GLICERINA: DE UM INCONVENIENTE SUBPRODUTO DO BIODIESEL A UMA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO AGENTE FLOCULANTE NO TRATAMENTO DE ÁGUA

GLYCERINE: FROM A INCONVINIENT BIODIESEL BY-PRODUCT TO A POSSIBLE APPLICATION AS A FLOCCULANT IN WATER TREATMENT

GAUTO, Marcelo Antunes¹; ROSA, Gilber Ricardo²

¹Colégio Dom Feliciano, Curso Técnico em Química, Avenida José Loureiro da Silva, 655, cep 94010-001, Gravataí-RS, Brasil

* e-mail: gauto.marcelo@gmail.com

²UFCSPA, Departamento de Ciências Básicas da Saúde, R. Sarmento Leite, 245, cep 90050-170 - Porto Alegre - RS, Brasil

* e-mail: gilberr@ufcspa.edu.br

Received 25 June 2009; received in revised form 23 November 2009; accepted 15 December 2009

RESUMO

A glicerina é um subproduto obtido durante a fabricação de biodiesel, através da reação de transesterificação de óleos vegetais. A previsão do excedente de glicerina nos próximos anos, em virtude do aumento da produção do biodiesel no Brasil, tem gerado a discussão de novas aplicações para este subproduto. Este artigo apresenta um estudo teórico sobre a possível síntese de um novo agente floculante, a partir de glicerina semi-refinada e ácido p-nitrobenzóico na produção de um sal quaternário de amônio, a ser utilizado no tratamento de água. São apresentadas e discutidas as reações que ocorreriam em tese durante a síntese do floculante e os testes necessários para validação do produto.

Palavras-chave: *glicerina, biodiesel, floculante*

ABSTRACT

Glycerin is a by-product obtained during the biodiesel manufacture, through the transesterification reaction of vegetal oils. The prevision of excedent glycerine in the next few years, due to the increasing of the biodiesel production in Brazil, has been generating a discussion about new applications to this by-product. This article presents a theoretical study about the possible synthesis of a new flocculant agent, from semi-refined glycerine and p-nitrobenzoic acid to produce a quaternary ammonium salt, to be used in water treatment. The reactions which would occur during the synthesis of the flocculant agent and the necessary tests to the product validation are presented.

Key-words: *glycerine; biodiesel, flocculant agent*

Introdução

Com a necessidade urgente de novas matrizes energéticas sustentáveis e de baixo impacto ambiental, a sociedade necessitou desenvolver novas tecnologias a fim de utilizar melhor a produção agrícola na conversão de combustíveis (biocombustíveis). Dentre eles, o biodiesel, apresenta-se como uma boa alternativa para a redução do emprego do petróleo como fonte energética. A principal rota de obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleo vegetal com álcool (metanol ou etanol) resultando numa mistura de ésteres formadores do biodiesel **3**, **4** e **5** juntamente com glicerina **6** como subproduto (Figura 1) (SANTOS et al., 2003).

Os ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos são usados como biocombustível e, para cada 100 m³ de óleo vegetal processado por esta rota, são obtidos aproximadamente 10 m³ de glicerina, também chamado glicerol (Methanol Institute and International Fuel Quality Center, 2006).

No Brasil, a implantação da lei federal 11.097/05 em 2008, que regulamenta a utilização do biodiesel, tornou obrigatória o acréscimo de 2% de biodiesel, no diesel comum (mistura chamada B2), aumentada para B3 em julho de 2009. De 2013 em diante, esta proporção aumentará para 5% (BRASIL, 2005). Com isto, haverá um aumento na produção de biodiesel e conseqüentemente um aumento na oferta nacional de glicerina. A mistura de 2% de biodiesel (B2) ao diesel resulta na oferta nacional de 1 bilhão de litros/ano de biocombustível, acarretando na produção potencial de 126.000 toneladas de glicerina bruta (densidade da glicerina 1.261kg/m³) por ano que deve ser considerada como excedente de produção, visto que o consumo nacional atinge aproximadamente 15.000 ton/ano (ABIQUIM, 2004). De mesma forma, o crescimento da produção do biodiesel na Europa resultará num aumento da oferta global de glicerina bruta. Tanto o aumento global na oferta internacional e o nacional causarão a redução de seu preço no mercado internacional, além de prejudicar a cadeia nacional de produção de glicerina animal.

Assim, para que o Programa Brasileiro de Tecnologia e uso do biodiesel tenha pleno sucesso é imperativo que se encontre soluções economicamente viáveis para a glicerina produzida, criando assim a cadeia da glicerina vegetal. Estes estudos de possíveis rotas para

uso da glicerina têm recebido o nome de gliceroquímica. No presente trabalho será apresentado um estudo teórico sobre a obtenção de um agente floculante, de aplicação no tratamento de água, derivado de glicerina.

