

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação da composição química do biodiesel obtido a partir de Escuma.

AUTORES:

Tatyana Nascimento Almeida; Danielle Lima dos Santos, Valéria Lima Oliveira, Luciano Basto Oliveira, Luiz Roberto Martins Pedroso, Alberto Wisniewski Jr

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe – UFS

ECO100 – Desenvolvimento Sustentado Ltda.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Determinação da composição química de biodiesel obtido a partir de escuma.

Abstract

After the introduction of biodiesel like a renewable source in the Brazilian fuel chain made the searching for alternative feedstock an important field of research. The main focus is the quality of biodiesel from alternative feedstocks to meet the regulatory specifications. In this unconventional feedstock class we can find the material collected in effluent treatment plant as a scum. Scum is a less dense floating solid mass usually formed by a mixture of fat, lipids, proteins, packing materials etc.

In this work the chemical composition of biodiesel produced from scum obtained in the plant of municipal sewage treatment of Rio de Janeiro (CEDAE) was investigated.

Introdução

O PROBIODIESEL, programa brasileiro de substituição do diesel de origem fóssil, por BIODIESEL, biocombustível obtido pelo processo de transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal, bem como por esterificação de ácidos graxos presentes em óleos e graxas residuais, instituído pela Portaria MCT nº 702, de 30 de outubro de 2002, colocou o Brasil novamente no cenário mundial de biocombustíveis (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Este programa foi reforçado, ao final de 2004 e início de 2005 pelo governo brasileiro, através da instauração do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o qual, além de reforçar a inclusão de uma matriz energética renovável e garantir um biocombustível economicamente viável, traz a tônica da inclusão social e o desenvolvimento regional (GARCEZ e VIANNA, 2009; VACARRO et al., 2010).

Através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o PNPB, instituiu a imediata mistura de Biodiesel ao diesel de petróleo em qualquer proporção até 2 %, devendo este passar a ser obrigatório a partir de 2008. Esta mistura foi denominada “B2”. Entre 2008 e 2013, poderiam ser usadas misturas entre 2 % e 5 %, quando este último passaria a ser obrigatório e chamado de “B5”, o que foi antecipado para o início de 2010. Este cenário inicial em 2008, prevendo um consumo de aproximadamente 800 milhões de litros de Biodiesel, superará os 2 bilhões de litros em 2010, despertando a cadeia produtiva deste biocombustível (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Baseado nesta demanda, diversas fontes vêm sendo estudadas como fornecedoras da matéria-prima para a produção do Biodiesel. A sua crescente produção, e a busca por matérias-primas alternativas, vêm esbarrando na diferença de composição dos óleos, o que leva a estudos de adaptação e melhoramento dos processos industriais de produção e de caracterização da matéria prima e do Biodiesel, para que o produto torne-se economicamente viável e atenda as exigências de qualidade regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, através da Resolução ANP nº 07/2008 (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

Os óleos e gorduras residuais (OGR's) são, na maioria, dispostos em aterros sanitários, aumentando o volume desses resíduos nestes locais e, ao decomporem, emitindo gases responsáveis pelo efeito estufa e contribuindo para a percolação de chorume. Neste sentido, é que vem sendo desenvolvido o processo para a obtenção de Biodiesel, a partir de resíduos gordurosos, dentre os quais se podem destacar: os óleos residuais de fritura; os óleos e gorduras flotadas nas estações de tratamento de efluentes industriais como é o caso das agroindústria de processamento de aves, suínos, bovinos e pescados; os óleos e gorduras coletados nas caixas de gordura residenciais e comerciais; e os óleos e gorduras extraídos da escuma de esgoto das estações de tratamento de esgoto sanitário

(BIODIESELBR, 2008; BARROS et al., 2008; WISNIEWSKI et al., 2010; WIGGERS et al., 2009 (a); WIGGERS et al., 2009 (b); BRASILECONÔMICO, 2010). Tais processos além de produzir biocombustível, atuam diretamente na redução do passivo ambiental, já que a decomposição de matéria orgânica constituinte dos resíduos gordurosos contribui entre 5 a 20 % nas taxas de emissão de metano liberado para a atmosfera (OLIVEIRA, 2008).

