

REVISTA AIDIS

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

DETERMINAÇÃO DE METANOL EM ÁGUAS DE LAVAGEM PROVENIENTES DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE TILÁPIA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

* Erika de Almeida Sampaio Braga¹
Marisete Dantas de Aquino¹
Carlos Márcio Soares Rocha¹
Fernando Pedro Dias¹
Marcelo Monteiro Parente Valente²
Jackson de Queiroz Malveira³

DETERMINATION OF METHANOL IN WASHING WATERS
PROCEEDING FROM THE PURIFICATION OF TILAPIA OIL
BIODIESEL THROUGH
GAS CHROMATOGRAPHY

Recibido el 20 de marzo de 2012; Aceptado el 7 de septiembre de 2012

Abstract

Derived from renewable energy and considered an environmentally friendly biodiesel is an alternative to replace petroleum fuels. The raw materials used to produce biodiesel may be of vegetable or animal origin. The oil extracted from the fish viscera, appears as an interesting resource to be used in the production of biodiesel in the state of Ceará, the Castanhão dam, has one of the largest farms of tilapia. As a disadvantage the disposal of the fish viscera in soils and waters, causes serious environmental problems. Aiming to minimize the aforementioned problem, the Center for Industrial Technology Foundation of Ceará (NUTEC) conducted a survey aiming the utilization of such organs to produce biodiesel, has shown to be practicable. However, during the purification step of biodiesel, washing waters are generated and, when the alcohol used in the transesterification reaction is methanol, the launch these washing waters, makes the environmental impacts more aggravated. Because methanol is a toxic compound, the research aimed to determine its content by gas chromatography, according to European Standard EN-14110/2001. Based on the results obtained, it was concluded that the washing waters cannot be discarded, second (CONAMA 430/11).

Keywords: Biodiesel, water washing, methanol.

¹ Universidade Federal do Ceará

² Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará

³ Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

* *Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará. Bloco 713 Avenida Humberto Monte S/N Campus do Pici, Fortaleza-CE, CEP 60451-970, Brasil. Email: andreierika@yahoo.com.br

Resumo

Derivado de energia renovável e considerado ecologicamente correto o biodiesel surge como uma alternativa para substituir os combustíveis derivados do petróleo. As matérias-primas utilizadas para produzir o biodiesel podem ser de origem vegetal ou animal. O óleo extraído das vísceras de peixe, aparece como interessante fonte de pesquisa na produção do biodiesel, no estado do Ceará, o açude Castanhão, possui um dos maiores criatórios de tilápia. Como desvantagem o descarte destas vísceras em solos e águas, ocasiona sérios problemas ambientais. Com o intuito de minimizar o citado problema, a Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) iniciou uma pesquisa de aproveitamento destas vísceras para a produção de biodiesel que mostrou ter viabilidade. No entanto, na etapa de purificação do biodiesel, são geradas as águas de lavagem e, quando o álcool usado na reação de transesterificação é o metanol, o lançamento destas águas de lavagem, torna os impactos ambientais mais agravados. Por ser o metanol um composto tóxico, a pesquisa teve o objetivo de determinar o teor de metanol nas águas de lavagem por cromatografia gasosa de acordo com a European Standard EN-14110/2001. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que as águas de lavagem não podem ser descartadas, segundo (CONAMA 430/11).

Palavras-chave: Biodiesel; Águas de lavagem; metanol.

Introdução

Segundo Tashtoush *et al.*, (2004) os combustíveis fósseis, usados atualmente em larga escala como fonte de energia, são recursos finitos e extremamente poluidores. Diante da necessária busca por fontes de energia limpas e renováveis, o estudo de biocombustíveis tem-se apresentado como uma alternativa viável para a solução destes problemas.

Neste panorama surge o biodiesel como uma alternativa de grande potencial, visto ser obtido de fontes renováveis da biomassa, sendo considerado um combustível ecologicamente correto, pois reduz de maneira significativa a emissão de poluentes (COSTA, 2006).

O biodiesel é um combustível derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, substâncias que pertencem à classe química dos lipídeos e são compostos principalmente por moléculas denominadas triglicerídeos, que por sua vez, são ésteres de ácidos graxos ligados a um glicerol (composto formado por uma cadeia de três carbonos, cada um ligado a um grupo alcoólico). Entre as gorduras animais, destacam-se os óleos de peixes (ARRUDA, 2004).

