

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR METANOL/ÓLEO E DO CATALISADOR NAS CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA E FÓSFORO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM OBTIDAS NA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO BODIESEL

* Erika de Almeida Sampaio Braga¹
Marisete Dantas de Aquino¹
Carlos Márcio Soares Rocha¹
Anne Kamyle Carneiro Leite¹

INFLUENCE OF VARIATION MOLAR RATIO METHANOL/OIL AND CATALYST IN AMMONIA CONCENTRATION AND PHOSPHORUS WASHING WATER OBTAINED FROM STEP PURIFICATION OF BODIESEL

Recibido el 17 de enero de 2012; Aceptado el 14 de mayo de 2012

Abstract

Biodiesel is a fuel derived from renewable sources and can be obtained by different processes, but transesterification, which consists of a chemical reaction between vegetable oils or animal fats with an alcohol in the presence of a catalyst, is the most used. The parameters at 60 ° C and molar ratio of methanol / vegetable oil 6:1, has been defined as a standard condition for the reaction of methyl transesterification. This study aimed to observe the effect of varying the molar ratio between oil and alcohol and catalyst in concentrations of ammonia and phosphorus from the water washing step of the purification of biodiesel using feedstock crude oil from soybeans. After the reaction of formation of the separation of biodiesel and glycerin, the biodiesel produced was washed with distilled water three times to decrease the residual impurities from the transesterification reaction. Parameters were selected: total ammonia, total phosphorus, because they are constituents in the oil. Were also determined pH values. To perform the analysis followed the general guidelines of Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). We observed that concentrations of ammonia and phosphorus in the washing water are influenced by varying the molar ratio of oil and alcohol, decreasing the 1st to the 3rd rinse water.

Key Words: biodiesel, transesterification, washing water

¹ Universidade Federal do Ceará

* *Autor correspondente:* Avenida Humberto Monte S/N Campus do Pici Fortaleza-CE CEP 60451-970, Brasil. Email; andreierika@yahoo.com.br

Resumo

O biodiesel, é um combustível derivado de fontes renováveis e, pode ser obtido por diferentes processos, mas a transesterificação, que consiste de uma reação química entre óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool na presença de um catalisador, é o processo mais utilizado. Os parâmetros, temperatura de 60°C e razão molar metanol/óleo vegetal 6:1, tem se definido como uma condição padrão para a reação de transesterificação metílica. O presente estudo teve como objetivo observar a influência da variação da razão molar entre o óleo e o álcool e do catalisador nas concentrações de amônia e fósforo das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel usando como matéria-prima o óleo bruto de soja. Depois da reação de formação do biodiesel e separação da glicerina, o biodiesel produzido foi lavado com água destilada três vezes, para diminuição dos residuais das impurezas provenientes da reação de transesterificação. Foram selecionados parâmetros: amônia total, fósforo total, por serem constituintes presentes no óleo. Também foram determinados os valores de pH. Para a realização das análises seguiram-se as diretrizes gerais do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Observaram-se que as concentrações de amônia e fósforo nas águas de lavagem são influenciadas pela variação da razão molar óleo e álcool, decrescendo das 1ª para as 3ª águas de lavagem.

Palavras Chave: águas de lavagem; biodiesel; transesterificação

Introdução

O futuro energético mundial depende das fontes renováveis de energia face às prioridades dadas atualmente ao petróleo, o carvão e o gás (Cordeiro, 2003). O biodiesel, uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis, surge como uma alternativa. (Holanda, 2006).

Para que o biodiesel seja produzido, óleos vegetais e gorduras animais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação. Nesta reação, óleos vegetais e gordura animal reagem na presença de um catalisador com um álcool para produzir os ésteres metílicos da mistura de ácidos graxos (AG) que é encontrada no óleo vegetal ou na gordura animal de origem e como co-produto a glicerina, separados por decantação (Knothe *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação é influenciada principalmente pela razão molar entre o álcool e o óleo tipo e percentagem do catalisador. A razão molar é a quantidade de moléculas de álcool necessária para reagir com uma molécula de óleo. A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é de 3:1, porém o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Quando se trabalha com metanol, recomenda-se uma razão molar de metanol/óleo (6:1) para obter-se uma máxima conversão a biodiesel. No processo catalítico alcalino é indicada uma relação de hidróxido de sódio ou de potássio de 0,4 a 2% da massa do óleo (Leung *et al.*, 2006).

