

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Marilena Meira<sup>1</sup>; Cliciane Lago Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, IFBA, Simões Filho, BA, Brasil. (marilenameira@gmail.com)

Rec.: 30.06.2014. Ace.: 31.08.2014

### RESUMO

Um dos problemas associados à produção do biodiesel é a geração de efluentes resultantes do processo da lavagem deste combustível com água. Considerando os problemas ambientais advindos deste processo a busca por novos processos de purificação vem se tornando uma necessidade para a continuidade do biodiesel na matriz energética. Desta forma, este trabalho teve como objetivo fazer um levantamento do estado da arte em termos de artigos e patentes abordando métodos alternativos de purificação por via seca para a remoção de resíduos de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos até os limites exigidos pela legislação. Foram encontrados 319 documentos de patentes na base de dados do Espacenet relacionados a processos de purificação de biodiesel. No entanto, apenas 25 patentes estão relacionadas a processos alternativos. Segundo a literatura consultada a purificação por via seca pode substituir com vantagens o método tradicional, levando em consideração a rapidez, a redução de efluentes gerados e qualidade do produto dentro das normas internacionais.

Palavras chave: Purificação. Biodiesel. Patentes. Artigos.

### ABSTRACT

One of the problems associated with the production of biodiesel is the generation of waste yielded during the process of washing this fuel with water. Considering the environmental problems arising from this process, the search for new purification processes has become a necessity for the continuity of biodiesel in the clean energy matrix. Thus, this study aimed to survey the state of the art end technology mapping articles and patents referring alternative methods of dry purification methods for removing waste glycerol, monoglycerides and diglycerides to the limits required by law. The search found 319 patent documents in the Espacenet database related to purification processes of biodiesel. However, only 25 patents related to alternatives process of purification. According to literature, water-free process can advantageously replace the traditional method, considering the rapidity, reducing effluents, and maintaining the product quality in accordance with international standards.

Key words: Purification. Biodiesel. Patents. Article.

Área tecnológica: Biocombustíveis, Energia.

## INTRODUÇÃO

O principal processo de produção do biodiesel é a transesterificação alcalina onde a matéria prima é colocada para reagir com um álcool, geralmente metanol ou etanol na presença do catalisador, frequentemente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Geralmente o KOH é preferido em função de facilitar a separação da glicerina, desde quando a menor massa molecular do NaOH facilita a emulsificação do sabão formado como produto secundário.

Em virtude da reação ser reversível é usado um excesso do álcool para deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres. Após a reação de transesterificação deve-se proceder a etapa de separação da glicerina formada como sub-produto. Nesta etapa a glicerina arrasta também a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol.

Porém os ésteres formados continuam ainda contaminados com os triglicerídeos que não reagiram, metanol, catalisador, sabão, mono e diacilglicerídeos, glicerina e água (FACCINI, 2008).

Estes contaminantes mesmo a nível de resíduos podem provocar a diminuição da qualidade do biodiesel conforme demonstrado na Tabela 1 (ATADASHI et al., 2011), daí a necessidade da sua purificação.

**Tabela 1** - Principais efeitos dos resíduos de contaminantes do biodiesel

Contaminante	Efeito
Água	Reduz o calor de combustão; Aumenta a corrosividade a metais, causa hidrólise do biodiesel com formação de ácidos graxos livres; Aumenta a
Catalisador/ sabão	Causa entupimento dos bicos injetores; Problemas de corrosão nos motores; Entupimento de filtros.
Glicerídeos	Cristalização; Causa turbidez no biodiesel; Maior viscosidade; Formação de depósitos em pistões, válvulas e bocais de injeção.
Glicerol	Irá formar duas fases no biodiesel com a decantação; Emissão mais elevada de aldeídos e acroleína (substância tóxica);
Metanol	Causa degradação de peças de borracha e juntas; Abaixa o ponto de fulgor, aumenta a corrosão de peças de alumínio e zinco.

Fonte: ATADASHI et al., 2011.

Um dos problemas associado à produção do biodiesel é a geração de efluentes resultantes do processo de purificação deste combustível através da lavagem com água. Para cada litro de biodiesel produzido usa-se em média 10 litros de água (SALEH et al., 2010).