Metodologia

O Biodiesel além da origem renovável e de integrar o ciclo do carbono, apresenta outras vantagens em relação ao diesel de petróleo, como biodegradabilidade, portabilidade, baixos teores de enxofre e compostos aromáticos, alta característica de combustão, e aplicação direta em motores do ciclo diesel entre outras. Mas o maior foco em relação ao Biodiesel, esta na alta qualidade que o biocombustível precisa para atender as especificações regulatórias.

O produto caracterizado neste trabalho foi obtido pela transesterificação metílica com catálise básica de espuma de esgoto obtida na ETE Alegria da Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro – CEDAE. O processo de produção do biodiesel foi realizado na pela empresa ECO100 Desenvolvimento Sustentado Ltda., também sediada no RJ.

O produto final foi solubilizado em n-heptano (1:10) e 1 µL da solução resultante foi submetida a análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas em equipamento Schimadzu modelo GC-17A/QP5050A. O cromatógrafo estava equipado com uma coluna DB-5MS (30 m x 0,25 mm, filme de 0,25 µm), usando Hélio 99,999% como gás de arraste com fluxo de 1,2 mL min⁻¹. As condições analíticas foram: temperatura do injetor 250°C, operando em modo split (1:50); programação do forno com temperatura inicial de 80 °C (3 min), 5 °C min⁻¹ @ 250 °C.

A identificação dos ésteres presentes no biodiesel foi realizada através de comparação do espectro de massas com a espectroteca NIST05 e pelos índices de retenção em relação a uma série homologa de n-alcanos com os descritos em literatura.

A análise do teor de ésteres, conforme a EN14103, foi realizada na Universidade Regional de Blumenau – FURB.

A presença de compostos polares no biodiesel foi avaliada pela aplicação do método da derivatização com o reagente MSTFA (N-methy-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide). São utilizados 5 mg da amostra, que são adicionados a um frasco junto com 100 µL de piridina e 100 µL do MSTFA. O frasco é fechado e submetido ao aquecimento durante 20 minutos a 60°C. Em seguida o conteúdo do frasco é analisado por CG-EM.

Resultados e Discussão

A análise do biodiesel de espuma revelou a presença de ésteres na faixa de doze a dezoito carbonos, como mostra o cromatograma de íons totais (Figura 1). Estes foram identificados pela similaridade do seu espectro de massa, que estão listados na tabela 1. A nomenclatura simplificada, C_x:y, onde x indica o número de carbonos na cadeia lateral, e y o número de insaturações. Na figura 2, é possível visualizar o espectro de massas do C_{16:0}, onde é possível observar a compatibilidade do espectro obtido da amostra com um espectro de referência. Desta maneira foi possível identificar os ésteres presentes no biodiesel de espuma.

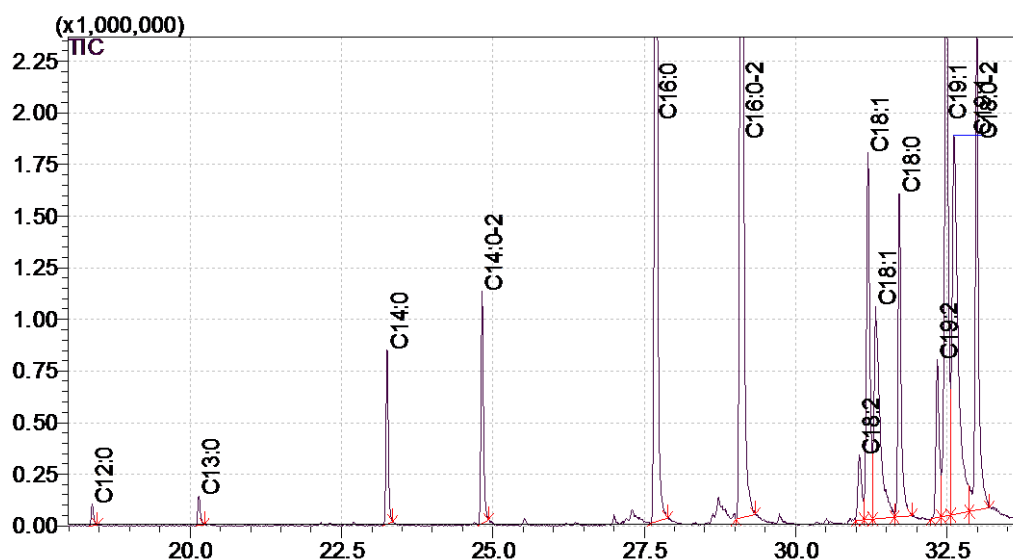


Figura 1: Cromatograma do biodiesel de espuma.

