa do biodiesel, após a determinação da melhor quantidade de água foi avaliado a influencia da acidez na água variando de 0,1 a 3% . Os resultados obtidos demonstram a possibilidade de reduzir a quantidade de água usada no processo, já que o percentual de glicerol no produto final ficou abaixo do valor máximo especificado para a comercialização, que é de 0,02 %.

1. INTRODUÇÃO

As demandas mundiais de energia, o preço do petróleo e as preocupações ambientais em relação à poluição causada pela queima de derivados de petróleo viabilizam a utilização de combustíveis alternativos. Entre os combustíveis alternativos, os biocombustíveis são definidos como combustíveis líquidos ou gasosos para o setor de transporte, que são predominantemente produzidos a partir de biomassa. O biodiesel é um combustível composto de mono-álquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais (BERRÍOS e SKELTON 2008).

Todos os óleos vegetais classificados como óleos fixos ou triglicéridicos podem ser transformados em biodiesel. No Brasil, óleos como o de soja, canola, girassol e mamona são amplamente empregados e o álcool economicamente viável é o etanol (PARENTE, 2003). O método mais utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação (alcoólise), em que um triacilglicerol, presente em óleos e gorduras, reage com um álcool de cadeia curta formando ésteres e glicerol como coproduto. Um

catalisador básico, ácido ou enzimático é utilizado para aumentar a velocidade da reação (MA e HANNA, 1999).

Ao final da reação, forma-se glicerina, que é facilmente separada do biodiesel por decantação, uma vez que os dois produtos têm densidades diferentes. A fase mais densa, rica em glicerina, pode ser separada por gravidade da fase menos densa, que é rica em ésteres. Após a separação, uma quantidade residual de glicerol livre pode permanecer dispersa como gotículas suspensas ou como uma pequena fração que é capaz de se dissolver no biodiesel. Além disso, pode haver a presença de outros contaminantes como catalisador residual, álcool, sabões, sais e produtos intermediários da reação, que devem ser removidos na etapa posterior de purificação (KNOTHE et al., 2006). Além do controle de todos os parâmetros que influenciam na reação de produção de biodiesel, a etapa de separação do glicerol é muito importante para que se obtenha um produto de qualidade, livre de impurezas e que não apresente riscos de corrosão aos motores.

Os processos utilizados na purificação do biodiesel produzido determinam se o combustível irá atender as especificações técnicas necessárias. Dentre os processos de purificação, a lavagem por via úmida é a mais utilizada pelas indústrias. Este tipo de lavagem é muito eficiente para eliminação de impurezas, mas utiliza um grande volume de água, que varia de acordo com as impurezas presentes e proporciona a geração de uma grande quantidade de efluente que deve ser corretamente disposto (FACCINI, 2008).

Geralmente, após a separação do glicerol dos ésteres, o biodiesel é neutralizado com solução ácida e submetido a lavagens com água. O ácido é adicionado ao produto para neutralizar o catalisador residual e quebrar qualquer quantidade de sabão que tenha se formado durante a reação. Sabões reagirão com o ácido formando sais solúveis em água e ácidos graxos livres. A etapa posterior de lavagem aquosa tem como objetivo a remoção de qualquer quantidade residual de catalisador, sais, álcool ou glicerol livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Considerando o consumo elevado de água no processo de purificação de biodiesel, este trabalho tem como objetivo a avaliação da redução do volume de água utilizada na purificação do biodiesel, de tal forma que diminua a geração de efluente, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O óleo de canola bruto utilizado na produção do biodiesel foi fornecido pela Cooperativa Agroindustrial Cocamar (Maringá, Paraná) e o etanol anidro (99,8 °INPM) foi fornecido pela Usina Cocafé (Astorga, Paraná). Na reação, o catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio de grau analítico, na forma de micropérolas e na purificação foi utilizado ácido clorídrico 37%. Todos os outros reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico.