Considerando o alto custo da água atualmente e os problemas ambientais advindos deste processo a busca por novos processos de purificação vem se tornando uma necessidade para a continuidade do biodiesel na matriz energética.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo fazer um levantamento do estado da arte em termos de artigos e patentes abordando métodos de purificação de biodiesel para a remoção de resíduos de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos até os limites exigidos pela legislação.

A purificação por via seca é uma alternativa ao processo tradicional da lavagem com água. Vários adsorventes são citados em artigos e patentes para a purificação por via seca. Entre estes destacam-

se hidróxidos, óxidos, carbonatos, bicarbonatos, silicatos (silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio), carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, argilas (MAHAJAN et al., 2007) e alguns adsorventes orgânicos como casca de arroz por apresentar cerca de 60% de sílica (TURKAY, 2006).

O Magnesol® é um adsorvente comercial à base de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro. Sua ação é na remoção de contaminantes como água, sabão, glicerina livre e glicerina ligada com biodiesel através da adsorção em sítios ativos. A utilização é feita, em geral, em batelada à 70-80°C na concentração de 1-2% por 10-15 minutos (KUCEK et al., 2007; MY2004PI04090, 2006).

A purificação de biodiesel com bauxita e atapulgita ativadas e bentonita in natura usando 3% em relação ao volume de biodiesel. Os resultados mostraram que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes testados removeram o sabão, principalmente a bentonita (DE PAULA et al., 2011).

Os autores concluíram que a purificação a seco do biodiesel é uma alternativa viável considerando os aspectos econômico e ambiental, em particular quando se considera o baixo custo das argilas brasileiras, por exemplo, a bentonita que custa 150 dólares a tonelada e, ainda, pode ser reutilizada após reativação (DE PAULA et al., 2011).

Para a realização da busca de patentes utilizou-se a base de dados do Espacenet associando as palavras chave biodie\* em title or abstract com os códigos B01J41/00 or B01D15 or B01J20 or B01J39/00 or C11B3 or B01D63/00 or B01D.

A busca foi feita utilizando a Classificação Internacional de Patentes (CIP), na qual as patentes estão classificadas de acordo com sua aplicação e em toda a base de dados sem limitar o período de tempo.

A busca de artigos foi feita na base de dados Scopus usando as palavras chave biodie\* and purif\* em title, abstract or keywords sem limitar o período de tempo. Uma segunda busca foi realizada usando as palavras chave biodie\* and purif\* and adsorb\* or sorb\* or dry-wash or water-free em title, abstract or keywords.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na base de dados Scopus foram encontrados 481 artigos publicados relacionados à purificação de biodiesel. Na busca por patentes na base do Espacenet foram encontrados 319 documentos dentro do tema pesquisado.

As Figuras 1 e 2 mostram a evolução anual de artigos e patentes mostrando um crescimento do número de artigos partir do ano 2000 quando o biodiesel passou a ser considerado como alternativa ao combustível fóssil nos principais países industrializados em decorrência do aumento do preço do barril de petróleo.

A partir de 2005 a produção mundial de biodiesel apresenta um crescimento mais expressivo em função da maior preocupação com o meio ambiente dos grandes centros industriais e com o aquecimento global que resultaram em legislações mais rígidas que estimulavam a entrada do biodiesel que oferecia as vantagens da biodegradabilidade, menor impacto ambiental e menor contribuição com gases de efeito estufa.

De acordo com os parâmetros da busca o primeiro depósito referente a purificação é de 2005 (DE202004013097 U1) e se refere a uma aparelhagem para filtração do biodiesel para remover material particulado sob pressão.