Após a reação o biodiesel apresenta contaminantes, como catalisador, o álcool, sabão e o óleo que não reagiu, por isso torna-se necessário a etapa de purificação. A purificação do biodiesel ocorre através de lavagens com água. A amônia total é resultante da decomposição dos compostos orgânicos nitrogenados e o fósforo total origina-se dos poliálcool esterificados com ácidos graxos e ácido fosfórico, os fosfatídeos/fosfolípídeos, que fazem parte da composição do

óleo vegetal, (Moretto y Fett, 1989). O valor pH é influenciado pelo uso do catalisador alcalino hidróxido de sódio (NaOH) e pela adição de ácido usado para neutralização do biodiesel. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa, foi observar o efeito da variação da razão molar óleo/álcool e %NaOH nas concentrações dos parâmetros citados nas águas de lavagem provenientes do óleo de soja bruto.

Materiais e métodos

As dez bateladas para produção do biodiesel e obtenção das águas de lavagem, foram realizadas no Laboratório de Referências em Biocombustíveis (LARBIO) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) e identificadas como BT1, BT2, BT3, BT4, BT5, BT6, BT7, BT8, BT9 E BT10. Para cada batelada de biodiesel produzido, foram realizadas três lavagens consecutivas com água destilada. Em cada batelada foram obtidas uma 1^a, uma 2^a e uma 3^a água de lavagem. As reações de transesterificação foram realizadas em escala de laboratório, usando-se como matéria-prima óleo de soja bruto, hidróxido de sódio e metanol, sendo que, a diferença entre cada batelada foi a variação da razão molar do álcool e do percentual de catalisador (tabela 1).

Tabela 1. Descrição das características das bateladas

Número de Bateladas	Massa do óleo de Soja (g)	Índice de Acidez do óleo de soja (mg KOH.g ⁻¹)	Razão Molar (Metanol/óleo)	NaOH (%)
1	200	1,31	6:1	0,45
2	200	1,31	8:1	0,6
3	200	1,31	4:1	0,3
4	200	1,31	4:1	0,6
5	200	1,31	3,2:1	0,45
6	200	1,31	6:1	0,662
7	200	1,31	6:1	0,455
8	200	1,31	8:1	0,45
9	200	1,31	6:1	0,237
10	200	1,31	8:1	0,3

Foram escolhidos os parâmetros amônia total, fósforo total e pH, que foram analisados conforme descritos em (APHA, 2005).

O processo de lavagem em todas as bateladas ocorreu com a mesma proporção de 20% de água em relação ao biodiesel, sob forte agitação, para promover uma maior interação entre as fases oleosa e aquosa e remoção das impurezas que possuíam maior afinidade com a fase aquosa, e posterior separação destas fases por decantação.

Resultados e discussão

Os resultados médios das concentrações dos parâmetros analisados, amônia total, fósforo total e pH das águas de lavagem obtidas durante a etapa de purificação do biodiesel de soja bruto nas dez bateladas, são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados médios dos parâmetros

Bateladas/águas de lavagem	Amônia Total (mgN-NH ₃ .L ⁻¹)	Fósforo Total(mgP.L ⁻¹)	pH à 25°C
BT 1 (1 ^a)	358,2	352,6	4,04
BT 1 (2 ^a)	109,5	105,1	4,20
BT 1 (3 ^a)	52,2	5,0	4,32
BT 2 (1 ^a)	101,2	5,8	4,35
BT 2 (2 ^a)	43,8	5,0	4,85
BT 2 (3 ^a)	27,5	4,3	5,04
BT 3 (1 ^a)	62,6	294,2	3,79
BT 3 (2 ^a)	59,8	123,1	3,80
BT 3 (3 ^a)	49,9	45,6	6,47
BT 4 (1 ^a)	54,1	220,6	4,08
BT 4 (2 ^a)	43,8	141,1	5,56
BT 4 (3 ^a)	37,5	35,4	7,23
BT 5 (1 ^a)	358,2	204,2	2,81
BT 5 (2 ^a)	194,6	172,80	3,26
BT 5 (3 ^a)	191,6	129,8	3,40
BT 6 (1 ^a)	68,1	94,9	3,59
BT 6 (2 ^a)	49,4	27	5,52
BT 6 (3 ^a)	36,3	9,7	6,35
BT 7 (1 ^a)	192,7	279,4	3,82
BT 7 (2 ^a)	14,7	132,4	5,55
BT 7 (3 ^a)	8,2	50,2	6,88
BT 8 (1 ^a)	176,2	106,8	3,63
BT 8 (2 ^a)	12,8	80,2	5,47
BT 8 (3 ^a)	11,1	77,9	5,60
BT 9 (1 ^a)	134,1	205,2	4,40
BT 9 (2 ^a)	14,4	138,2	4,45
BT 9 (3 ^a)	12,3	35,0	5,42
BT 10 (1 ^a)	74,6	48,2	2,63
BT 10 (2 ^a)	27,9	36,3	4,37
BT 10 (3 ^a)	20,5	15,6	4,45

