

AValiação da Influência da Adição de Glicerol na Etapa de Separação de Fases da Preparação de Biodiesel Utilizando Etanol e Óleo de Soja

J. L. C. W. PIMENTA¹, M. ERHARDT¹, C. M. OLIVEIRA¹, R. MENECHINI NETO¹, L. M. M. JORGE¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: lmmj@deq.uem.br

RESUMO - Neste estudo, avaliou-se a influência da adição de glicerol na etapa de separação de fases de biodiesel. O biodiesel foi produzido por transesterificação utilizando-se óleo de soja refinado e etanol. Como catalisador, utilizou-se o hidróxido de sódio. A razão de álcool:óleo utilizada foi de 9:1, obtendo-se uma conversão total de ésteres de aproximadamente 97,7%. A adição de glicerol foi realizada após o término da reação, no qual se estudou uma faixa de 1 a 10% do triol em relação ao produto da reação. Os resultados indicaram que para valores superiores a 5% de glicerol adicionado, houve uma redução considerável do glicerol contido no biodiesel, de aproximadamente 7% para cerca de 1,2%. A utilização de 6% de glicerol é a mais indicada no processo estudado, pois adição de mais glicerol não contribui para que a separação seja mais eficiente. As amostras que apresentaram separação de fases ainda puderam ser lavadas com água e novamente sofreram separação de fases apenas com o efeito da gravidade, não sendo necessário um processo de separação posterior.

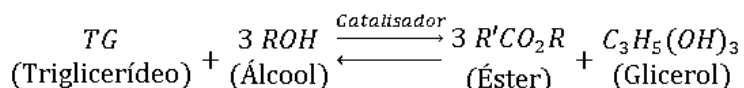
Palavras-chave: Biodiesel, glicerol, separação de fases, éster etílico.

1. INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis exercem uma função essencial na economia industrial dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Eles são utilizados em ônibus, locomotivas, geradores elétricos, entre outros. O consumo desses combustíveis vem aumentando constantemente, de maneira proporcional ao crescimento populacional. Em contrapartida, como esses combustíveis são provenientes de fontes não-renováveis, a busca por combustíveis alternativos tornou-se um tema recorrente de pesquisas pelo mundo. Dentre essas alternativas destaca-se o biodiesel, um biocombustível promissor tanto do ponto de vista ambiental quanto da sua eficácia.

O biodiesel é produzido a partir de recursos renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal, o que o torna biodegradável e não-tóxico, além de contribuir com a redução da emissão de CO₂ na atmosfera, pois a quantidade deste gás que é absorvida pelas plantas durante seu crescimento é superior a quantidade emitida na queima do biocombustível oriundo delas. (Shay, 1993; Srivastava e Prasad, 2000). Segundo Srivastava e Prasad (2000), a maior dificuldade referente a utilização do biodiesel é o seu custo, que é superior ao do diesel convencional.

A transesterificação é a rota mais amplamente utilizada para a produção do biodiesel. Trata-se de uma reação de um lipídio, com um álcool, para formar um éster e um subproduto, o glicerol. Os ésteres obtidos possuem propriedades físico-químicas similares as do triglicerídeo inicial, porém, como suas moléculas são menores, há uma redução considerável na viscosidade. Geralmente, a reação de transesterificação pode ser representada pela equação de reação a seguir:



Segundo Encimar *et al.* (2002), as reações de transesterificação consistem de uma sequência de três reações reversíveis consecutivas. Por tratarem-se de reações reversíveis, as transesterificações são conduzidas acima da sua razão estequiométrica, 3:1 de álcool para o triglicerídeo. Na prática, utilizam-se razões de 6:1 ou 9:1 de álcool para triglicerídeos, com o objetivo de deslocar o equilíbrio em favor dos produtos.

Os álcoois mais frequentemente empregados são os de cadeia curta. Por outro lado, os rendimentos dependem do tipo de óleo vegetal escolhido, e não do álcool, fazendo com que a escolha do último seja baseada geralmente no seu custo. Comumente se emprega o metanol ou o etanol, sendo estes os álcoois mais prontamente disponíveis e economicamente viáveis. O etanol possui vantagens sobre o metanol, devido a sua produção inteiramente agrícola, o que o classifica como um material renovável, enquanto que o metanol é proveniente do petróleo. Além disso, como o etanol é um solvente de extração, é preferível ao metanol por causa de seu poder de dissolução de óleos superior ao do metanol, fazendo com que seja um álcool mais adequado para a transesterificação de óleos vegetais. Portanto, a produção de ésteres etílicos ao invés de ésteres metílicos é consideravelmente interessante, pois além da sua natureza inteiramente agrícola, o carbono extra provido pelo etanol aumenta ligeiramente o conteúdo energético do éster final (Vicente *et al.*, 2007).