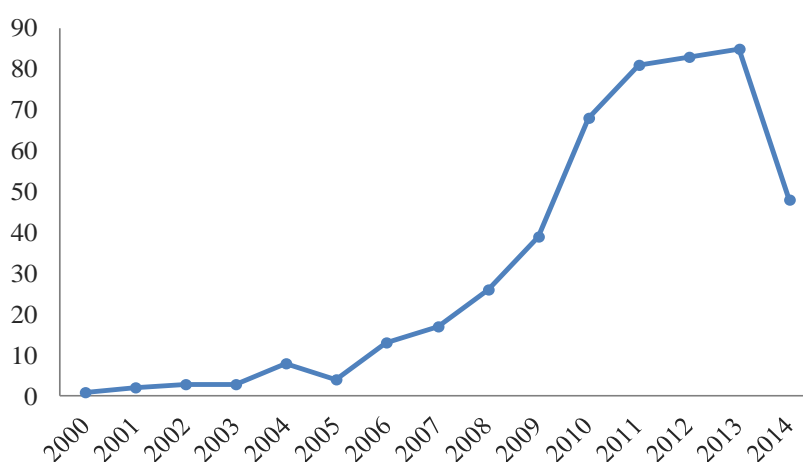
Pela análise do perfil do gráfico verifica-se que a tecnologia é emergente e ainda está em desenvolvimento. Verifica-se que o número de artigos é, sempre superior ao número de patentes.

Exceção apenas para o ano 2013 quando houve 86 depósitos de patentes e 85 publicações de artigos.

A Figura 3 mostra os países que mais publicaram artigos sobre purificação do biodiesel. O Brasil se encontra emparelhado com a China com 60 artigos cada um enquanto os Estados Unidos possuem 58 artigos.

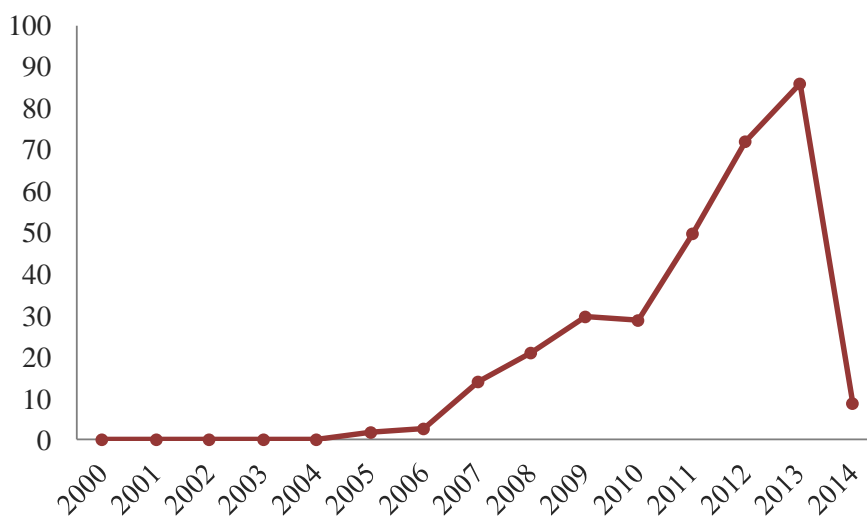
Entre as instituições que mais publicaram artigos se destacam as universidades brasileiras: Universidade Estadual de Campinas com 13 artigos, a Universidade Federal do Paraná com 8 artigos e a Universidade Federal de Minas Gerais com 7 artigos (Figura 4).

**Figura 1** - Evolução anual de artigos sobre purificação de biodiesel



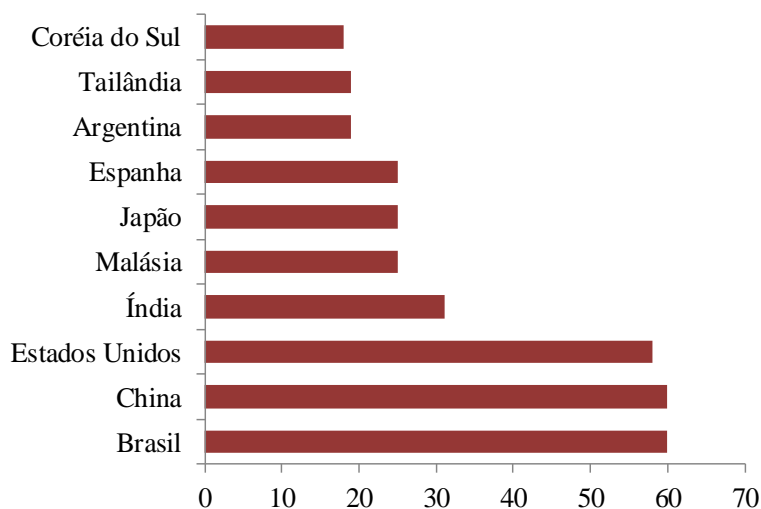
Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 2** - Evolução anual de patentes sobre purificação de biodiesel



