

VI-001 - PROPOSTA DE APROVEITAMENTO DE GLICERINA DESCARTADA DURANTE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Thiago Pereira Bueno ⁽¹⁾

Ciências Biológicas pela Universidade Católica de Brasília (UCB). Pós-graduado em Produção de Biocombustíveis pela Faculdade da Terra de Brasília (FTB). Mestre em Gestão e Auditorias Ambientais, Especialização em Engenharia e Tecnologia Ambiental pela Fundação Iberoamericana (FUNIBER).

Joel Dias da Silva ⁽²⁾

Doutor em Engenharia Ambiental, FURB - Universidade Regional de Blumenau. Instrutor Nível III - SENAI - Blumenau

Endereço ⁽¹⁾: QSC casa 35 Taguatinga Sul - Brasília - DF - CEP: 72016-050 - Brasil - Tel: (61) 9983-2727- e-mail: mestre.ambiental@gmail.com

RESUMO

Dentre as características do glicerol, destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações. Diante desse cenário, procurou-se destacar aplicações para o glicerol a partir do biodiesel, através de um reator de transesterificação em escala de bancada utilizando óleo de girassol e óleo de soja descartado. Durante todo o processo, a temperatura foi mantida entre 55 a 60°C, totalizando 60 minutos, garantido desta forma uma reação completa gerando o biodiesel e coproduto de interesse (glicerina). O resultado do estudo mostra que é possível preparar derivados da glicerina com excelentes seletividades e em condições reacionais brandas, revelando uma gama de opções para o aproveitamento.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Óleo Vegetal, Glicerol, Aproveitamento.

INTRODUÇÃO

A expansão da Química de biocombustíveis, especialmente as relacionadas à produção de biodiesel, teve entre outras consequências tecnológicas, a obtenção de um volume considerável de glicerol, que embora seja considerado como produto secundário, constitui-se numa substância de grande versatilidade (SCHNEIDER, 2008).

A glicerina, ou glicerol como chamaremos neste trabalho, é empregada em quase todos os tipos de indústrias. Sua maior aplicação é em indústrias de medicamentos, produtos de higiene bucal, na alimentação de suínos e na purificação do próprio biodiesel como substituto da água. O glicerol pode ser extraído em óleos e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos e principalmente, de produção de biodiesel (MOTA et al, 2009).

Quimicamente o glicerol é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3 propanoltriol. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivados de fontes naturais ou petroquímica. O nome glicerol deriva da palavra grega glykys, doce (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2010).

Mota et al. (2009) ainda mencionam que a glicerina resultante da fabricação do biodiesel (glicerina bruta vegetal) apresenta cerca de 20% de impureza. Dependendo do grau de pureza, a diferença do preço é significativa. A cotação da glicerina bruta, para o ano de 2008, estava em torno de R\$ 105,00/t, a bidestilada (96%) era de R\$ 2.100,00/t, enquanto que a glicerina farmacêutica (>99,5%) era comercializada por R\$ 2.500,00/t. As principais impurezas presentes na glicerina do biodiesel são catalisador, álcool, ácido graxos, sais e água.

Contudo é consenso na comunidade científica e nas indústrias do setor que a colocação do glicerol é um sério problema na produção de biodiesel em grandes quantidades e é fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume extra de glicerol, na forma bruta e/ou com derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2010).

Neste sentido, para este trabalho desenvolveu-se uma pesquisa sobre aproveitamento de coproduto do biodiesel particularmente o glicerol, através de um reator de transesterificação em escala de bancada utilizando óleo de girassol e óleo de soja descartado para a fabricação de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dimensionamento do Aparato Experimental

As reações de transesterificação foram feitas utilizando-se óleo de soja refinado disponível no mercado. O reator de transesterificação foi construído com:

- haste metálica, com a espessura de 6mm e com uma pequena pá metálica em sua ponta inferior (misturador).
- furadeira.
- suporte de cantoneira para fixar a furadeira.
- recipiente de vidro com capacidade volumétrica de 3 litros.
- aquecedor de óleo para fritura
- termômetro.

O reator de transesterificação, conforme a Figura 1, foi construído de forma caseira com o objetivo de aproveitar todo o material residual que seria descartado, e todas as reações foram acompanhadas durante o processo de fabricação, por pelo menos, um período de vinte e quatro horas.



Figura 1: Reator de Transesterificação.

Titulação: Preparação do metóxido para a produção de biodiesel

Adaptando-se os procedimentos de Gerpen et al, (2004), uma solução de hidróxido de sódio foi preparada a uma razão de 1:1000 em água destilada para efetuar a titulação. Em seguida, em um recipiente transparente, misturou-se 1 cm³ de óleo da matéria-prima para a titulação, com 9 cm³ de álcool isopropílico. Agitou-se essa mistura até obter uma mistura homogênea com o óleo vegetal dissolvido no álcool. A esta solução (óleo + álcool isopropílico) adicionaram-se 10 gotas da solução de fenolftaleína a 1 % em álcool etílico, agitando até virar uma mistura homogênea rosa claro. Foram adicionadas as quantidades de hidróxido de sódio/água destilada até que se observe o tom rosa claro por mais de 10 segundos. Ao final do processo, foram somadas estas quantidades, pois estas serão equivalentes à 1 grama de hidróxido de sódio por litro de óleo da matéria-

prima que deverá ser adicionada, além da quantidade mínima de catalisador, para obter um processamento correto do óleo que foi titulado.