Produção do agente floculante

A glicerina bruta resultante do biodiesel passa por um processo de purificação com ácido fosfórico para remoção de impurezas, tais como catalisador (geralmente derivados do sódio ou potássio), álcool, sabão, entre outras (GERVAJIO, 2005). Entretanto, parte do ácido utilizado é consumido por resíduos do catalisador, havendo formação de sais de potássio ou sódio que elevam o consumo de ácido (DE BONI, 2008). Assim, devido às impurezas já citadas anteriormente, é conveniente utilizar a glicerina semi-refinada para a obtenção do floculante. A glicerina semi-refinada deve ser submetida à uma secagem prévia para facilitar a etapa de esterificação e aumentar o seu rendimento. Para tal pode-se utilizar a pervaporação (MATTOS e QUEIROZ, 1998). Com a glicerina semi-refinada, acidificada e seca, proceder-se a reação de esterificação desta com ácido *p*-nitrobenzóico **7**. A reação de esterificação deverá ser conduzida a temperaturas acima de 100°C, já que nenhum dos reagentes sofre decomposição ou ebulição nesta temperatura, mas seria possível vaporizar a água produzida deslocando o equilíbrio para formação de produtos. Além disso, manteria os produtos formados no estado líquido, evitando sua precipitação nesta etapa de reação (Figura 2).

Conduzindo a reação a baixas conversões, espera-se que os produtos **10** (SMITH, 1955), **11** (CROSSLEY, 1959) e **12** (VERKADE, 1963) não sejam produzidos ou estejam presentes em concentrações baixíssimas. Para a formação dos diésteres **11** e **12** – objetivo maior do estudo - e do triéster **10** será necessário um maior tempo reacional que será otimizado em função do rendimento em **11** e **12**. A produção de **10** não deve ser elevada dado o estereo-impedimento gerado pela entrada do terceiro grupo aromático.

Os produtos **11** (CAS number 38875-81-9) e **12** (CAS number 109845-62-7) são separados da água por extração com acetato de etila e, posteriormente, submetidos a uma etapa de redução do(s) grupo(s) nitro a amina. A redução de grupo nitro aromático é amplamente

estudada, sendo que muitos reagentes são capazes de fazê-la (ALLINGER, 1976). Dentre estes estão hidrogênio em presença de catalisador (Ni, Pt, Pd); ferro, estanho ou zinco com ácido mineral; cloreto estanoso e cloreto de hidrogênio, entre outros. A redução catalítica e a redução por cloreto estanoso são as mais comuns em laboratório, sendo que a primeira é muito eficiente quando se utiliza reator de vidro do tipo Fischer-Tropsch juntamente com alimentação constante de gás hidrogênio (WANG et al, 2009).

Assim, supondo que apenas os produtos **11** e **12** estejam presentes nesta etapa, a redução do grupo nitro levaria a obtenção dos produtos amino aromáticos **13** e **14** (Figura 3).

O produto principal da etapa de redução será o composto **13** (menor estereoisômero). Se a reação não for completa, podem-se ter produtos parcialmente reduzidos (Figura 4).

Como etapa final, proceder-se a acidificação parcial dos produtos obtidos na redução (Figura 3) com ácido fosfórico de modo a protonar um grupo amino de **13** com intuito de obter um sal de amônio quaternário (Figura 5).

A estrutura apresentada para o sal de amônio quaternário (Figura 5) não é a única possível, pelo que já foi discutido muitas outras estruturas podem estar presentes como produtos das reações de transesterificação, levando a formação de uma mistura complexa destes como produto final. Além disso, pode ocorrer protonação total dos grupos aminos presentes no produto final.

Testes do produto sintetizado

A fim de verificar se o produto proposto será efetivo para realizar floculação como floculante primário ou com associações a outros floculantes (como sulfato de alumínio, por exemplo), faz-se necessário a execução do chamado "Teste de Jarros." Este teste é efetuado colocando-se 1L de amostra (água de rio, lago, riacho...) em uma bateria de 6 jarros com dosagens crescentes do agente floculante sintetizado (1, 2, 3, 4, 5 e 6mL, respectivamente) que estará na forma de uma solução aquosa a 10% (m/V) previamente preparada (COHEN e HANNAH, 1975).

Caso não ocorra formação de flocos nesta primeira bateria, realiza-se uma nova com dosagens maiores do floculante (de 7 a 12mL, por exemplo) e assim sucessivamente até que se

perceba a formação de flocos. Se após dosagens muito altas do floculante ainda não houver formação de flocos, pode ser sinal de que o produto sintetizado não é eficaz como coagulante primário ou requer ajuste das condições de teste, como, por exemplo, realizar o aumento da alcalinidade do meio antes do teste.