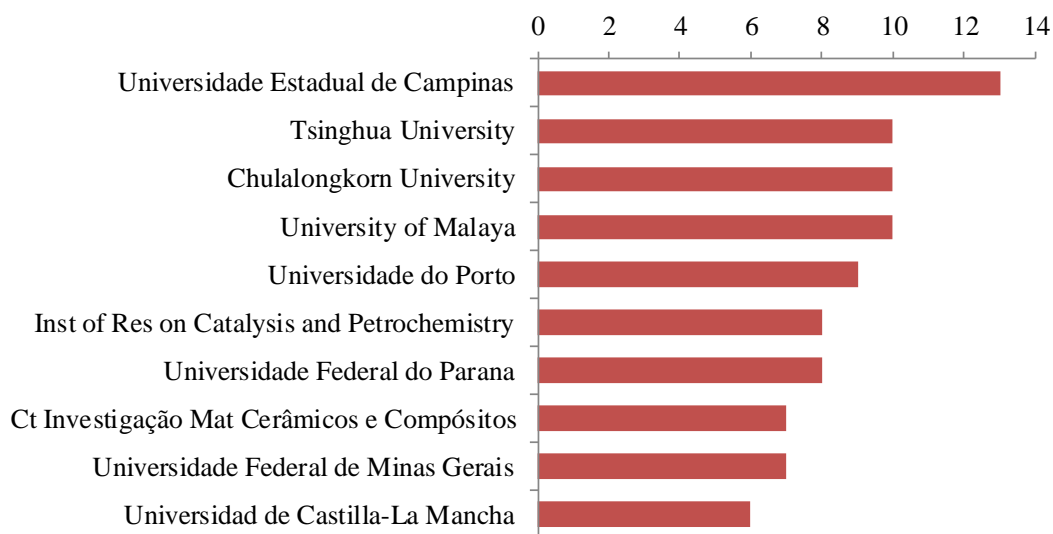
Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 3** - Países que mais publicam artigos sobre purificação de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 4** - Instituições que mais publicaram artigos sobre purificação de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

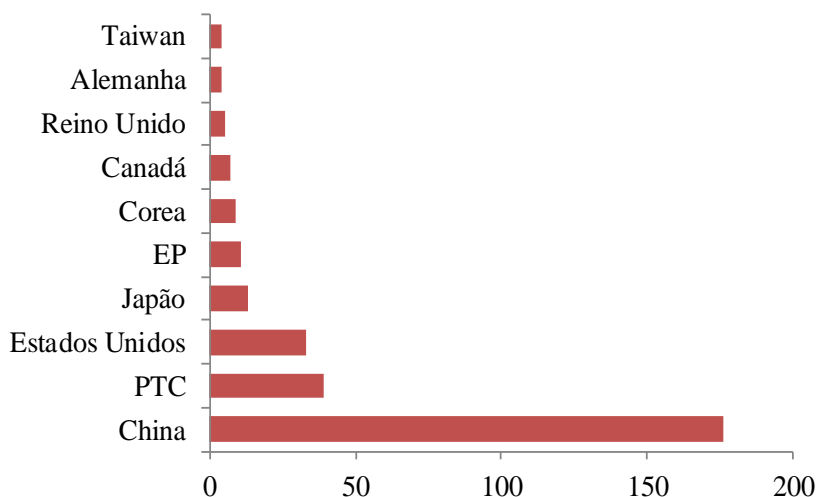
A Figura 5 mostra o número de depósitos de patentes por país ou através do Tratado de Cooperação entre Países (WO ou PTC) e do Escritório Europeu (EP). A China se destaca com 176 depósitos de patentes seguido de longe pelos Estados Unidos com apenas 33 patentes. Através de PTC foram depositadas 39 patentes enquanto no EP foram 11 depósitos.