A transesterificação para a produção de biodieseis é uma reação catalisada por diversos catalisadores convencionais e biocatalisadores, cada um com suas vantagens e desvantagens. Dentre os catalisadores mais comumente empregados, temos o NaOH e o KOH, além de alcóxidos alcalinos. Segundo Anastopoulos *et al.* (2009), a utilização de hidróxidos é comum por ser mais economicamente viáveis e, além disso, a utilização de catalisadores básicos é mais interessante que os ácidos e as reações catalisadas desta maneira apresentam taxas elevadas de reação. Entre outras vantagens da transesterificação em meio catalítico básico, temos que esta pode ser conduzida a temperatura ambiente.

A utilização de etanol na produção de biodiesel possui algumas dificuldades, sendo que uma das principais é a separação do biodiesel e dos subprodutos. A separação do glicerol depende principalmente da razão de etanol e álcool utilizada no início da reação. Por um lado, quando se utiliza uma razão próxima da estequiometria, a separação pode ocorrer espontaneamente, mas com um rendimento de produção de ésteres baixo. Quando se aumenta a razão de reagentes, o rendimento aumenta, devido ao deslocamento do equilíbrio em favor dos produtos, porém, a separação do glicerol e do biodiesel deixa de ocorrer e um procedimento posterior torna-se necessário para realizar a separação. Alguns trabalhos apontam a utilização de centrifugação, aplicação de membranas, extração líquido-líquido, entre outros (Saleh e Tremblay, 2010; Hayyan *et al.*, 2010). Em outros trabalhos

(Anastopoulos *et al.*, 2009; Encimar *et al.*, 2002), utilizou-se da adição de glicerol ao fim da reação, para que ocorra a separação, porém, sem analisar-se a influência da quantidade de glicerol adicionado. Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da adição de glicerol na separação das fases dos produtos da reação de transesterificação na produção de biodiesel com uma razão molar álcool:óleo elevada, na qual não se observa a separação espontânea das fases.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de biodiesel, utilizou-se óleo de soja refinado da empresa COCAMAR, etanol absoluto e glicerol P.A. fornecidos pela empresa SYNTH e como catalisador, utilizou-se NaOH P.A. fornecido pela empresa DINÂMICA.

A reação de transesterificação foi realizada em erlenmeyers de 500 mL, com agitação magnética em chapa de aquecimento. Inicialmente, em um béquer de 250 mL, preparou-se uma solução de NaOH dissolvido em 76 g etanol na proporção de 1% de catalisador em relação massa de óleo utilizada, e então se realizou um preaquecimento até a temperatura de 75 °C. Em um erlenmeyer, foi preaquecido 160 g de óleo até temperatura de 75 °C e misturou-se o óleo a solução previamente preparada. A razão molar de álcool:óleo, nestas condições é 9:1. A reação foi mantida nessas condições por 1 hora, sob agitação contínua. Para a separação de fases, adicionaram-se a tubos de ensaio de tampas rosqueáveis quantidades de glicerol variando de 0,1-1,0 g que foram preaquecidas até 60 °C. Em seguida, alíquotas de 10 g de produto foram adicionadas aos tubos, que foram agitados e mantidos em repouso por 10 minutos. Por fim, deixou-se que as amostras resfriassem naturalmente até atingirem a temperatura ambiente (25 °C).

Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. Este trabalho é parte integrante de uma dissertação de mestrado e a análise estatística está sendo providenciada, mas não constará neste artigo de iniciação científica. As duas fases formadas foram separadas e uma alíquota de 1 g foi retirada da fase menos densa (biodiesel) para que seu conteúdo de glicerol fosse quantificado. A quantificação de conteúdo de glicerol presente no biodiesel após a separação foi realizada por meio de uma titulação iodométrica (retrotitulação), de acordo com a metodologia descrita por Ashwort (1997) na qual se extrai o glicerol presente no biodiesel com uma lavagem com água deionizada. A solução aquosa foi então separada e a esta adicionou-se 0,5 mL de uma solução de H₂SO₄ 1:4 (v/v). Adicionou-se a esta solução 50 mL de uma solução previamente preparada de periodato de sódio (5,5 g/L) com a qual deixou-se reagir por um período de 10 minutos. Após este intervalo, adicionou-se 4 g de bicarbonato de sódio e 1 g de iodeto de potássio à mistura, formando iodo, o qual foi titulado com uma solução 0,1 molar de arsenito de sódio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a mistura dos reagentes, observou-se que a mistura adquire aspecto turvo e coloração escura. A partir de 10 minutos de reação a coloração do meio reacional retornou ao aspecto inicial, sem apresentar traços de turbidez. Concluída a reação, a mistura apresentou-se completamente translúcida, porém, não houve qualquer indicação da separação de fases, mesmo com as amostras próximas a temperatura ambiente e com centrifugação. Nestas