A tilápia (*Oreochromis niloticus*) é um peixe de água doce que não é natural do Brasil, mas é hoje a espécie de peixe mais cultivada no Brasil e, no açude Castanhão (Ceará) a capacidade de produção de tilápia gira em torno de 166.667 toneladas/ano. (NUTEC, 2008).

Pesquisas realizadas pela Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) com os resíduos de tilápia mostraram um bom resultado na produção de biodiesel, o óleo é extraído das vísceras do peixe, uma parte que seria descartada. Dias (2009) obteve rendimentos de $50,3 \pm 3,3\%$ de óleo em relação a massa das vísceras, mostrando assim, a grande quantidade de

lipídeos presente nas vísceras de tilápia, colocando as vísceras de tilápia como uma excelente matéria- prima para a produção de biodiesel.

O aproveitamento do óleo extraído das vísceras de tilápia, para produção de biodiesel, é altamente justificável, pois trará vantagens econômicas para a comunidade de piscicultores do açude Castanhão, além de sanar o problema da eliminação de resíduos, material poluente e de difícil descarte.

O processamento químico se dá pela reação de triglicerídios com três moléculas de álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar mono-ésteres alquílicos e glicerina como co-produto (MEHER *et al.*, 2006). Esta reação, denominada transesterificação ou alcoólise requer o uso de um catalisador, que pode ser ácido, básico (NaOH ou KOH) ou enzimático (FANGRUI *et al.*, 1999). Por ser reversível, é conduzida na presença de excesso estequiométrico de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação do éster (BOURNAY *et al.*, 2005; TASHTOUSH *et al.*, 2004; BARNWAL *et al.*, 2005). O álcool utilizado em excesso com relação às necessidades estequiométricas da reação, constitui sobra que está presente nas fases resultantes da reação.

Depois da separação das fases, biodiesel e glicerina, a purificação do biodiesel é realizada pela adição de água ao biodiesel produzido e separação por decantação. A lavagem ocorre em três estágios e tem como objetivo extrair as impurezas.

As águas de lavagem ou agente de purificação são as águas de arraste resultantes da adição da água usada para lavar/purificar o biodiesel. Portanto é um efluente com alta carga poluidora orgânica, pois a água extrai, em função da sua maior afinidade, tudo o que não reagiu. As águas de lavagem são compostas por uma mistura de sabão, glicerina, ácidos graxos (tri-, di- e monoglicerídeos), traços de álcool, traços do catalisador, cátions metálicos, sais orgânicos e outros produtos hidrossolúveis que por ventura estejam presentes (De Boni *et al.*, 2007)..

O problema ambiental torna-se mais agravado quando o álcool utilizado é o metanol na síntese do biodiesel, que acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem, pois a água de lavagem, torna-se rica em metanol. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação (GRANJEIRO, 2009). De acordo com De Boni *et al.* (2007), em geral, as águas resultantes do processo de biodiesel, apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo receptor.

O álcool é o principal insumo para produção de biodiesel, sendo o metanol o álcool mais utilizado. Em volume o mesmo representa cerca de 10-15% de insumos consumidos durante a reação. É miscível em água e muito tóxico, a ingestão de pequena quantidade pode ser fatal.

No Brasil, a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA estabelece os padrões de lançamento de efluentes de qualidade de corpos receptores objetivando a preservação dos corpos d'água. Apesar do metanol ser um composto orgânico de alta toxicidade esta Resolução não faz referência a ele, mas cita no Artigo 18: "O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão competente."

O método para determinação do teor de álcool em amostras contendo derivados de óleos e gorduras, ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos é a cromatografia gasosa (CG), uma técnica que possibilita a caracterização e análise quantitativa de compostos, segundo a norma (European Standard EN-14110/2001 - VARIAN).

Diante do exposto, a pesquisa teve como objetivo determinar o teor de metanol nas águas de lavagem, provenientes da etapa de purificação, a lavagem aquosa, do biodiesel produzido com o óleo extraído das vísceras de tilápia, com o intuito de avaliá-las quanto à qualidade para descarte em corpos receptores.

Materiais e métodos

As águas de lavagem foram provenientes da lavagem com água do biodiesel produzido, por meio de 12 reações de transesterificação, no laboratório de referências em biocombustíveis (LAR BIO-NUTEC).