2.2. Métodos Analíticos

O óleo foi caracterizado em termos de densidade, viscosidade, umidade e acidez. Após a purificação do biodiesel produzido, foi determinado o teor de glicerol e de ésteres etílicos. A viscosidade a 40 °C foi determinada utilizando-se um reômetro digital Brookfield modelo DV-III. Para a determinação da densidade a 20 °C foi utilizado um picnômetro de 25mL com termômetro acoplado. O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer. Para isto, foi utilizado um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000. A análise de acidez foi realizada por método titulométrico apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008). A quantificação dos ésteres etílicos foi realizada por cromatografia em fase gasosa (VISENTAINER e FRANCO, 2006). O teor de glicerol livre no permeado foi determinado por método volumétrico baseado na metodologia oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56) (DANTAS, 2006).

2.3. Produção e Purificação do Biodiesel

O biodiesel foi produzido por transesterificação do óleo de canola bruto, utilizando etanol e hidróxido de sódio como catalisador. As reações foram conduzidas em um balão de fundo chato com capacidade de 250 mL, equipado com um agitador magnético com chapa de aquecimento marca Diagtech modelo DT3120H. A razão molar óleo: álcool foi de 1:7,5 e a quantidade de catalisador foi 1% (m/m) em relação à massa de óleo.

A Figura 1 mostra um fluxograma simplificado da metodologia utilizada nos experimentos para a produção e purificação do biodiesel.

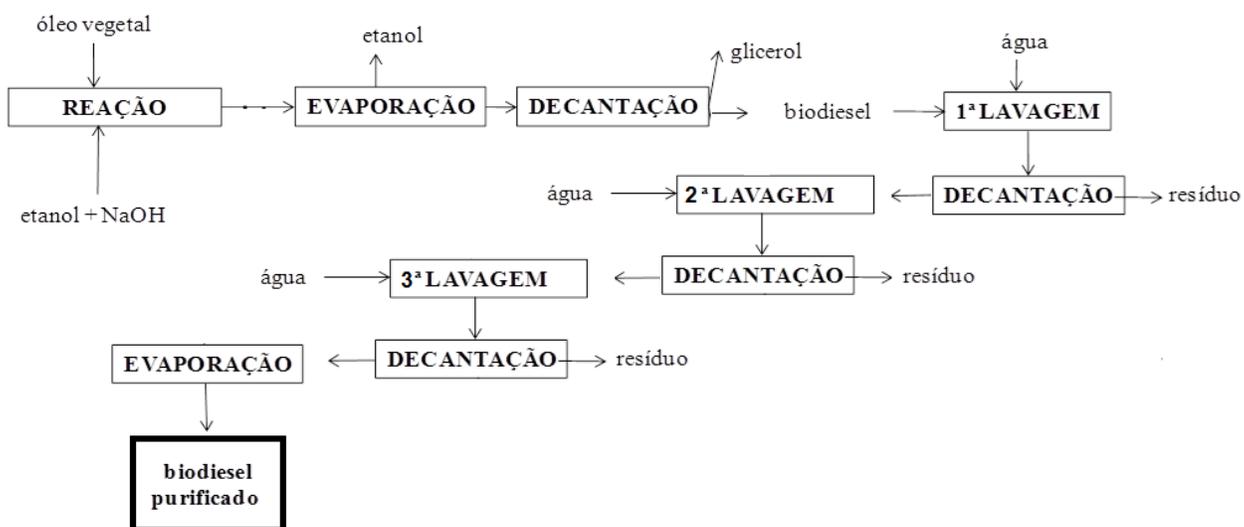


Figura 1 - Fluxograma do processo de produção e purificação do biodiesel.

Para cada reação, 100 g de óleo foram colocados no balão e permaneceram sob agitação até que se atingisse a temperatura de 35 °C. Em seguida, foram adicionados ao reator o hidróxido de sódio, na concentração de 1% em relação à massa de óleo, e o etanol, previamente misturados até completa dissolução do catalisador e a mistura permaneceu sob agitação por uma hora.

Ao final do tempo determinado, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura de 65°C durante 30min, para a recuperação do álcool. Na sequência, a mistura era colocada em um funil de separação de 250 ml e deixada em repouso para a separação das fases. Após a decantação e separação, a fase inferior, contendo os ésteres etílicos era submetida à purificação por três lavagens ácidas consecutivas.