O Brasil não aparece no gráfico dos maiores países depositantes pois tem apenas 2 patentes depositadas pela Petrobras, apesar de ser um país com mais publicações em artigos. O que mostra a cultura do pesquisador brasileiro em não apropriação da propriedade intelectual.

Considerando o grande número de artigos publicados por brasileiros sobre o tema e o reduzido número de patentes percebe-se que desempenho brasileiro na área ainda é muito inferior ao seu

potencial. Esta diferença entre artigos e patentes talvez demonstre o desconhecimento dos pesquisadores sobre a importância econômica e estratégica da PI.

**Figura 5** - Patentes depositadas por país, PTC ou EP relacionadas à purificação do biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

Figura 6 mostra os doze maiores depositantes de patentes na busca da presente prospecção. Verifica-se que as empresas são todas da China, com exceção de apenas uma que é dos Estados Unidos. A Figura 7 mostra os principais códigos utilizados nas patentes de purificação de biodiesel.

Os códigos C11B3 (refino de óleos e graxas) e B01D (processos de separação) incluem o processo convencional da lavagem com água.

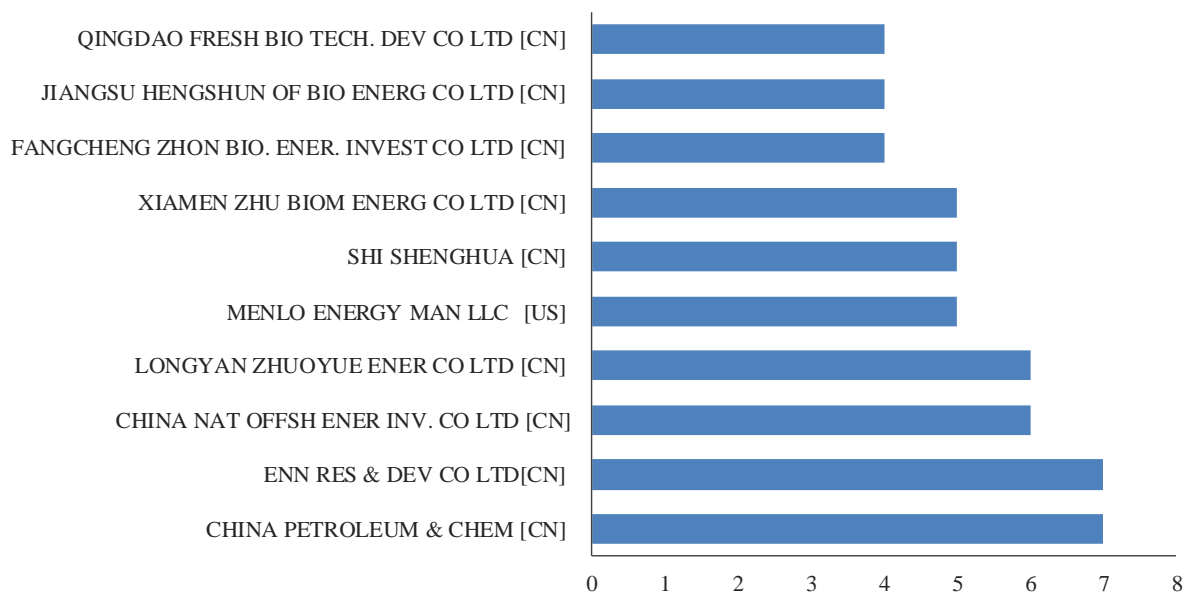
Visando excluir as patentes que utilizam esta tecnologia fez-se a busca com a palavra chave *biodie\** em title or abstract e cada um dos códigos restantes (B01J41/10, B01D15, B01J20, B01J39/14 e B01D63/00).

Neste caso foram encontradas apenas 25 patentes que citaram o código B01D15 referente a processos de separação envolvendo adsorvente sólido, 19 citaram o código B01J20, composição de adsorvente sólido, 4 citaram o código B01D63 referente a aparelhagem para separação usando membranas semi-permeáveis, 1 patente citou o código B01J39/14 que se refere a trocadores iônicos à base de silicatos, por exemplo, zeolitas e 1 patente citou o código B01J41 referente a processo físico-químico de separação usando sólido inorgânico.