O biodiesel foi produzindo, usando-se a razão molar de 6:1 (metanol/óleo) e índice de acidez (IA = 0,8 mg KOH/g), que corresponde as quantidades de reagentes mostradas na tabela 1. Ao óleo extraído das vísceras de tilápia, sob aquecimento foi adicionado, sob agitação constante, o hidróxido de sódio e o metanol, mantendo-se a mistura reacional em aquecimento à temperatura de 60°C por um tempo de 45 minutos.

Tabela 1. Quantidade dos reagentes usados para a produção do biodiesel

Reagentes	Quantidades	Unidades
Óleo de tilápia	200.0	g
Hidróxido de sódio	1.0105	g
Metanol	40.0	g

Em seguida a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, para que ocorresse a separação das fases éster-metílico/biodiesel (superior e menos densa) e da fase glicerina

(inferior e mais densa). O biodiesel produzido foi submetido a três lavagens consecutivas com água destilada. O procedimento consistiu da adição de 10% da massa de água calculada em relação à massa do biodiesel produzido, em funil de separação, agitando-se vigorosamente por cinco minutos e deixando-se em repouso por duas horas para separação das fases oleosa (superior) e fase aquosa (água de lavagem/inferior).

Foram geradas três águas de lavagem: 1^a, 2^a e 3^a. Todas as 1^a águas de lavagem, foram misturadas e diluídas, O mesmo procedimento foi feito para as 2^a e 3^a. Destas diluições, foram realizadas em triplicata as análises cromatográficas para determinação do teor de metanol.

O teor de metanol foi determinado por cromatografia gasosa (CG), com detector de ionização de chama (FID). O metanol foi identificado por comparação de tempos de retenção das amostras de água de lavagem com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de metanol para análise (P.A). A quantificação foi feita pela conversão das áreas dos picos em concentrações através das curvas de calibrações dos padrões. As análises cromatográficas foram realizadas em um equipamento CP-3800 Gas Chromatograph-VARIAN, 1177. Injetor: Split/Splitless. Detector: FID. Software: Galaxie Software from Varian.

As condições de análises foram as seguintes: Coluna: Select Biodiesel for Methanol, 30 m X 0.32 mm X 3 µm, Varian Part N°: CP-9083. Injetor: 275°C. Detector: 300°C, FID. Coluna: 50°C, isotérmica. Gás de arraste: Hidrogênio, 80 kPa (11.6 psi) e condições Headspace: Temperatura do forno: 80°C, Tempo: 40 minutos, Temperatura da seringa: 60°C, Volume injetado: 250 µL.

Determinação do teor de metanol nas águas de lavagem por CG/FID (European Standard EN-14110/2001 - VARIAN)

Diluiu-se 5 ml da mistura das 1^a, 2^a e 3^a águas de lavagem em 1000 ml de água, e aqueceu-se 80 ml da mistura, correspondente a cada água de lavagem, até 60°C durante 40 minutos com a injeção de gás argônio para eliminação de todo o conteúdo de metanol nas águas de lavagem, procedimento necessário para determinação da concentração de metanol por adição de padrão externo, usando metanol (PA). Preparação da curva de calibração: foram preparadas em triplicata soluções padrões de concentrações de 0,5; 0,1; e 0,01% das águas de lavagem. Solução de calibração de concentração = 0,5%: encheu-se um balão volumétrico de 25 ml com 25 ml de água de lavagem e adicionou-se 142 µl de metanol (P.A). agitando-se o balão. Solução de calibração de concentração = 0,1%: transferiu-se 5 ml da solução de 0,5% para um balão volumétrico de 25 ml e completou-se o volume com água de lavagem. Solução de calibração de concentração = 0,01%: transferiu-se 1 ml da solução de 0,1% para um balão volumétrico de 10 ml e completou-se o volume com água de lavagem.

Para construção das curvas, transferiu-se 2 ml de cada padrão para tubos de vidros (septos), lacrando-os. O branco foi preparado com água de lavagem previamente aquecida (sem presença de metanol).

Para das amostras, transferiu-se 2 ml da mistura de cada água de lavagem para septos que foram lacrados. Os septos contendo os padrões e as amostras foram colocados nos respectivos runs do cromatógrafo para determinação do teor residual de metanol.