Avaliação da quantidade de água usada nas lavagens para a purificação do biodiesel: Na primeira etapa do trabalho, foi avaliada a quantidade de água utilizada em cada lavagem. Para isso, variou-se a quantidade de água de lavagem de 10 a 100% em relação à massa de biodiesel a ser purificado. Nesta etapa, a concentração de ácido clorídrico na água foi mantida fixa em 1% (v/v). O biodiesel a ser purificado e a água acidificada eram adicionados em um funil de separação de 125 mL, que após agitação era deixado em repouso para que ocorresse a separação das fases. O resíduo era retirado e pesado, e esse mesmo procedimento era realizado mais duas vezes.

Depois de feitas todas as lavagens, o biodiesel era submetido ao evaporador rotativo sob vácuo de 600 mmHg e temperatura de aproximadamente 100°C durante 30min, para que a umidade fosse removida. No final do processo, o biodiesel era armazenado em uma garrafa pet, previamente higienizada e seca, para a etapa posterior de determinação do teor de glicerol. Este procedimento foi realizado com adições de água nas porcentagens de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%.

Avaliação da influência da quantidade de ácido adicionado na água de lavagem: Para avaliar a influência da acidez da água de lavagem na purificação, foram realizados experimentos variando a concentração de ácido na água de 0,1 a 3% (v/v). As soluções foram preparadas em balão volumétrico utilizando água destilada e ácido clorídrico. O procedimento de purificação foi feito da mesma forma como apresentado anteriormente, variando apenas a concentração de ácido na água de lavagem. A quantidade de água adicionada em cada lavagem foi constante e de acordo com a melhor condição obtida na etapa anterior.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do óleo

Na Tabela 1 abaixo são apresentadas as características físico-químicas do óleo de canola bruto.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de Canola bruto.

Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Umidade (%)	Acidez (%)
32,2	0,9125	0,345	2,7

O óleo utilizado apresentou densidade e viscosidade de acordo com os valores apresentados na literatura (SINGH e SINGH, 2010). O percentual de acidez está mais elevado do que o valor recomendado por Freedman et al. (1984), para a reação de transesterificação alcalina. Porém, em razão da existência na literatura de trabalhos apresentando bons resultados para esta reação com o uso de óleos vegetais com até 3% de acidez (MURUGESAN et al., 2009) e a possibilidade de redução dos custos de tratamento da matéria-prima, não foi realizado um pré-tratamento no óleo. O teor de umidade ficou abaixo de 0,5%, que é o valor máximo recomendado para que a transesterificação alcalina não seja prejudicada (FREEDMAN et al., 1984).

3.2 Avaliação da quantidade de água usada nas lavagens para a purificação do biodiesel

Na Figura 2 são apresentados os resultados do teor de glicerol obtido no biodiesel após as etapas de purificação, para as diferentes quantidades de água utilizadas nas lavagens. Todas as análises foram realizadas em triplicada, sendo que no gráfico são apresentados os valores médios.