Também visando pesquisar os artigos relacionados a adsorventes fez-se nova busca na base de dados Scopus em title, abstract or keywords usando as palavras chave *biodie\** and *purif\** and *adsorb\** or *sorb\** or *dry-wash* or *water-free* quando foram encontrados 38 documentos (artigos e trabalhos em Congressos).

A Figura 8 mostra a evolução anual das patentes e artigos relacionadas à purificação do biodiesel com adsorventes. Verifica-se que a tecnologia é recente com a primeira patente depositada em 2004. Nos anos 2007 e 2008 o número de patentes supera o de artigos. O gráfico mostra também um pico de 9 artigos em 2011 e 7 patentes em 2012 com uma queda para apenas 1 depósito de patente em 2013 que pode ser atribuído ao período de 18 meses de sigilo.

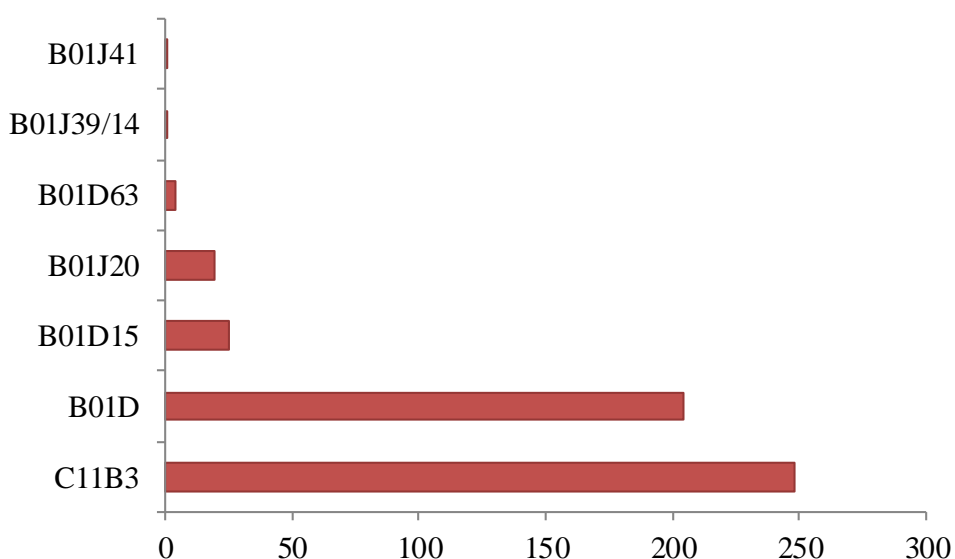
**Figura 6** - Maiores depositantes de patentes relacionadas à purificação de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

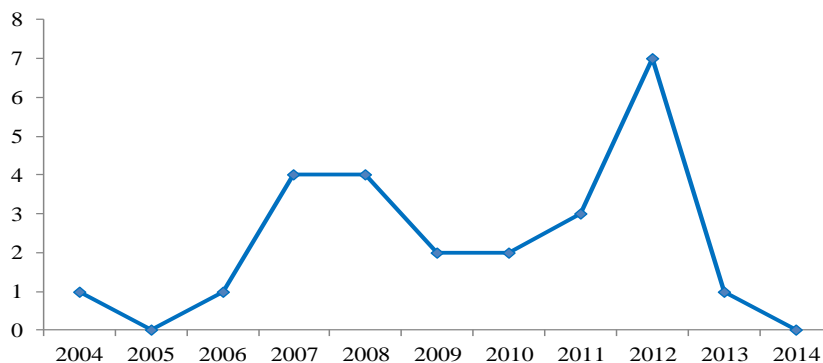
A Figura 9 mostra os países depositantes de patentes relacionada à purificação do biodiesel com adsorventes, estando os Estados Unidos na liderança com 8 patentes seguidos por Austrália e China. As Figuras 10 e 11 mostram os países que publicaram trabalhos neste campo. O destaque para o Brasil na liderança com 8 artigos publicados seguido pelos Estados Unidos com 5 artigos.

