

# **Obtenção e aproveitamento do glicerol durante a produção de biodiesel em um aparato experimental de escalada de bancada a partir de óleos de girassol e soja descartados**

## *Obtainment and utilization of glycerol during biodiesel production in a experimental apparatus in bench scale using discarded sunflower oil and soybean oil*

**Thiago Pereira Bueno<sup>1</sup>; Joel Dias da Silva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Graduado em Ciências Biológicas pela PUC - DF. Pós-graduado em Produção de Biocombustíveis e Transferência de Tecnologia pela FTB – Faculdade da Terra de Brasília. Mestre em Gestão Ambiental e Aproveitamento de Resíduos Industriais. Especializado em Engenharia e Tecnologia Ambiental pela FUNIBER. Professor de MBA nas áreas ambientais e Gestor Ambiental. Atuante com aproveitamento de resíduos industriais.

<sup>2</sup> Engenheiro Sanitarista e Ambiental, Mestrado e Doutorado em Engenharia Ambiental pela UFSC Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista do Programa MEC/CAPES PNPd, pós-doutorando em Engenharia Ambiental na FURB Universidade Regional de Blumenau. Tem atuado principalmente em pesquisas nos seguintes temas: Resíduos Sólidos Urbanos, Gerenciamento de Resíduos, Destino Final, Aterros Sanitários, bem como Tratamento de Efluentes Têxteis e Subprodutos e Impactos Ambientais.

### **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, 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 descartados. Durante todo o processo, a temperatura foi mantida entre 55 e 60°C, totalizando 60 minutos e garantido uma reação completa, gerando, desse modo, o biodiesel e coproduto de interesse (glicerina). O resultado do estudo mostra que é possível preparar derivados da glicerina com excelentes seletividades e sob condições reacionais brandas, revelando uma gama de opções para o aproveitamento do material.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Óleo vegetal. Glicerol. Aproveitamento.

## ABSTRACT

Among the glycerol characteristics, some can be distinguished such as being oily, colorless, viscous and sweet liquid; which is water and alcohol-soluble and little soluble in ether, dioxane and ethyl acetate; insoluble in hydrocarbons. Due to the combination of the physicochemical properties such as non-toxicity, colorlessness and odorlessness, glycerol is a substance with a wide variety of applications. In this scenario, an attempt was made to point out applications to glycerol from biodiesel through a transesterification reactor in bench scale using discarded sunflower oil and soybean oil. Throughout the process, the temperature was maintained between 55-60° C totaling 60 minutes and it secured a complete reaction generating biodiesel and a coproduct of interest (glycerin). The study result shows that it is possible to prepare derivatives of glycerin with excellent selectivity and under mild reaction conditions, revealing a range of use options.

**Key-words:** Biodiesel. Vegetable oil. Glycerol. Use.

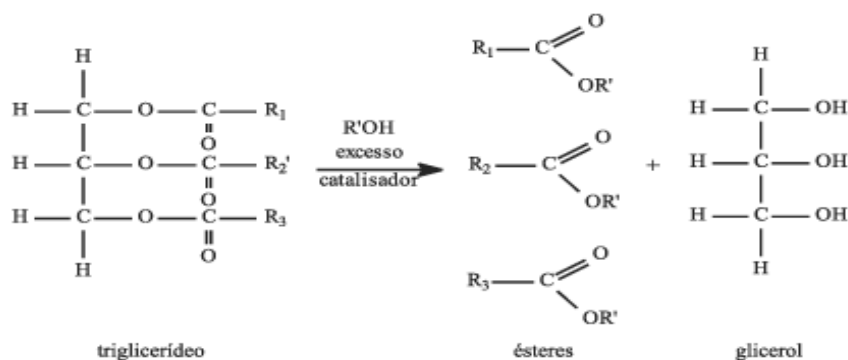
## INTRODUÇÃO

A expansão da Química de biocombustíveis, especialmente as relacionadas à produção de biodiesel, permitiu, entre outras consequências tecnológicas, a obtenção de 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 será denominado neste trabalho, é empregada em quase todos os tipos de indústrias. Sua maior aplicação é em indústrias de medicamentos, de produtos de higiene bucal, na alimentação de suínos e na purificação do próprio biodiesel como substituto da água. Pode ser extraída de óleos e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos e, principalmente, da produção de biodiesel (Mota et al., 2009).

