

NEUTRALIZAÇÃO DA GLICERINA BRUTA OBTIDA PELA TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE CRAMBE, CÁRTAMO E SOJA

Josiane L. Cubas (DQ/UTFPR, josicubas@yahoo.com.br), Daniele C. Adão (DBIO/TECPAR, danielec@tecpa.br), Felipe A. F. Ferreira (DQ/UEM), Lorena D. Delfino (DBIO/TECPAR), Giuliano F. Zagonel (DBIO/TECPAR), Patrícia R. Silva (DBIO/TECPAR), Marcos Maia (DBIO/TECPAR), Luciana B. Adad (DBIO/TECPAR), Wellington W. D. Vechiatio (DBIO/TECPAR), Elisa M. Suchek (DBIO/TECPAR), Bill J. Costa (DBIO/TECPAR)

Introdução

O crescimento da produção de biodiesel tem gerado um grande excedente de glicerina, originando um enorme problema ambiental. Em geral, 10% massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico não-glicerol, o que lhe confere um baixo valor comercial^{1,2,3}. A neutralização da glicerina com um ácido, usualmente ácido clorídrico ou fosfórico, promove a sua purificação a "glicerina loira" que depois de ser evaporada pode atingir uma pureza de 60 a 80%⁴ e aumentar para 99,5% se seguir para uma destilação a vácuo ou para uma adsorção contínua⁵. Apesar dessas inúmeras aplicações industriais, outra possibilidade viável e que deve ser considerada é a utilização da glicerina como uma alternativa para o óleo combustível. A queima visando o aproveitamento do seu poder calorífico é uma das finalidades mais empregadas ultimamente, porém, a liberação de compostos tóxicos, como a acroleína⁶, durante a queima da glicerina é um problema ambiental que pode inviabilizar esse processo⁷. Como a rentabilidade de vários processos químicos depende em parte, da venda dos subprodutos, a purificação do glicerol ou o seu reaproveitamento direto, sem tratamento, pode proporcionar a viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis⁸.

Objetivo

Este trabalho tem como objetivo aperfeiçoar a purificação da glicerina proveniente do processo de produção de biodiesel, obtido a partir de diferentes matérias primas, como o óleo de crambe (*Crambe abyssinica*), de cártamo (*Carthamus tinctorius*) e de soja (*Glycine hispida*), pela adição de ácido fosfórico. O presente trabalho visa ainda avaliar a sua capacidade energética antes e após a neutralização ácida além de propor uma destinação adequada aos subprodutos formados.

Materiais e Métodos

As amostras de óleo vegetal foram caracterizadas a partir da realização dos seguintes ensaios: massa específica (NBR 7148), acidez (NBR 14248), teor de fósforo (EN 14107) e índice de iodo (EN 14111). Para as amostras de glicerina, no entanto, foram realizados ensaios de teor de glicerol e de poder calorífico superior conforme procedimento descrito pela Farmacopéia Brasileira e ASTM D 240, respectivamente. O poder calorífico superior foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica IKA 2000.