**Figura 7** - Número de patente por código



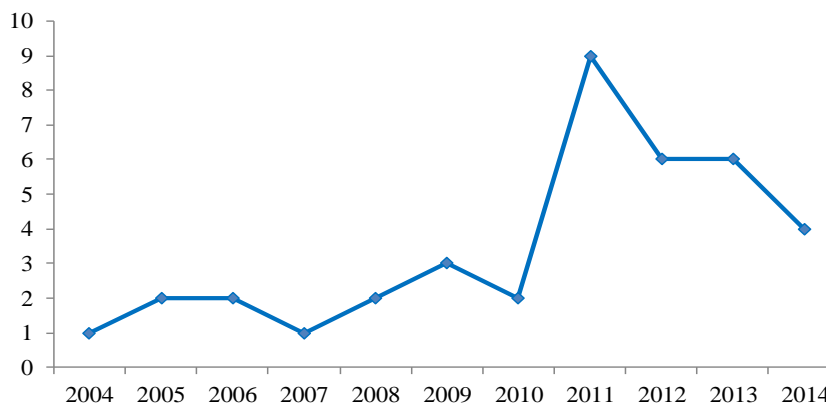
Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 8** - Evolução anual de patentes relacionados a processos de separação envolvendo adsorventes sólidos aplicados à purificação do biodiesel



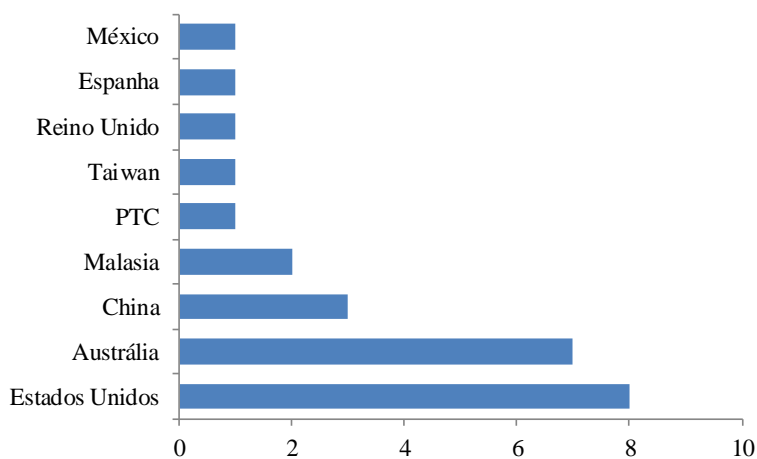
Fonte: Autoria própria, 2014.

**Figura 9** - Evolução anual de artigos relacionados a processos de separação envolvendo adsorventes sólidos aplicados à purificação do biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

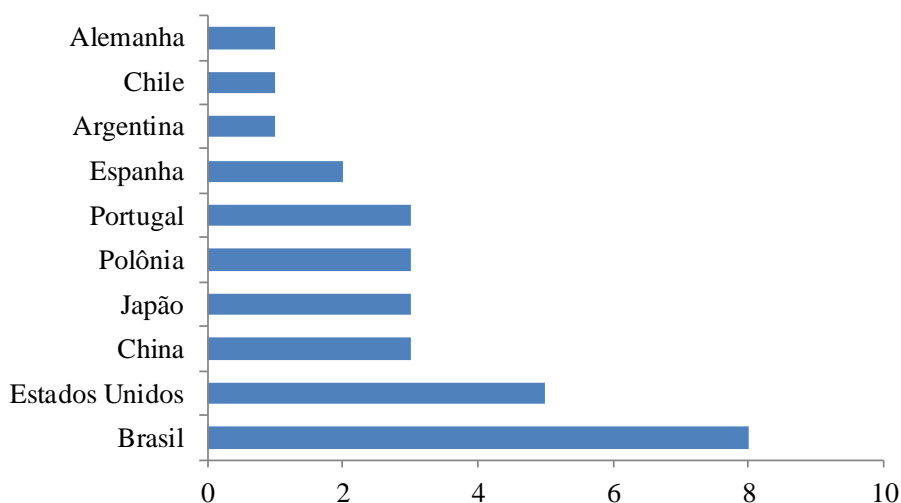
**Figura 10** - Número de patentes depositadas por país, PTC ou EP relacionadas a processos de separação envolvendo adsorventes sólidos aplicados à purificação do biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.