condições, a conversão total de ésteres foi de aproximadamente 97,7%, determinada a partir das Equações 1 a 3.

$$x_{\text{Glicerol}} \cdot m_{\text{total}} = m_{\text{glicerol}}^{\text{REAL}} \quad (1)$$

$$\frac{m_{\text{óleo}}}{3 \cdot M_{\text{óleo}}} \cdot M_{\text{glicerol}} = m_{\text{glicerol}}^{\text{TEÓRICA}} \quad (2)$$

$$X_{\text{Glicerol}} = \frac{m_{\text{glicerol}}^{\text{REAL}}}{m_{\text{glicerol}}^{\text{TEÓRICA}}} \quad (3)$$

Estas equações foram avaliadas antes da separação de fases da solução-produto. Com o término da reação, foi adicionado mais glicerol à amostra em quantidades diferentes, para que ocorresse a separação de fases. Após a adição do glicerol, a amostra foi agitada de modo a proporcionar um contato íntimo entre o glicerol e a solução-produto. Para as amostras contendo proporção superior a 5% de glicerol adicionado em relação a massa da solução-produto, observou-se que a mistura adquiriu novamente um aspecto turvo, evidenciando uma possível separação de fases. No caso, para uma amostra de 10 g de solução-produto, a turbidez e separação foram observadas quando a massa de glicerol adicionada foi maior que 0,5 g, correspondentes a faixa de 6 a 10% de glicerol adicionado em relação a solução-produto. Após o tempo de 10 minutos, na temperatura de 60 °C, foi observada a separação de fases, em que tanto as fases superior e inferior eram transparentes. Esse resultado não foi observado a temperatura de 60 °C para a amostra contendo 5% de glicerol adicionado, porém quando a temperatura atingiu aproximadamente 50 °C, a amostra começou a apresentar turbidez. Quando a temperatura das amostras atingiu a temperatura ambiente, 25 °C, as amostras contendo de 6% a 10% de glicerol adicionado apresentaram nítida separação de fases. A fase contendo 5% de glicerol apresentou turbidez e foi necessário deixá-la em repouso por um período de 4 horas. Após este período, observou-se um aspecto semelhante ao das amostras com quantidade superior de glicerol adicionado.

Estes resultados permitiram a escolha de um procedimento de separação adequado, onde se mantinha a solução a 60 °C por 10 minutos e a 25 °C por 30 minutos, simulando assim a adição de glicerol em um processo industrial hipotético, onde após a adição de glicerol a temperatura elevada, a mistura seria resfriada para temperatura ambiente (25°C) e deixada em repouso por 30 minutos para que ocorresse a separação das fases. A quantidade de glicerol remanescente no biodiesel após o procedimento de adição e o tempo estipulado estão apresentados na Tabela 1.

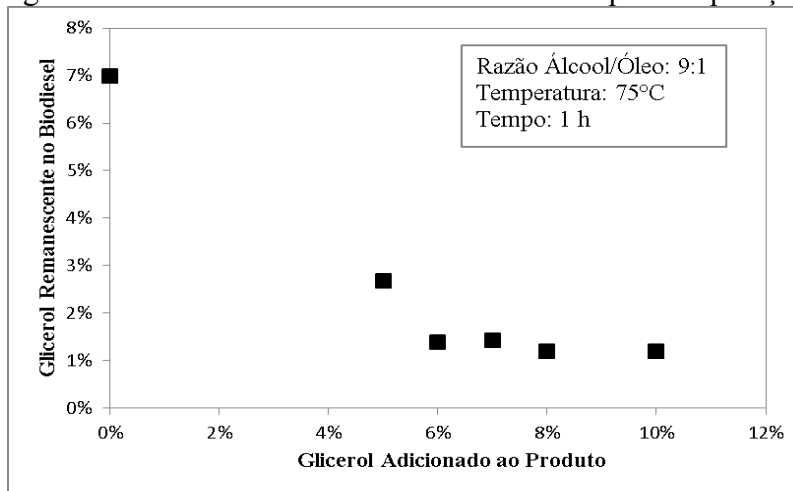
Tabela 1 – Percentual de glicerol remanescente no biodiesel após a separação.