Preparação do óleo no reator

Com a titulação pronta, no pequeno reator utilizou-se o metóxido (mistura do metanol com a soda ou potassa cáustica), pois o mesmo tem maior economia que o etóxido (mistura de etanol com soda ou potassa cáustica). Adicionou-se uma quantidade, em volume, de metanol igual a 20 % do volume de matéria-prima não transesterificada e uma quantidade de 4 gramas de NaOH para cada litro desta matéria-prima, mais a quantidade adicional de catalisador para correção da acidez remanescente do pré-tratamento (de acordo com a titulação). Misturou-se então a solução de NaOH em álcool com a matéria-prima que se encontrava entre 55 e 65 °C. Ao final de todo o processo, a adequação do catalisador foi observada por meio da separação da fase glicérica.

Processo de transesterificação

Com o óleo em temperatura aproximada de 55°C temperatura ideal em que a reação não se transforme em saponificação, iniciou-se o processo de transesterificação, fechando-se a tampa do reator e acionado o mecanismo. Em seguida foi adicionado o metóxido dentro do reator. Durante todo o processo, a temperatura foi mantida entre 55 a 60°C durante tempo de mistura. Normalmente a reação de transesterificação leva aproximadamente 50 minutos, mas para que ocorresse de forma precisa, adicionaram-se 10 minutos a mais para a reação totalizando 60 minutos e garantido uma reação completa. A mistura foi então despejada em funil separador, feito a partir da embalagem de garrafas PET. Como o glicerol forma uma fase imiscível ao éster alquílico, estes podem ser separados por centrifugação ou decantação, conforme recomendações de Knothe et al.(2006). Após 30 minutos, o glicerol foi totalmente decantado no fundo do funil separador. Em seguida, o biodiesel passou por processo de decantação por um período mínimo de 6 a 8 horas para que as fases de biodiesel e glicerina se separem. O valor bruto de glicerol é aproximadamente 10% do valor total de biodiesel processado, sendo viável a valorização do mesmo em grande escala de produção de biodiesel.

RESULTADOS

O processo de produção de biodiesel através da reação de transesterificação do aparato experimental de escala de bancada com tempo e volume de material processado, esta representado na tabela 1.

Tabela 1: Dados da reação de transesterificação.

Reação de Transesterificação	
Tempo de reação	60min
Volume total de biodiesel extraído de 1L de óleo	900 ml
Volume total de glicerol	10% do biodiesel = 90 ml

A cinética do tempo de formação da reação de transesterificação está representada na Figura 2 com o valor total de 4,5 ou 90% do valor total de óleo processado.



Figura 2: Cinética do tempo de reação de transesterificação.

Nota-se na Figura 2 uma alta na reação de transesterificação no tempo 25 minutos, ocorrendo um acréscimo mais acentuado até os 40 minutos; a partir daí até os 50 minutos a reação de transesterificação fica mais lenta, não havendo mais detecção a partir dos 60 minutos e assim finalizando o processo de reação. Assim como

Felizardo et al. (2006), que estudaram a transesterificação de óleo de cozinha residual com o propósito de encontrar a melhor condição para produção de biodiesel. As reações de transesterificação ocorreram por 60 minutos, tendo sido usado metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Após 48 horas, com todo o processo concluído, pode-se verificar na figura 3 a qualidade do biodiesel e do glicerol. O biodiesel na parte superior do recipiente após a decantação com a qualidade definida em sua transparência e a glicerina bruta bem definida no fundo do recipiente.

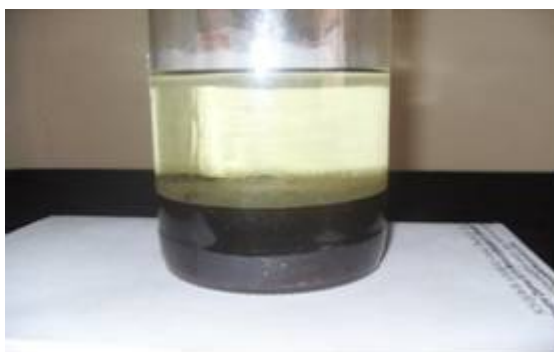


Figura 3: Resultados do processo de extração.

A glicerina, glicerol ou 1,2,3-Propanotriol, o único açúcar de álcool existente com três carbonos é um composto orgânico com três hidroxilas. De acordo com a tabela 2, dentre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos, como exemplifica (LOPES et al, 1999).

Tabela 2. Caracterização do glicerol.