Foi mantida a condição padrão para a transesterificação metílica alcalina, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 60°C. Observando-se os resultados obtidos, verifica-se que as razões molares metanol/óleo de soja e %NaOH (6:1 e 0,662) e (6:1 e 0,45) correspondentes as, 6^a e 1^a bateladas respectivamente, apresentaram baixas concentrações de amônia total e

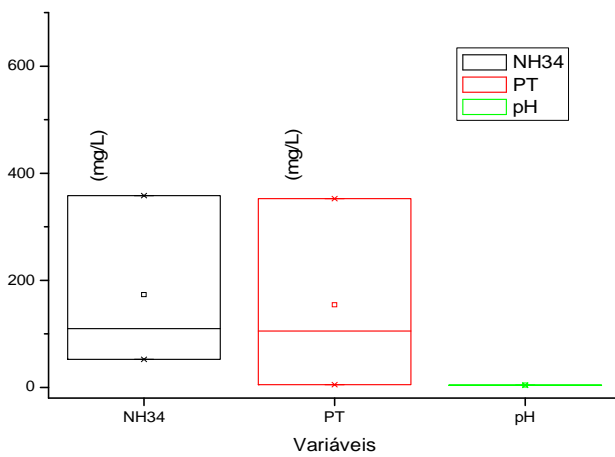
fósforo total nas 3^a águas de lavagem. (Brandão *et al.*, 2007) em seus estudos de otimização de produção de biodiesel, usando a razão molar metanol/óleo de (5,8 e 1% de KOH) obtiveram para o biodiesel metílico um rendimento de 97,15%. Este resultado pode corroborar com os encontrados no presente estudo, pois se o rendimento foi bom, significa dizer que a conversão do óleo de soja em biodiesel foi elevada e, portanto as águas de lavagem apresentarão menores concentrações de amônia e fósforo, já que a razão molar MeOH/óleo de 5,8:1 está muito próxima de 6:1. A justificativa para as diferentes quantidades e do tipo de catalisador entre as pesquisas, pode ser explicada devido ao valor do índice de acidez do óleo de soja usado como matéria-prima.

A presença de amônia total ($\text{mgN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) é devido à degradação dos aminoácidos, enquanto a de fósforo total está relacionada com os fosfolipídios/fosfatídeos ($\text{mgP} \cdot \text{L}^{-1}$) que compõem o óleo vegetal. Os resultados obtidos para os parâmetros analisados são bastantes elevados quando comparados com a Resolução 430/11 CONAMA, que estabelece a concentração máxima de 20,0 para amônia total e, apesar de não estabelecer limites de fósforo total em efluentes para lançamento em corpos de água, estabelece limites do parâmetro para as três categorias em que as águas são classificadas. Para águas doce classe 3, dependendo do ambiente, (0,050), (0,075) e (0,150). Para águas salinas classe 1 (0,062 e 0,093) e, para águas salobras classe 1 (0,124) e classe 2 (0,186). Dependendo da vazão do corpo receptor e considerando o volume de efluente gerado em uma usina de biodiesel, caso o efluente seja lançado em corpos de água sem tratamento, poderá alterar a qualidade da água. Tanto a amônia como o fósforo, quando lançados em quantidades elevadas, poderão acarretar crescimento do fitoplâncton, provocando floração de algas (eutrofização). Os valores de pH menores nas 1^a e 2^a águas de lavagem foram influenciados pelo ácido usado para neutralização do biodiesel e o pequeno aumento dos valores de pH nas 3^a águas de lavagem, devido a neutralização do ácido pela presença do residual de catalisador nas águas de lavagem. A citada Resolução fixa o valor do pH na faixa de 5,00 a 9,00, portanto a quase totalidade dos valores obtidos estão fora desta faixa. Dependendo do valor de pH, as águas podem, intervir na vida aquática. Pode-se observar também que as 3^a águas de lavagem apresentaram as menores concentrações dos parâmetros, o que era esperado, já que as 1^a e 2^a águas de lavagem já removeram os compostos contendo nitrogênio e fósforo que possuíam maior afinidade com a água que era adicionada.