Quimicamente, o glicerol é um triálcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3 propanoltriol. Trata-se de um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fonte natural ou petroquímica. O nome *glicerol* deriva da palavra grega *glykys*, que significa doce (Beatriz; Araujo; Lima, 2010). A Figura 1 apresenta a reação de transesterificação.

Figura 1. Reação de transesterificação.



Fonte: Mota et al., (2009).

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 de 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 o catalisador, o álcool, os ácidos graxos, os sais e a 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, sendo fundamental que sejam buscadas 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).

Nesse sentido, para este trabalho desenvolveu-se uma pesquisa sobre o 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 descartados na fabricação de biodiesel.

## 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 os seguintes itens:

- haste metálica, com a espessura de 6mm e uma pequena pá metálica localizada 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 demonstra a Figura 2, foi construído de forma caseira, com o objetivo de se 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 2. 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 que fosse efetuada a titulação. Em seguida, em um recipiente transparente, misturou-se 1 cm<sup>3</sup> de óleo da matéria-prima para a titulação, com 9 cm<sup>3</sup> de álcool isopropílico. Agitou-se essa mistura até que fosse obtida uma mistura homogênea com o óleo vegetal dissolvido no álcool. A essa solução (óleo + álcool isopropílico)

adicionaram-se 10 gotas da solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico, agitando-se até transformar-se em uma mistura homogênea rosa-claro. Foram adicionadas quantidades de hidróxido de sódio/água destilada até que fosse observado o tom rosa-claro por mais de dez segundos. Ao final do processo, foram somadas as quantidades aplicadas, equivalentes a um grama de hidróxido de sódio por litro de óleo da matéria-prima a ser adicionada, além da quantidade mínima de catalisador, para seja obtido o 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 este apresenta maior economia do 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 dessa 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 para que a reação não se transforme em saponificação, iniciou-se o processo de transesterificação, fechando-se a tampa do reator e acionando-se o mecanismo. Em seguida, foi adicionado metóxido dentro do reator. Durante todo o processo, ou o tempo de mistura, a temperatura foi mantida entre 55 e 60°C.

Normalmente, a reação de transesterificação leva aproximadamente 50 minutos, mas, para que o processo ocorresse de forma precisa, adicionaram-se 10 minutos, totalizando 60 minutos, o que garante uma reação completa. A mistura foi então despejada em funil separador, feito a partir de embalagem de garrafa PET. Como o glicerol forma uma fase imiscível ao éster alquílico, esses componentes 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, para que as fases de biodiesel e glicerina fossem separadas, o biodiesel passou pelo processo de decantação por um período de seis a oito horas. O valor bruto de glicerol equivale a aproximadamente 10% do valor total de biodiesel processado, sendo viável a valorização deste em grande escala de produção de biodiesel.

## RESULTADOS

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

Tabela 1. Dados da reação de transterificação

Reação de transterificação	
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 transterificação está representada na Figura 3 com o valor total de 4,5 ou 90% do valor total de óleo processado.