Tabela 1: Ésteres metílicos presentes no biodiesel de espuma.

BIODIESEL DE ESCUMA			
Tempo de Retenção	% Relativo	COMPOSTO	IR
18.382	0.25	C12:0	1522.61
20.144	0.35	C13:0	1592.61
23.253	1.93	C14:0	1723.00
24.822	2.63	C14:0-C2	1791.88
27.703	18.54	C16:0	1925.16
29.122	26.47	C16:0-C2	1993.67
31.051	1.20	C18:2	2090.49
31.196	5.90	C18:1	2097.79
31.325	5.73	C18:1	2104.48
31.712	4.46	C18:0	2124.86
32.342	2.47	C19:2	2158.03
32.487	11.61	C19:1	2165.67
32.618	10.78	C19:1	2172.56
32.992	7.68	C18:0-C2	2192.26

O biodiesel também foi submetido a determinação do teor de ésteres conforme a EN 14103, norma citada pela ANP para este parâmetro. A amostra apresentou teor médio de 75% de ésteres, valor inferior ao regulamentado de 96,5% mínimo. Em função das características da técnica analítica empregada, levantou-se a possibilidade dos 25% restantes da composição serem de compostos polares. Para verificar a amostra foi submetida a derivatização com MSTFA, visando a conversão em compostos apolares, tornando-os passíveis de análise por cromatografia a gás. Os resultados obtidos não demonstraram a presença significativa de nenhuma outra estrutura diferente a composição inicial.

Conclusões

De acordo com a regulamentação nacional vigente a qual caracteriza biodiesel como sendo alquil ésteres derivados de gorduras vegetais ou animais, os resultados obtidos demonstram que é possível obter biodiesel a partir de espuma de esgoto. Este biodiesel apresenta majoritariamente ésteres contendo de 12 a 18 carbonos na cadeia do ácido graxo. Testes estão sendo realizados para a identificação dos 25% da composição que não se enquadram como ésteres. A proposta da utilização de resíduos do tratamento de esgoto mostra-se uma fonte de matéria-prima promissora em função da disponibilidade, custos e da mitigação ambiental.

Referências Bibliográficas

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; COUPARD, V.; CHARON, N.; THIÉBAUT, D.; ESPINAT, D.; HENNION, M-C.. Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel, *Journal of Chromatography A*, 1186, 236-244, 2008.

ALVES, I.R.F.S. (2008.). Análise Experimental do Potencial de Geração de Biogás em Resíduos Sólidos Urbanos. Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 118 p.

ANP (2009a). Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos) Available at: <http://www.anp.gov.br/?dw=8740>. Downloaded on November 23th, 2009.

ARRUDA, L.F., BORGHESI, R., OETTERER, M.. Use fish waste as silage – A review. *Brazilian Archives of Biology and Technol.*, 50(5), 879-886, 2007.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A.. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, in press, 2010.

BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, M.J.N.. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel, *Analytica Chimica Acta*, 607, 153-159, 2008.

BARROS, A.A.C.; WUST, E.; MEIER, H.F.. Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a partir de Resíduos Gordurosos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, p. 134-141, 2008.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D.L.. Parâmetros da qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal. Conferência APICO 2004. Santos-SP.

BELLAVER, C.. Qualidade e aspectos técnicos-econômicos do setor de farinhas e gorduras de origem animal. In: VII workshop do Sincobesp. SP-SP, 2008.

BIODIESELBR, 2008. Brasil registra patente de biodiesel de esgoto, <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/brasil-registra-patente-biodiesel-esgoto-01-12-08.htm>, acessado em 05/05/2010.