Resultados e Discussão

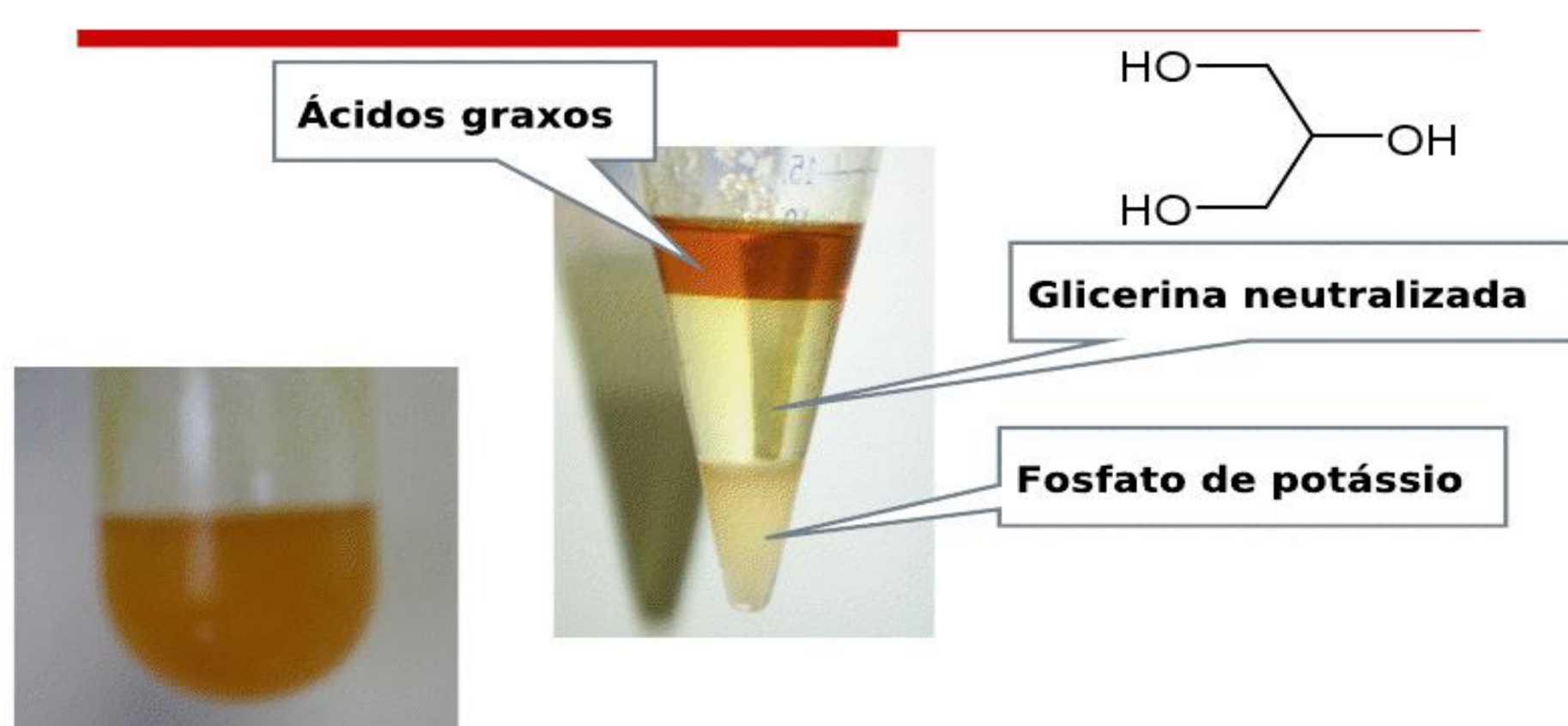
Para obter a glicerina, uma reação de transesterificação alcalina foi realizada utilizando álcool metílico (marca Merck) com razão molar 6:1 em relação ao óleo (de crambe, de cártamo e de soja) e 1% (m/m) de hidróxido de potássio P.A. (marca J.T.Baker) necessário para catalisar a reação. As condições de reação foram similares para cada tipo de óleo, entretanto, as características dos óleos descritas na Tabela 1 apresentam as suas particularidades.

Tabela 1. Características físico-químicas dos óleos vegetais.

	Óleo de Crambe	Óleo de Cártamo	Óleo de Soja
Massa específica, kg/m ³	906,6	920,0	918,3
Acidez, mgKOH/kg	4,006	5,372	1,450
Teor de fósforo, mg/kg	<5	17,41	27,35
Índice de Iodo, gl ₂ /100g	90	132	128