Em todas as variáveis estudadas foram feitas uma estatística descritiva e o teste *One-Way ANOVA* para auxiliar na avaliação da transesterificação. Quando se trabalha com metanol recomenda-se uma razão molar de MeOH:Óleo 6:1 para assegurar uma máxima conversão de triglicerídeos (óleo) a ésteres (biodiesel).

Na tabela 2, foram observados que na terceira lavagem as variáveis analisadas apresentaram os menores valores para todas as proporções de metanol. Portanto, teoricamente, a 3^a água de lavagem, última da batelada, em condições próximas da recomendada, é para apresentar as menores concentrações.

As figuras 1, 2, 3 e 4 mostram os limites máximos e mínimos e a média dos valores de cada variável analisada Amônia Total ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ representada por $\text{NH}_{3,4}$), Fósforo Total (PT) e pH para as bateladas BT1, BT6, BT7 e BT9 e observamos que os valores para as concentrações de cada batelada analisada, que foram realizadas em triplicata, em cada experimento na proporção 6:1, apresentaram médias semelhantes consideradas estatisticamente significativas, caracterizando uma homogeneidade para as três bateladas.



Concentrações dos parâmetros-batelada (BT6)

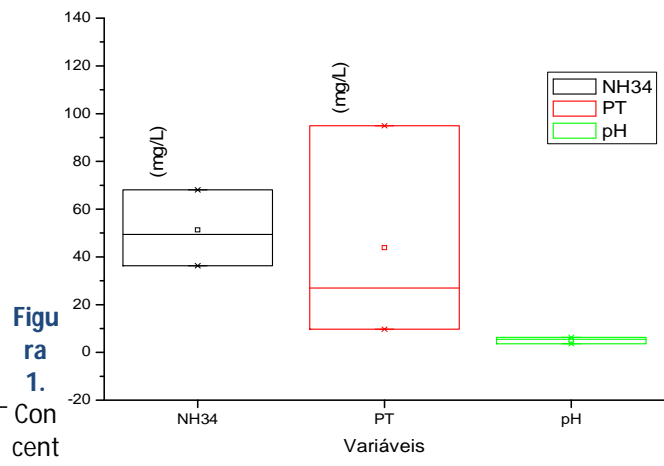


Figura 1. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT1).

Figura 2.

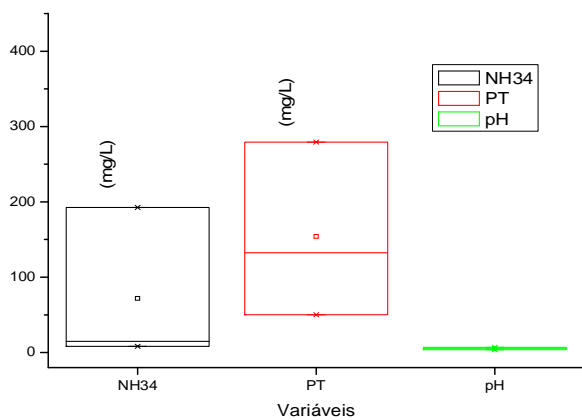


Figura 3. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT7)

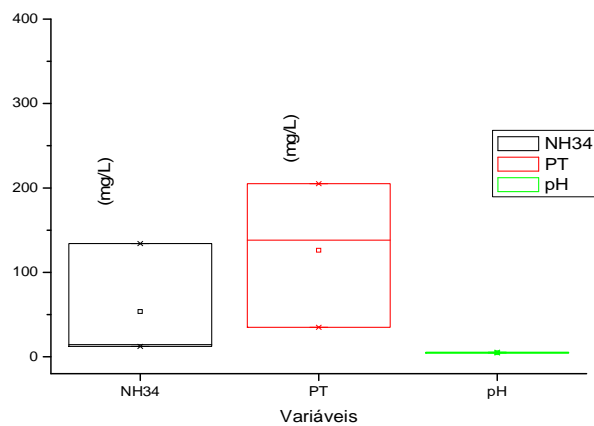


Figura 4. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT9)