Glicerol adicional (%)	Glicerol no biodiesel (%)		Média (%)	Desvio (%)
Branco (0%)	7,047	6,919	6,9827	3.10 ⁻⁴
5	2,549	2,809	2,6787	1.10 ⁻⁴
6	1,199	1,579	1,3887	1.10 ⁻⁴
7	1,349	1,489	1,4187	1.10 ⁻⁴
8	1,249	1,160	1,2041	1.10 ⁻⁴
10	1,299	1,099	1,1987	7.10 ⁻⁴

Tanto na Tabela 1 quanto na Figura 1 estão omitidos os resultados para a faixa de 1 a 4%, pois nestas proporções não ocorre separação de fases. Os desvios dos valores experimentais das porcentagens mássicas de glicerol são da ordem de 10^{-4} % em todas as medidas. Estes desvios foram obtidos a partir de análise de propagação de erros.

Observou-se que para valores superiores a 5% de glicerol adicionado, houve uma redução considerável do glicerol contido no biodiesel, de aproximadamente 7% para cerca de 1,2%. Porém, a adição de mais glicerol além dos 6% não contribui para que a separação seja significativamente mais eficiente. De acordo com a Figura 1, observa-se um platô em torno de 1,2% de glicerol remanescente. Logo, a utilização de 6% de glicerol é a mais indicada para a separação de fases, considerando as quantidades de glicerol adicionada e restante no biodiesel, a fim de atender à norma que dita uma quantidade de glicerol máxima de 0,02% em massa.

Figura 1 – Glicerol remanescente no biodiesel após a separação.



4. NOMENCLATURA

m_{total} - massa total

$m_{glicerol}^{REAL}$ - massa experimental de glicerol

$m_{óleo}$ - massa de óleo

$m_{glicerol}^{TEÓRICA}$ - massa teórica de glicerol

$M_{glicerol}$ - massa molar glicerol

$M_{óleo}$ - massa molar óleo

$x_{Glicerol}$ - fração mássica de glicerol

$X_{Glicerol}$ - conversão de glicerol

5. CONCLUSÕES

Biodiesel foi produzido utilizando-se óleo de soja refinado e etanol utilizando hidróxido de sódio como catalisador. A razão de álcool óleo utilizado foi de 9:1, obtendo-se

uma conversão total de ésteres de aproximadamente 97,7%. Após o término da reação, diferentes quantidades de glicerol foram adicionadas a alíquotas para induzir a separação das fases. Nestas condições, os resultados indicaram que para valores superiores a 5% de glicerol adicionado, houve uma redução considerável do glicerol contido no biodiesel, de aproximadamente 7% para cerca de 1,2%. A utilização de 6% de glicerol é a mais indicada no processo estudado, pois adição de mais glicerol não contribui para que a separação seja mais eficiente.

As amostras que apresentaram separação de fases ainda puderam ser lavadas com água e novamente sofreram separação de fases apenas com o efeito da gravidade, não sendo necessário centrifugação ou qualquer outro processo de separação. Se adequadamente lavado, o biodiesel, que sofreu separação de fases de acordo com o processo estudado, apresentará um nível de glicerol livre menor do que o máximo permitido pelas normas, não sendo necessário nenhum método além da separação por gravidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANASTOPOULOS G., ZANNIKOU Y., STOURNAS S., KALLIGEROS S., Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters, *Energies*, v. 2, p. 362-376, 2009.
- ASHWORTH M. R. F., NEWMAN A. A., Analytical Methods for Glycerol, *Academic Press Inc*, 1979.
- ENCIMAR J. M., GONZÁLEZ J. F., RODRÍGUEZ J. J., TEJEDOR A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol, *Energy & Fuels*, v. 16, p. 443-450, 2002.
- HAYYAN M., MJALLI F. S., HASHIM M. A., ALNESHEF I. M., A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 116-120, 2010.
- SALEH J., TREMBLAY A. Y., DUBÉ M. A., Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, v. 89, p. 2260-2266, 2010.
- SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, v. 4, p. 227-242, 1993.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 4, p.111-113, 2000.
- VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 1724-1733, 2007.