Resultados e discussões

Resultados do teor de metanol por cromatografia gasosa

A figura 1 mostra a curva de calibração, a figura 2 mostra o cromatograma e a tabela 2, o resultado médio de metanol obtidos para a mistura das 1ª águas de lavagem.

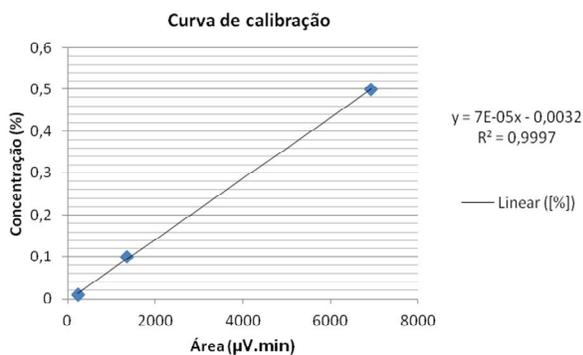


Figura 1. Curva de calibração

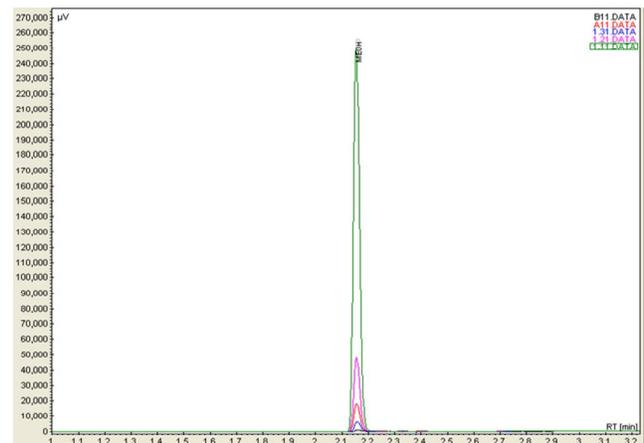


Figura 2. Cromatograma

Tabela 2. Resultado médio de metanol para a mistura das 1ª águas de lavagem

Amostras	1ª Água de Lavagem				Valor médio (%)	Desvio Padrão
	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	Concentração – Branco (%)		
A _{1,1}	534	0,0342		0,0332	0,0330	0,0007
A _{1,2}	518	0,0331	0,0010	0,0321		
A _{1,3}	542	0,0347		0,0337		

A figura 3 mostra a curva de calibração, a figura 4 mostra o cromatograma e a tabela 3, o resultado médio de metanol obtido para a mistura das 2ª águas de lavagem.

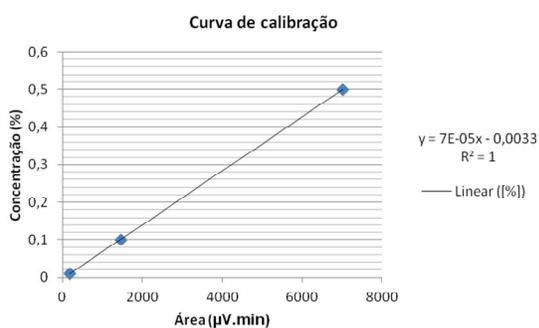


Figura 3. Curva de Calibração

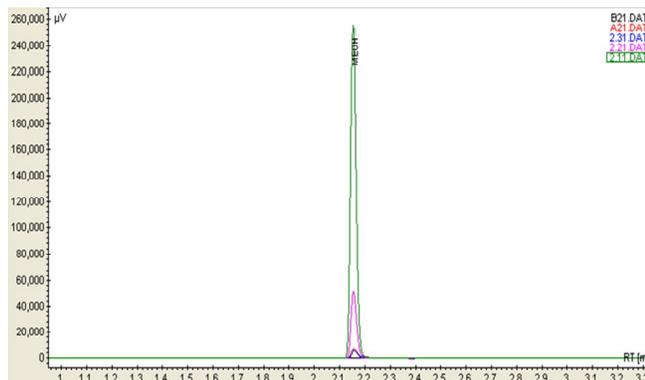


Figura 4. Cromatograma

Tabela 3. Resultado médio para a mistura das 2ª águas de lavagem

2ª Águas de Lavagem						
Amostras	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	Concentração – Branco (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão
A _{2.1}	212,1	0,0116		0,0109		
A _{2.2}	216,3	0,0119	0,0007	0,0112	0,0109	0,0002
A _{2.3}	210,2	0,0115		0,0108		

A figura 5 mostra a curva de calibração, a figura 6 mostra o cromatograma e a tabela 4, o resultado médio de metanol obtido para a mistura das 3ª águas de lavagem.