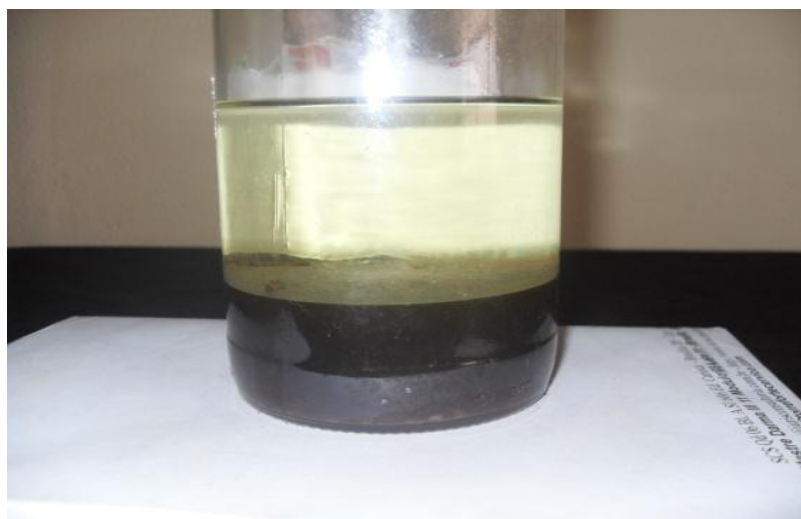
Figura 3. Cinética do tempo de reação de transterificação



Nota-se, na Figura 3, 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, desse modo, 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 min, tendo sido utilizados metanol e hidróxido de sódio como catalisadores.

Após 48 horas, com todo o processo concluído, pode-se verificar, conforme demonstra a Figura 4, a qualidade do biodiesel e do glicerol. O biodiesel está localizado na parte superior do recipiente, após a decantação, com a qualidade definida em sua transparência, e a glicerina bruta apresenta-se bem definida no fundo do recipiente.

Figura 4. 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, 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 (101.3KPa)	290 °C
	-19 °C

É importante destacar que é possível melhorar o tratamento da glicerina bruta obtida pela transesterificação com a redução do valor total de resíduos, obtendo-se, assim, uma gama de produtos químicos e alimentícios com valor comercial ativo e, o mais importante, contribuindo com o meio ambiente, ao ser evitado que essa glicerina que seria descartada irregularmente das usinas não venha a poluir os solos e os cursos d'água.

Frankenberg et al. (2006) sugerem que a glicerina bruta seja hidrolisada e purificada, produzindo glicerina semirrefinada, e que parte do volume de glicerina seja utilizado na purificação de biodiesel, como substituto da água, utilizando-se do fato de a glicerina ser higroscópica e de o catalisador depositar-se 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). Esses 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 3.600 a 3.750 kcal/kg, dependendo de sua pureza (o glicerol puro contém 4.305 kcal/kg de energia bruta). Os estudos desenvolvidos por esses pesquisadores com suínos na fase de engorda



indicaram que o glicerol é altamente palatável e digerível, podendo ser adicionado na quantidade de 10% na ração, melhorando, desse modo, a alimentação e mantendo o desempenho de crescimento de suínos.

De acordo com Robra et al. (2006), os preços da glicerina originada da produção de biodiesel 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.

## **CONCLUSÃO**

Os estudos mostraram que é possível preparar derivados da glicerina com excelentes seletividades e sob condições reacionais brandas, revelando-se uma gama de opções para o aproveitamento do excesso de glicerina produzida juntamente com o biodiesel, para que esses elementos não venham a ser descartados 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, trata-se de tema que deverá ser estudado cuidadosamente, pois, o que pode ser de baixo custo para uma usina, poderá não o ser para outra, por razões tecnológicas ou econômicas.

É preciso que sejam estudados detalhadamente aspectos bioquímicos como: agitação; cinética da obtenção de produtos; transferência de massa e energia. Esses 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 biocombustíveis.

## REFERÊNCIAS

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P.; Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estéreos seletivas; *Química Nova*, Vol. 34, Nº. 2, p. 306-319; 2010

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p.4661-4670, 2007.

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.

FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELI, M.; LONESCU, L.; BRANDINI, L. A.; GOLDANI, E.; **Economia da água na produção de Biodiesel**. Porto Alegre, PUCRS, 2006.

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.

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.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

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 melão, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, pp. 393-397,1999.

MOTA, C.J. et al. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir daglicerina 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.

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](http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/bio_37_7b.pdf). Acesso em: 5 de março de 2010.

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.

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.