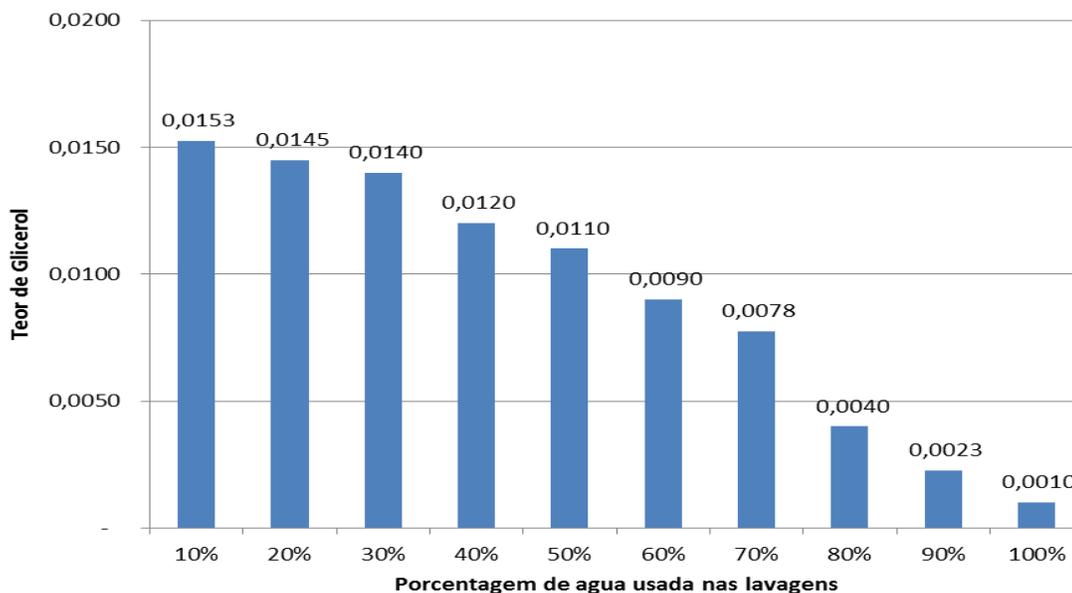


Figura 2 – Teor de glicerol no biodiesel em função da quantidade de água usada nas lavagens

A partir dos resultados obtidos é possível observar que o aumento da quantidade de água utilizada em cada lavagem proporciona a diminuição do teor de glicerol no produto final. Porém, para

todas as condições avaliadas, o teor de glicerol ficou abaixo do valor máximo especificado para a comercialização. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que especifica a qualidade do biodiesel B100 no Brasil, o teor de glicerol máximo permitido no biodiesel é de 0,02% (ANP, 2008).

Apesar da adição de água tornar possível a remoção de sabões, do catalisador residual e dos traços de glicerol presentes no biodiesel, o processo se torna ainda mais difícil pela necessidade de eliminação da umidade no produto final. Além disso, esta etapa produz uma grande quantidade de água residual, aproximadamente 10 litros de água para cada litro de biodiesel produzido, que posteriormente deve ser tratada para a disposição correta, aumentando, assim, os custos do processo (Saleh et al., 2010).

Berrios e Skelton (2008) avaliaram diferentes métodos de purificação de biodiesel produzido a partir da transesterificação alcalina de óleo residual de fritura. Os métodos avaliados foram a adsorção, a utilização de resina de troca iônica e lavagens com água acidificada. Dentre estes métodos, a utilização de lavagens com água acidificada (5% ácido fosfórico) proporcionou os melhores resultados de purificação, com o teor de glicerol no produto final igual a 0,01%. Foram realizadas três lavagens, e em cada uma delas foram utilizados 50% de água em relação à massa de biodiesel a ser purificado. Além da remoção do glicerol, este método foi eficiente, também, na remoção de sabões e metanol.

Medeiros et al. (2013) também utilizaram a adição de água acidificada para a purificação de biodiesel por centrifugação. Foram utilizados 25% de água acidificada (0,5% de HCl) para a obtenção de biodiesel com 0,013% de glicerol

Deste modo, os resultados obtidos nesta etapa demonstram que é possível a obtenção de biodiesel com 0,015% de glicerol utilizando 10% de água em cada lavagem, ou seja, a redução da quantidade de água que é comumente utilizada na produção de biodiesel. Sendo assim, a fim de minimizar a geração de água residual, nos experimentos seguintes foi utilizada esta menor quantidade de água.

3.3 Avaliação da influência da quantidade de ácido adicionado na água usada nas lavagens

Os resultados da purificação variando o teor de ácido na água de lavagem são apresentados na Figura 3 abaixo.