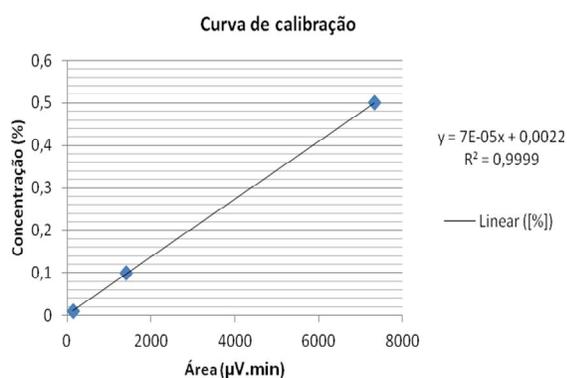


Figura 5. Curva de calibração

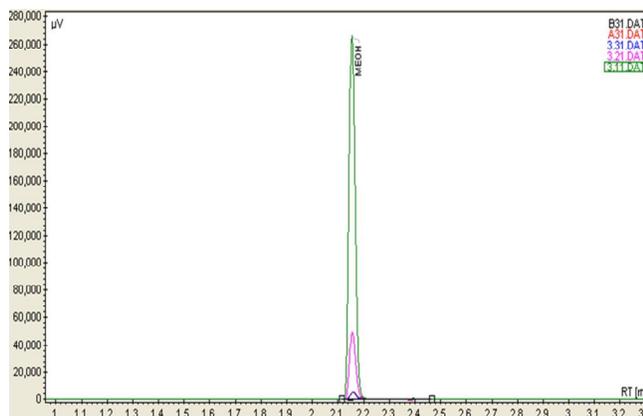


Figura 6. Cromatograma

Tabela 4. Resultado médio para a mistura das 3ª águas de lavagem

Amostras	3ª Águas de Lavagem					
	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	Concentração – Branco (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão
A _{3,1}	200,4	0,0108		0,0097		
A _{3,2}	198,7	0,0107	0,0011	0,0096	0,0096	0,0001
A _{3,3}	197,2	0,0106		0,0095		

A tabela 5 mostra os resultados médios obtidos multiplicados pelo fator de diluição do teor de metanol nas misturas das 1ª, 2ª e 3ª águas de lavagem e o tratamento estatístico. Na figura 7, pode-se comparar o teor de metanol entre a mistura das 1ª águas de lavagem (azul), 2ª águas de lavagem (vermelha) e 3ª águas de lavagem (verde). Na figura 8, a caixa estatística, tipo boxplot, mostra a variação que ocorreu entre os valores individuais e o valor médio (ponto no centro da caixa) das misturas das 1ª, 2ª e 3ª águas de lavagem. Esta variação pode ser justificada pela dieta dos peixes, que modifica a composição em ácidos graxos (BAHURMIZ, 2007) e fatores intrínsecos ao próprio processo de produção do biodiesel.

Tabela 5. Resultado médio do teor de metanol para a mistura das 1ª, 2ª e 3ª águas de lavagem

Lavagens	Resultados médios (%CH ₃ OH)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1ª	6,59	0,160	0,024
2ª	2,19	0,042	0,019
3ª	1,92	0,020	0,010