As figuras 5, 6 e 7 mostra os limites máximos e mínimos e a média dos valores de cada variável analisada Amônia Total ($\text{NH}_{3,4}$), Fósforo Total (PT) e pH para as bateladas BT3, BT8 e BT10 para as concentrações de cada batelada analisada, que foram realizadas em triplicata, apresentaram médias semelhantes consideradas estatisticamente significativas, caracterizando uma homogeneidade para as três bateladas.

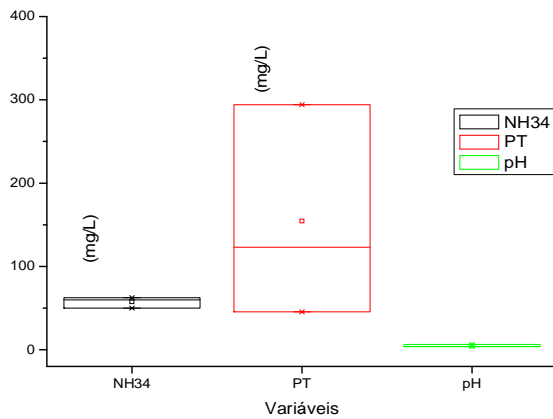


Figura 5. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT3)

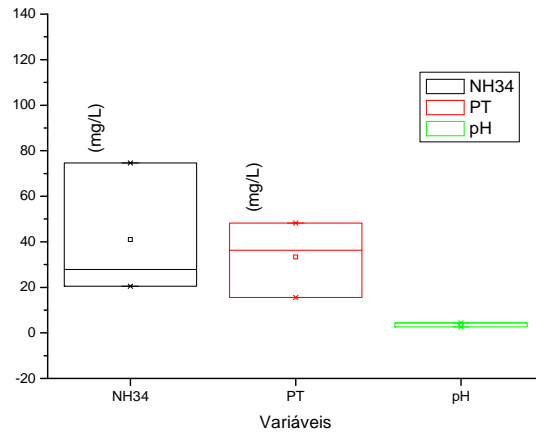


Figura 6. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT8)

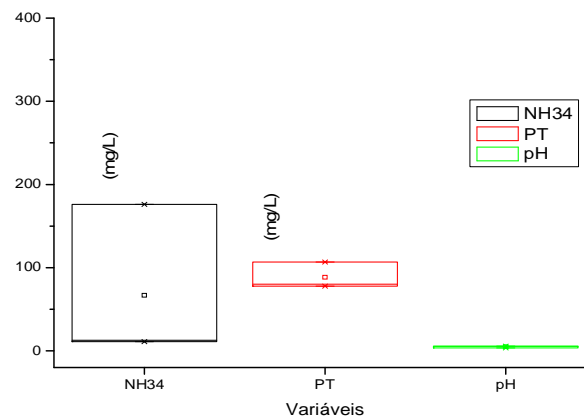


Figura 7. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT10)

As figuras 8, 9 e 10 mostra os limites máximos e mínimos e a média dos valores de cada variável analisada Amônia Total ($\text{NH}_{3,4}$), Fósforo Total (PT) e pH para as bateladas BT2, BT4 e BT5 e observamos que os valores apresentaram médias estatisticamente diferentes. Para a batelada BT2 as proporções tanto de metanol e de catalisador foram acima do ideal para um bom

rendimento; para a batelada BT4 a proporção do metanol foi abaixo do recomendado e catalisador acima do ideal e a batelada BT5 a proporção metanol foi abaixo do recomendado e do catalisador na condição ideal, mas não foi considerada estatisticamente ideal para ter um rendimento homogêneo. As linhas horizontais da caixa expressam os valores de 25, 50 e 75%. A barra de erro inclui os valores entre 5 e 95%; (x) os valores correspondentes a 1 e 99% e o sinal (-) os valores mínimo e máximo do conjunto de dados. A média aritmética corresponde ao \bar{x} dentro da caixa.