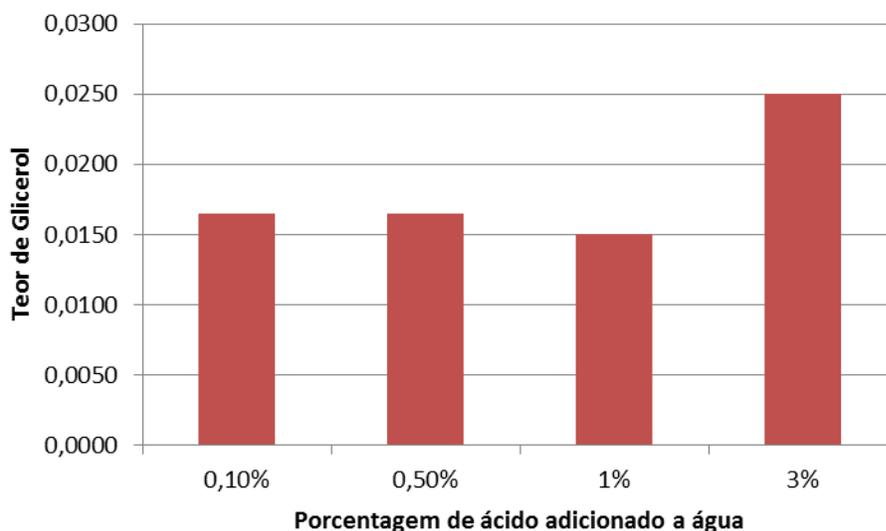


Figura 3 – Teor de glicerol no biodiesel em função da acidez da água de lavagem

Comparando-se os resultados da utilização de 0,1, 0,5 e 1% de ácido, é possível concluir que não houve diferença na separação do glicerol, de modo que nos três processos, o teor de glicerol ficou abaixo de 0,02%. Por outro lado, a separação do glicerol não foi eficiente quando a maior quantidade de ácido, 3%, foi utilizada. Provavelmente, a maior acidez favoreceu a solubilidade do glicerol no biodiesel, dificultando a remoção.

Faccini (2008), que estudou a purificação de biodiesel por meio de lavagens ácidas, utilizou um pré tratamento no biodiesel neutralizando-o primeiro com 10% de água aquecida e acidificada (2% H₃PO₄) e em seguida realizando três lavagens com 10% de água destilada, obtendo um valor de glicerina livre de 0,01%.

Considerando a possibilidade de redução da quantidade de ácido utilizado, os resultados demonstram que a adição de 0,1% de ácido é suficiente para promover a purificação e proporcionar um biodiesel com teor de glicerol abaixo do valor especificado para a comercialização. O produto final obtido após três lavagens consecutivas com 10% de água acidificada (0,1% HCl) apresentou teor de glicerol de 0,015% e teor de ésteres de 85%.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que pode haver uma redução significativa da quantidade de água utilizada nas lavagens e do ácido usado para acidificá-la. Com 10% de água acidificada a 0,1% de HCl, foi possível obter um teor de glicerol abaixo do valor exigido pelos órgãos regulamentadores para a sua comercialização. Essa redução torna o processo mais viável economicamente, já que o tratamento e disposição da água são considerados empecilhos para a produção de biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

- ANP, 2008. National Petroleum Agency. *ANP Resolution Number 7*, March 19, 2008. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>>, acessado em 15 de Abril de 2014.
- BERRÍOS, M. e SKELTON, R. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 459-465, 2008.
- DANTAS, Manoel Barbosa. *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho*. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- FACCINI, C. S. *Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja*; Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, 2008, p.82
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, no. 10, p. 1638-1643, 1984.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., *Manual de biodiesel*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006, 340p.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 1999, v. 70, p. 1-15.
- MEDEIROS, J. F., SOUZA, G. K., PEREIRA, N. C., GOMES, M. C. S. e LIMA, O. C. M, *Análise da produção de biodiesel de óleo de soja e purificação por centrifugação*, Anais do III Símpósio de Bioquímica e Biotecnologia. Londrina, 2013.
- MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non-edible oils – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 825-834, 2009.
- PARENTE, Expedito José de Sá. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, Fortaleza, 2003. 66p.
- SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, p.2260-2266, 2010.
- SING, S. P.; SING, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 14, p. 200-216, 2010.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B., 2006, *Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação*, Ed. Varela, São Paulo, 120p.