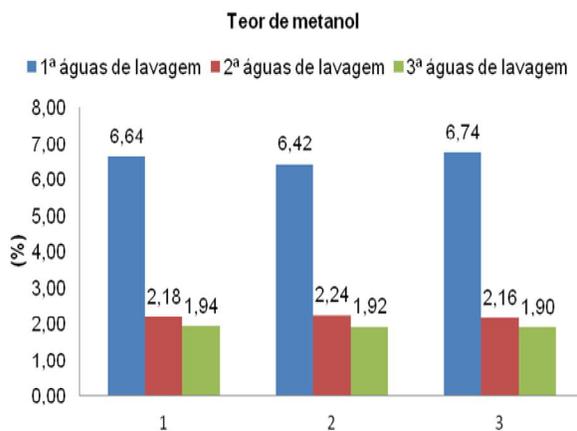


Figura 7. Teor de metanol nas 3 águas de lavagem

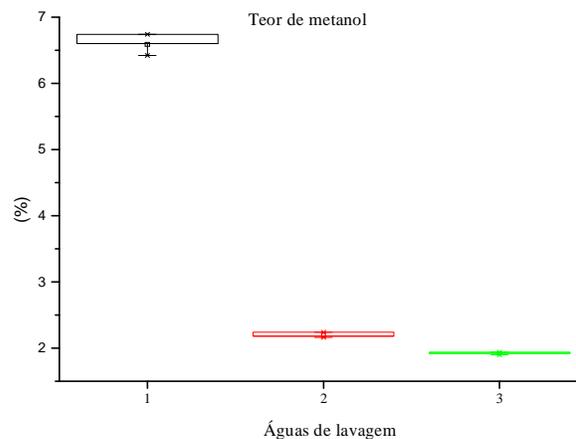


Figura 8. Boxplot

A presença de metanol nas águas de lavagem pode ser justificada pela quantidade usada em excesso, e por causa da formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de metanol e as moléculas da água. Segundo Knothe *et al.* (2006) após a separação das fases o biodiesel, pode apresentar de 2 a 4% de metanol o que pode representar até 40% do excesso de metanol empregado na reação.

Conclusões

Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que:

- a) As águas de lavagem contêm metanol, que é um composto orgânico tóxico, portanto são efluentes com alto poder poluidor.
- b) Os teores de metanol são maiores nas 1^a águas de lavagem, pois logo após a reação de transesterificação, o biodiesel contêm um maior residual de metanol, devido a miscibilidade do metanol na água.
- c) As 3^a águas de lavagem apresentaram os menores teores, o que colabora para justificar a importância da purificação do biodiesel.
- d) As águas de lavagem, segundo a Legislação Federal, a Resolução CONAMA n° 430/2011, não estão aptas para serem descartadas em corpos hídricos, pois provavelmente afetaria o ambiente aquático superficial de maneira negativa, podendo impactar até mesmo as águas subterrâneas;
- f) Sendo as águas de lavagem, efluentes com alto potencial poluidor, devem ser tratadas para que se consiga minimizar o teor de metanol, antes do lançamento.

Referências bibliográficas

- Arruda, L. F. (2004) Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subproduto. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. *Dissertação (Mestrado em Ciências)*. 78.
- Bahurmiz, O. M.; NG, W. K. (2007) Effects of dietary palm oil source on growth, tissue fatty acid composition and nutrient digestibility of red hybrid tilapia, *Oreochromis sp.*, raised from stocking to marketing size. *Aquaculture*, **262**, 382-392.
- Barnwal, B. K., Sharma, M. P. (2005) Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **9**(4), 368 – 378.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J. A. (2005) New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, **106**, 190-192.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 430, de 13 de maio de (2011) Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Brasília. *Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil*.
- Costa, J. B.; Oliveira, S. M. M. de. (2006) Produção de biodiesel. [Curitiba]: Instituto de Tecnologia do Paraná. *Dossiê Técnico elaborado para o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas*.

- De boni, L. A. B., Goldani, E., Milcharek, C. D. Santos, F. A. DOS. (2007) Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel, *Periódico Tchê Química*, **4** (7).
- Dias, F. P. Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel. (2009) Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)*, 106.
- En-14110. European Standard. (2001) Fat and oil derivatives fatty acid methyl esters (FAME). Determination of methanol content. Application note 00737 – VARIAN.
- Fangrui, M.; Clements, L. D.; Hanna, M. A. (1998) Biodiesel fuel from animal fat. ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **37**, 3768-3771.
- Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará. (2008) Biopeixe: produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas automatizadas. Fortaleza.
- Grangeiro, R. V. T. (2006) Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. (2009) Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba. *Dissertação (Mestrado)*, 40.
- Knothe, G., Gerpean, V. J., Krahl, J., Ramos, L. P. (2006) Manual do Biodiesel, Edgard Blücher, São Paulo, 340 pp.
- Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N. (2006) Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248-268.
- Moretto, E.; Fett, R. (1989) *Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises*, UFSC, Florianópolis, 179 pp.
- Tashtoush, G. M., AL-Widyana, M. I., Al-Jarrah, M. M. (2004) Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energy conversion & management*, **45**, 2697–2711.