



CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DA DESTILAÇÃO DO BIODIESEL

SANTOS, Carlos Eduardo¹; ZOCH, Alana Neto²

Palavras-Chave: Purificação. Biocombustível. Destilador.

Introdução

O biodiesel, éster metílico de ácidos graxos, é obtido principalmente pela reação de transesterificação, de um triglicerídeo com o álcool metílico e catalisador básico ou ácido, tendo como subproduto a glicerina. Atualmente a transesterificação em escala industrial é muito comum, mas, mesmo o biodiesel comercial pode apresentar contaminantes que em determinada quantidade, podem trazer prejuízos ao motor. (FACCINI, 2011).

O biodiesel é misturado ao óleo diesel em pequenas quantidades, para alimentar a frota de veículos movidos à óleo diesel. Sabe-se que na região sul do Brasil, existe uma dificuldade durante o armazenamento do biodiesel em dias frios. Ocorre o surgimento e deposição de sedimentos no fundo dos tanques de armazenamento, que em situações mais severas, resulta na não aceitação do produto pelas distribuidoras de combustível. Segundo GUSTAVO (2011), o uso do biocombustível puro no motor à diesel apresenta um baixo rendimento, e misturas de biodiesel ao diesel devem ser melhor avaliadas quanto ao desempenho do motor e consumo deste combustível.

Diante disto e da crescente demanda pelo biocombustível, e tendo em vista o aumento da proporção de mistura com o diesel, torna-se importante a busca de um biodiesel com menos teor de contaminantes, para otimizar a mistura com o diesel sem reduzir o desempenho. O objetivo deste trabalho, foi empregar a destilação à vácuo, para promover a separação do éster das demais substâncias presentes no biodiesel comercial. Foi utilizado o destilador *Fischer Technology*[®] *Autodest*, que é um equipamento desenvolvido para realizar destilações a vácuo de forma automatizada.

A Resolução n° 7 de 19.03.2008, da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), regulamenta a produção, comercialização e certificação de biodiesel no Brasil. Para analisar biodiesel, seguindo as especificações desta Resolução, o laboratório credenciado precisa utilizar as normas técnicas definidas neste documento.

¹ Universidade de Passo Fundo, 68199@upf.br

² Universidade de Passo Fundo, alana@upf.br



A seguir, um breve descritivo sobre os ensaios que foram realizados neste trabalho. Contaminação total: mede os contaminantes como ferrugem, areia e compostos orgânicos não dissolvidos em heptano. Estabilidade oxidativa: com o equipamento Rancimat[®], mede-se o tempo que a amostra suporta quanto exposta a uma oxidação acelerada. Índice de Acidez: quantifica-se os ácidos graxos livres por titulação. Índice de iodo: medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes, utilizando a titulação. Densidade: massa por unidade de volume a uma temperatura específica, medida com densímetro digital. Ponto de entupimento: com equipamento específico, mede-se a temperatura na qual um determinado volume de amostra deixa de passar através de um dispositivo padronizado de filtração, em um tempo específico quando resfriado. Resíduo de carbono: é o resíduo formado pela evaporação e degradação térmica do carbono contido na amostra, quantificado com equipamento específico. Teor de éster: mede a concentração do biodiesel, por cromatografia gasosa. Glicerídeos: quantifica a glicerina livre e ligada presente na amostra, por cromatografia gasosa. Metais: determinação de fósforo, cálcio, magnésio, sódio e potássio; utilizando a técnica de ICP-OES. Teor de água: determina o teor de umidade, utilizando o Karl Fischer Coulométrico. Viscosidade cinemática: com o viscosímetro automático é medido o tempo necessário para a amostra fluir, através de um capilar calibrado a uma temperatura específica.

Metodologia

O biocombustível utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A, bem como o laboratório, materiais e normas técnicas. O biodiesel foi produzido através da transesterificação do óleo de soja com o metanol, utilizando o metilato de sódio como catalisador.

Foram coletados 5 litros de biodiesel recém produzido, em ponto de coleta antes da entrada da tancagem. Aproximadamente 3 litros desta amostra foram destilados com pressão de 5 torr a uma vazão de 10 mL/min. A amostra de biodiesel e o biodiesel destilado (Figura 1) foram submetidos a análises relacionadas no quadro 1.

Também, foram realizadas avaliações de desempenho com relação a estabilidade oxidativa e absorção de umidade. Para o teste de estabilidade, duas amostras (biodiesel e destilado) foram colocadas em frascos de vidro transparente, e cobertas com papel alumínio com pequenas aberturas. Para o teste de absorção de umidade, duas amostras (biodiesel e destilado) foram colocadas em frascos de plástico fechadas, mas com um pequeno orifício nas tampas. Num terceiro teste, duas amostras (biodiesel e destilado) foram colocadas dentro do refrigerador, para observar a formação de sedimentos quando expostas ao frio. Durante a



exposição, estes três pares de amostras foram analisadas para observar seu desempenho ao longo do tempo.

Resultados e Discussões

O biodiesel fornecido para a realização deste trabalho já tem uma boa qualidade, mas as características obtidas com o biodiesel destilado, embora discretas, foram significativamente positivas. Os resultados das análises do biodiesel antes e depois da destilação, estão mostrados no quadro 1. Destacam-se a redução do glicerol, e por consequência, a redução da densidade, resíduo de carbono e aumento no teor de éster.