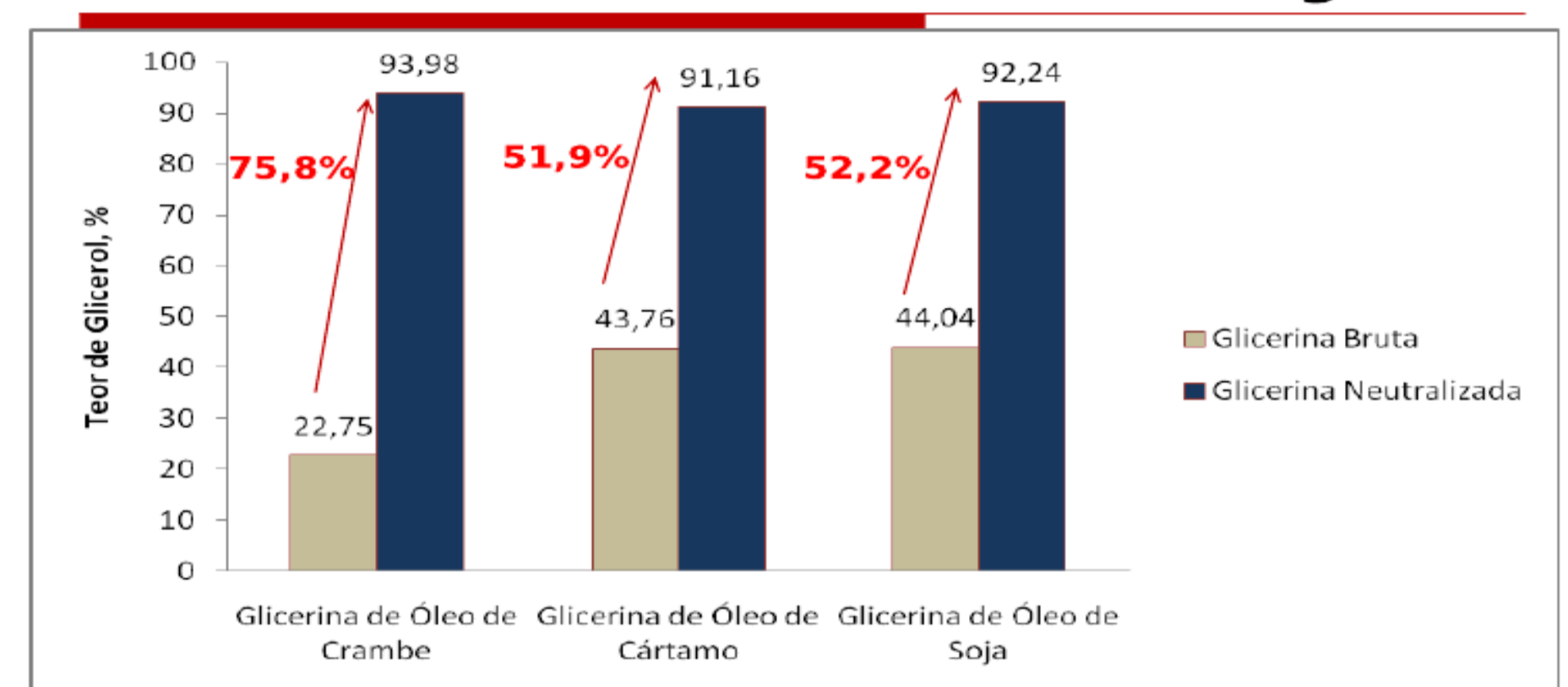
Para a neutralização, foram adicionados à glicerina bruta de óleo de soja e crambe 6% v/v de ácido fosfórico com pureza 85% volume (marca Analytical) e 8% v/v do mesmo ácido à glicerina de óleo de cártamo. A quantidade do ácido fosfórico foi determinada experimentalmente para cada tipo de óleo e definido de acordo com: quantidade do catalisador utilizado na reação de transesterificação e, teor de glicerol após a neutralização da glicerina bruta. Após homogeneizar a mistura glicerina/ ácido as amostras foram centrifugadas e a fase intermediária, correspondente a glicerina neutralizada, foi separada para análise.

Neutralização da fase glicerina.