Caracterização do Glicerol	
Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Peso Molecular	92
Composição Molecular	C 39,13% H 8,70% O 52,17%
Origem	Sintética
Aspecto	Líquido xaroposo, incolor e inodoro
Ponto de ebulição	290 °C
(101.3KPa)	-19 °C

É importante destacar que é possível melhorar o tratamento da glicerina bruta obtida pela transesterificação, reduzindo o valor total de resíduos, obtendo uma gama de produtos químicos e alimentícios com valor comercial ativo e o mais importante, na contribuição com o meio ambiente, para que essa glicerina que seria descartada irregularmente das usinas, não venha a poluir os solos e os cursos d'água.

Frankenberg et al. (2006), sugere que a glicerina bruta seja hidrolisada e purificada, produzindo glicerina semi-refinada e parte do volume de glicerina seja utilizado na purificação de biodiesel, como substituto da água, utilizando a propriedade da glicerina ser higroscópica e do catalisador se depositar sobre a glicerina e ser removido junto com esta.

O emprego de glicerina na alimentação de suínos é apresentado no trabalho de Holtkamp, Rotto e Garcia (2007). Os autores relatam que o glicerol cru, proveniente da produção de biodiesel, contém aproximadamente 85% de glicerol, 10% de água e 3-7% de sais, com energia bruta em torno de 3600 a 3750 kcal/kg, dependendo de sua pureza (glicerol puro contém 4305 kcal/kg de energia bruta). Os estudos desenvolvidos pelos pesquisadores com suínos na fase de engorda indicaram que o glicerol é altamente palatável e digerível, podendo ser adicionado em 10% na ração, melhorando a sua alimentação e mantendo o desempenho de crescimento.

Os preços da glicerina originada da produção de biodiesel, Robra et al. (2006), vêm sofrendo forte pressão de queda em função da elevação da oferta, especialmente nos mercados europeu e americano, o que, muitas vezes, torna o seu processo de refino economicamente inviável, particularmente quando essas unidades são de pequena escala e estão localizadas distantes dos centros de refino e do mercado consumidor dessa matéria-prima.

CONCLUSÕES

Os estudos mostraram que é possível preparar derivados da glicerina com excelentes seletividades e em condições reacionais brandas, revelando uma gama de opções para o aproveitamento do excesso de glicerina produzida juntamente com o biodiesel, para que mesmas não venha a ser descartada no meio ambiente.

Sendo assim os produtos que podem ser atendidos com o refino da glicerina bruta, destacam-se em: fármacos, alimentação de animais, cosméticos e outros ainda não explorados.

No sentido de avaliação quanto ao preço de tratamento da glicerina bruta extraída do processo de biodiesel, é um tema que deverá ser estudado cuidadosamente, o que pode ser de baixo custo para uma usina, não poderá ser para outra, por razões tecnológicas ou econômicas.

É preciso estudar com maior detalhe aspectos bioquímicos como: agitação, cinética da obtenção de produtos; e transferência de massa e energia. Estes parâmetros são alguns dos mecanismos de utilização para a otimização de processos, objetivando a futura ampliação de escala. Contudo, estratégias mais detalhadas para a utilização do aproveitamento do glicerol são esperadas em poucos anos, de forma a reduzir os impactos ambientais e tornar o biodiesel um produto altamente competitivo no mercado mundial em questão de bicomcombustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P.; Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreo seletivas; Química Nova, Vol. 34, Nº. 2, p. 306-319; 2010
2. DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. Energy Policy, v. 35, p.4661-4670, 2007.
3. FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F. Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management, v. 26, n. 5, p. 487-494, 2006.
4. FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELI, M.; LONESCU, L.; BRANDINI, L. A.; GOLDANI, E.; Economia da água na produção de Biodiesel. Porto Alegre, PUCRS, 2006.
5. GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. USA: National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510- 36244, 2004. 110 p.
6. HOLTKAMP, D.; ROTTO, H.; GARCIA, R. Economic cost of major health challenges in large us swine production systems - Part 2. Swine News, North Carolina State University, v.30, n. 4, May 2007.
7. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.
8. LOPES, F.D; REVILLA, J.L.G; MUNILLA, M.H. Glicerol. In: Manual dos Derivados da Cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, pp. 393–397,1999.
9. MOTA, C.J. et al. Glicerol: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.32 vol. São Paulo: Química Nova, 2009. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/07-QN09048.pdf>> Acesso em: 24 de março de 2010.
10. RIVALDI, J. D. et al. Glicerol de Biodiesel. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodeisel. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento .n, 37, 2007/2008. Disponível em: http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/bio_37_7b.pdf. Acesso em: 5 de março de 2010.
11. ROBRA, S.; Santos, J. V. da S.; Oliveira, A. M. de; da Cruz, R. S.; Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, Brasil, 2006.
12. SCHNEIDER, R. C. S; HESSE, H; BAVARESCO, E; KLAMT,R; DORNELLES, L; SEVERO FILHO, W. A.; LARA, L; R; S; Exploitation Of Crude Glycerol From Biodiesel Production For Alkyd Resin Production, REWAS, 2008.