Análise	Unidade	Antes da destilação	Depois da destilação	Norma
Teor de Umidade	mg/kg	176	54	ASTM D 6304
Estabilidade Oxidativa	h	10,42	7,22	DIN EN 14112
Índice de Iodo	g/100g	127,89	129,06	DIN EN 14111
Índice de Acidez	mg/g	0,36	0,32	DIN EN 14104
Densidade	g/cm ³	0,881	0,880	ASTM D 4052
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	4,163	4,066	ASTM D 445
Teor de Éster	%massa	98,27	99,89	NBR 15764
Glicerina livre	%massa	0,011	0,004	ASTM D 6584
Glicerol total	%massa	0,22	0,06	
Monoglicerídeos	%massa	0,70	0,20	
Diglicerídeos	%massa	0,19	0,00	
Triglicerídeos	%massa	0,04	0,00	
Contaminação Total	mg/kg	5,16	5,00	DIN EN 12662
Ponto de Entupimento	°C	-1	-2	ASTM D 6371
Resíduo de Carbono	%massa	0,0117	0,0020	ASTM D 4530
Fósforo	mg/kg	<0,015	<0,015	DIN EN 14538
Magnésio	mg/kg	0,001	0,001	
Cálcio	mg/kg	<0,043	<0,043	
Sódio	mg/kg	0,129	0,082	
Potássio	mg/kg	<0,024	<0,024	

Quadro 1: Resultados da caracterização do biodiesel antes e depois da destilação.

A redução da umidade foi causada pelo aquecimento que o biodiesel sofreu ao ser destilado. A redução na estabilidade também foi consequência do aquecimento, mas pode ser remediada pela adição de antioxidantes. No teste de absorção de umidade ao longo do tempo (Gráfico 1) e teste de estabilidade oxidativa ao longo do tempo (Gráfico 2), o biodiesel destilado não apresentou diferenças em relação ao comportamento do biodiesel antes da destilação. No teste de resfriamento das amostras, o biodiesel antes da destilação apresentou sedimentação e partículas em suspensão, como era previsto (Figura 2), o biodiesel destilado se manteve límpido sem nenhum tipo de partícula.



Figura 1: Biodiesel antes e depois da destilação.

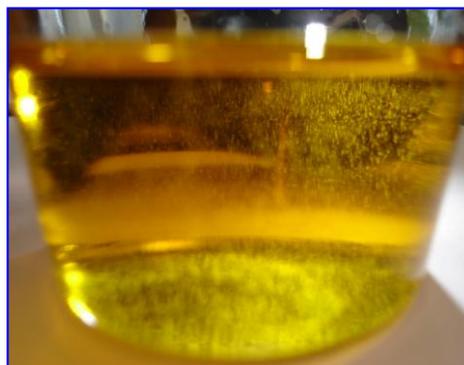
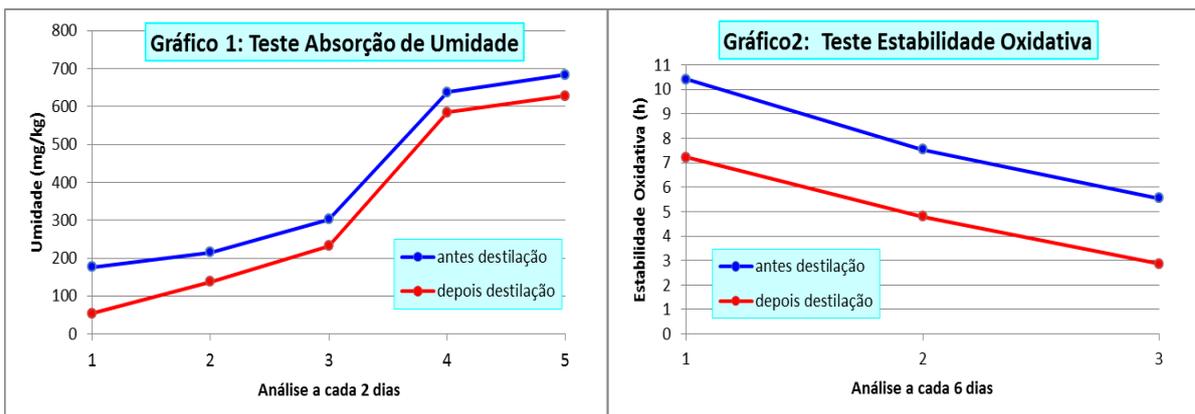


Figura 2: Biodiesel com partículas.



Conclusão

Foram obtidos dados suficientes que demonstraram que é possível produzir um biodiesel mais puro, com melhor qualidade para ser armazenado, transportado e misturado ao diesel em maior proporção. Entretanto, isto exigiria uma unidade de destilação à pressão reduzida o que aumentaria o custo para a produção em escala industrial, mas, que se justificaria se a necessidade de um biodiesel puro for relevante. Outras alternativas também podem ser estudadas, como o desenvolvimento de filtros específicos ou emprego de reações secundárias à reação de transesterificação.

Referências

FACCINI, Candice Schmitt; ET al. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. *Sociedade Brasileira de Química*, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 558-563. 2011.

NIETIEDT, Gustavo H; et al. Performance Evaluation of a Direct Injection Engine Using Different Blends of Soubean Methyl Biodiesel. *Universidade Federal de Santa Maria*, Rio Grande do Sul, v. 31, n. 5, p. 916-922. 2011.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luiz Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Sociedade Brasileira de Química*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608. 2009.

BRASIL, ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução 7 de 19 de mar. de 2008, publicada no Diário Oficial da União em 20 de mar. de 2008.