Figura 8. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT2)

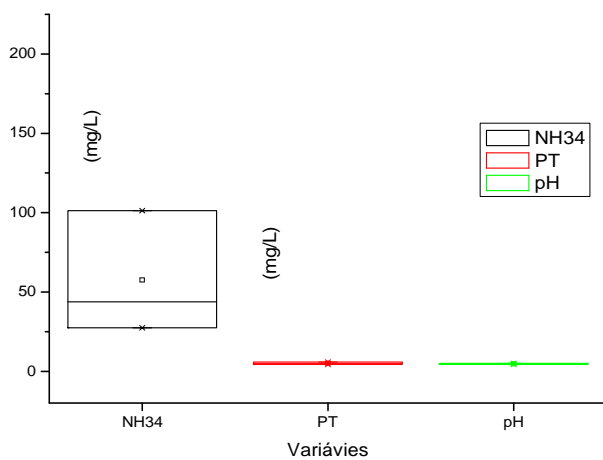


Figura 9. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT4)

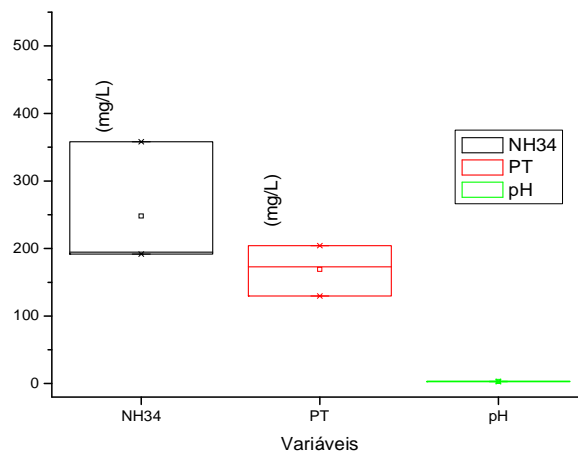
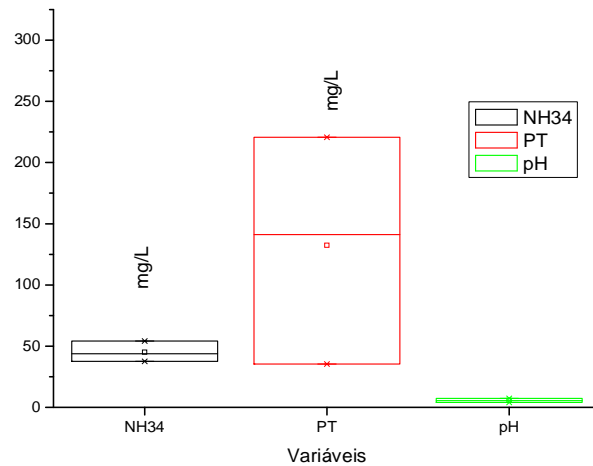


Figura 10. Concentrações dos parâmetros-batelada (BT5)

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que os parâmetros amônia total, fósforo total são influenciados pela variação tanto da razão molar álcool/óleo como do percentual do catalisador;

A 3ª água de lavagem de todas as bateladas, conforme esperado, apresentou as menores concentrações dos parâmetros analisados;

A maioria dos resultados obtidos para amônia total e fósforo total e, os valores de pH, apresentaram-se em não conformidade com a Legislação Brasileira, a Resolução nº 430/11 CONAMA, significando que o efluente não pode ser lançado em corpos de água sem serem tratados, pois sérios impactos ambientais poderão ocorrer..

Referências bibliográficas

- APHA. AWWA, WPCF, (2005) Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. 21th edition, Washington, USA.
- Brandão, K., S. R.; Nascimento, U. M.; Moura, K. R. M.; Conceição, M. M.; Souza, A. G.; Silva, F. C. (2007). Otimização do processo de biodiesel metílico e etílico de soja. Revista Biodiesel. Nº 19. 26-28.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
- Cordeiro, C. S. (2003) Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo-diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba.
- Holanda, A. (2006) Biodiesel e inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados. (Série Cadernos de Altos Estudos, n.1).
- Knothe, G. et al. (2006) Manual de biodiesel. São Paulo: Blucher.
- Leung, D. Y. C.; Guo, Y. (2006) Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Processing Technology, v. 87, p. 883-890.
- Moretto, E.; Fett, R. (1989) Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. 2. ed. Florianópolis: UFSC.