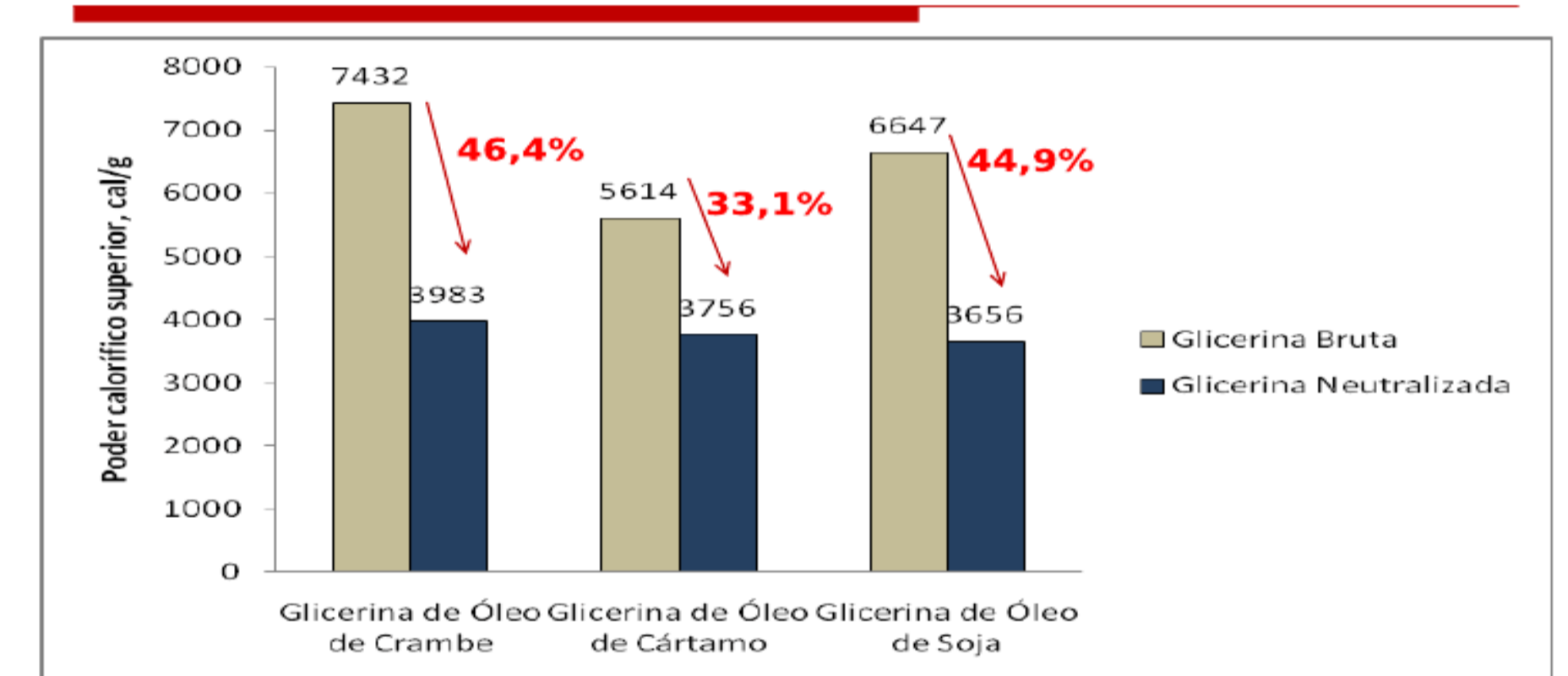
Para evitar possíveis interferentes na análise de teor de glicerol e poder calorífico o excesso de metanol e umidade foi removido das amostras de glicerina. No gráfico podemos observar que a neutralização da glicerina bruta com o ácido promoveu um aumento no teor de glicerol de 76% na glicerina proveniente do óleo de crambe e de 52% para amostras de glicerina de cártamo e de soja.

- Teor de glicerol



O gráfico a seguir apresenta os valores para o poder calorífico da glicerina neutralizada em média 3798cal/g, que corresponde a aproximadamente a metade da energia liberada pela glicerina bruta de crambe (7432cal/g), cártamo (5614cal/g) e soja (6647cal/g). O elevado valor para a glicerina bruta é explicada pela presença de traços de biodiesel e ácidos graxos na amostra.

- Poder calorífico superior



Podemos concluir com o presente trabalho que a neutralização ácida promoveu a purificação da glicerina bruta a um valor médio de 93%, indiferente da matéria prima. Podemos verificar também que, apesar da glicerina bruta possuir um elevado poder calorífico superior, 6564cal/g, em média, apresenta muitas impurezas que podem causar problemas quando queimados sem nenhum tratamento. Os coprodutos formados, porém, após a neutralização, os sais de fosfatos e os ácidos graxos, podem ser utilizados em outras aplicações agregando um valor comercial que é despendido durante a queima. Desta forma, o tratamento da glicerina bruta, obtida no processo de produção de biodiesel, além de elevar a sua pureza possibilita também a redução na geração desse passivo ambiental e evita custos com a disposição do produto final.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária/SETI, por meio de bolsa concedida à Josiane de Lima Cubas, conforme Edital 06/2009. Agradecemos também à Divisão de Biocombustíveis do TECPAR pela infraestrutura e apoio técnico.

Referências Bibliográficas

- HÁJEK, M. SKOPAL, F.; Bioresource Tech.,2010, 101,3242.
 JOHNSON, T. D.; TACONI, K. A.; Environ. Prog., 2007, 26, 338.
 BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A.; Catal. Today, 2005, 106, 190.
 KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. 1th ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
 MAJER, S.; MUELLER-LANGER, F.; ZELLER, V.; KALTSCHMITT M.; Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2009, 111, 747.
 EISLER, R. Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals, 1th ed., Elsevier: Amsterdam, 2007.
 DE BONI, L. A. B. Dissertação de Mestrado, Universidade Luterana do Brasil, Brasil, 2008.
 NETO, P. R. C.; RAMOS, L. P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; Quím. Nova, 2000, 23, 531.