A eficiência do agente floculante depende ainda da realização de testes mais avançados na água floculada, que depois de filtrada deve ser submetida aos ensaios de determinação de sólidos sedimentáveis, teor de sólidos suspensos, turbidez, DQO (demanda química de oxigênio) e surfactantes (SILVA, 1999). Esses testes são aplicados também na água bruta a fim de que se possa fazer uma comparação. Inclui-se também no processo de certificação do produto uma análise de toxicidade aguda, sugerindo a utilização de populações do microcrustáceo *Daphnia similis* e do peixe *Pimephales promelas* de acordo com indicação encontrada na literatura (CRUZ, 2004).

Conclusões

A busca por novas aplicações para a glicerina tornou-se um assunto amplamente difundido, ainda que pouco esclarecido, no meio acadêmico e social desde que o Governo Brasileiro tornou obrigatória a adição de 2% de Biodiesel ao diesel convencional, o que levará a um grande excedente de produção de glicerina, principal subproduto da fabricação do biocombustível. Assim, o presente artigo propôs a rota sintética para produção de um floculante (ou co-floculante) derivado de glicerina semi-refinada. Esses agentes floculantes têm grande aplicação e elevado consumo, o que levaria a uma excelente rota alternativa de aplicação da glicerina derivada de biocombustíveis, além das já existentes. Ainda assim, seria necessário um estudo completo de viabilidade técnica do produto referente aos custos de síntese, instalação necessária (reatores, agitadores, torres de extração, etc), periculosidade, biodegradabilidade, entre outros fatores que não foram abrangidos nesta discussão.

Por fim, o desafio na busca por novos produtos derivados ou a base de glicerina devem ser grandes na próxima década e trabalhos como este serão de extrema importância neste cenário pós-biodiesel. Novos estudos estão em andamento e muito ainda deve ser trilhado até que se encontre novos consumidores para este hidrato de carbono, chamado glicerina.

Referências Bibliográficas

1. ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira 2004**, pág. 208.
2. ALLINGER, Norman L. et al. **Química orgânica**. 2ª edição. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1976, pág 523.
3. BRASIL, **Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União, Brasília, 2005. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm. Acessado em Agosto de 2009
4. COHEN, J.M., HANNAH, S.A., **Coagulación y Floculación, em: Control de Calidad y Tratamiento del Agua**, preparado por: AWWA, McGRAW-HILL, Madrid, 1975.
5. CROSSLEY, A. J. *Chem. Soc.* 1959, 760.
6. CRUZ, João Guilherme Heiz; **Alternativas para aplicação de coagulante vegetal a base de tanino no tratamento de efluente de uma lavanderia**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
7. DE BONI, Luis A. B.; **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. Canoas, 2008, 117f.
8. GERVAJIO, Gregorio C. **Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil**. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6ª ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005, pág.32-36.
9. MATTOS, Ivanildo Luiz de; QUEIROZ, Roldão R. U.; **Pervaporação: uma técnica de separação contínua não cromatográfica**. Química Nova, 21(2) Pág. 202-205, 1998.
10. Methanol Institute and International Fuel Quality Center; **A biodiesel Primer: Market & Policy Developments, Quality, Standards & Handings**, USA, 2006.
11. SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 213
12. SciFinder Scholar (CAS Chemical Abstracts Service) **CAS Number 38875-81-9**. Disponível em <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>. Acessado em Setembro de 2009.
13. SciFinder Scholar (CAS Chemical Abstracts Service) **CAS Number 109845-62-7**. Disponível em <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp>. Acessado em Setembro de 2009.
14. SILVA, Telma Salesa Santana da. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999. 88 p.
15. SMITH, F. **J. Am. Chem. Soc.** 1995, 77, 3091.
16. VERKAE, P. E.; **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, 1963, 82(7), 688.
17. WANG, H. ; YANG, Y. ; WU, B. S. ; XU, J. ; DING, M. Y. ; WANG, H.L. ; FAN, W. H.; XIANG, H. W. ; LI, Y. W. **J. Mol. Cat A**, 2009, 308, 96.

biodiesel

Figura 1: Transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel.

Figura 2: Principais produtos da esterificação do glicerol com ácido *p*-nitrobenzóico

Figura 3: Redução do grupo nitro a amino.

Figura 4: Possíveis produtos a serem obtidos pela redução parcial dos grupos nitro.

Figura 5: Obtenção do sal de amônio quaternário partindo de **13**.