**Figura 11** - Países que publicaram artigos relacionados a purificação do biodiesel com adsorvente

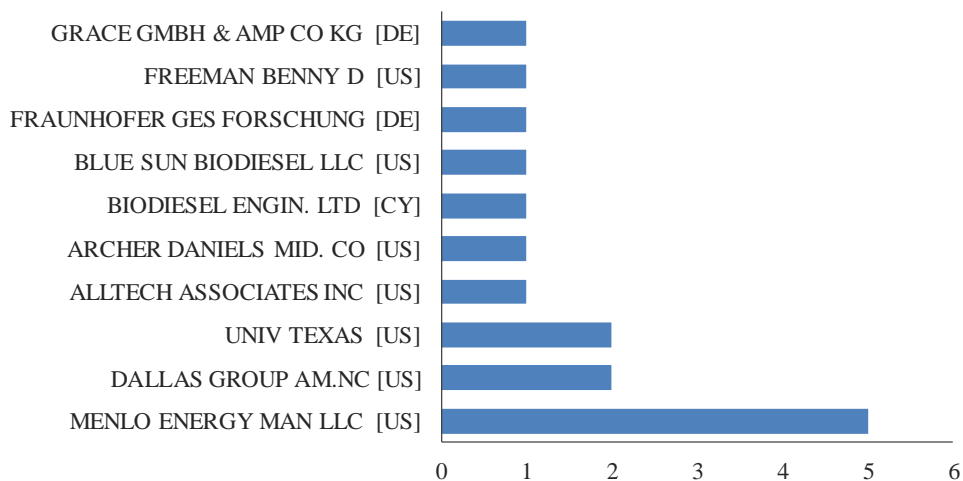


Fonte: Autoria própria, 2014.

A Figura 12 mostra quais são os depositantes de patentes relacionadas a processos de separação envolvendo adsorventes sólidos aplicados à purificação do biodiesel.

A empresa Menlo Energy dos Estados Unidos é a líder com 5 patentes, seguida pela universidade do Texas e pela Archer ambas americanas com 2 patentes cada. Destaca-se a participação do Brasil representado pela Mineração Curimbaba com 1 patente.

**Figura 12** - Depositantes de patentes relacionadas a processos de separação envolvendo adsorventes sólidos aplicados à purificação do biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2014.

A seguir são citados alguns processos alternativos de purificação do biodiesel descritos em documentos de patentes.

WO2009/099655 relata um processo para purificação contínua de biodiesel usando um adsorvente em pó em uma ou mais colunas. O adsorvente é selecionado do grupo: carbono, sílica, argila clarificada ou argila clarificada ativada.

O uso de bauxita como adsorvente na purificação de biodiesel e óleo vegetal é citado nas patentes PI990143-0, US2014/0000155A1 e PI9805440-6. A bauxita é uma mistura de óxidos de alumínio hidratados de composição variável incluindo minerais como ferro, silício, titânio, sódio e potássio. Quanto maior o percentual de  $Al_2O_3$  maior a possibilidade de se obter uma bauxita com máxima ativação. Para isso a bauxita pode ser ativada termicamente ou quimicamente.

MX2010008479A da empresa Dallas Group of America descreve um procedimento contínuo para purificação do biodiesel fazendo-o passar através de uma coluna contendo o adsorvente que pode ser regenerado para novo uso. O adsorvente pode ser carbono, argila, zeólita ou silicato de metal. O adsorvente pode ser empregado em múltiplas colunas para remover sabão, glicerina livre, metais e glicosídeos de esteróis. Após este processo o biodiesel está pronto para a recuperação do álcool.

US2009/0049741A1 descreve um método em que o biodiesel pode ser purificado de forma contínua ou em batelada usando como adsorvente celulose moída, que pode ser usada pura ou juntamente com argila.

WO2008/051984A2 relata um processo de purificação do biodiesel através de um filtro de membrana sob pressão que retém micelas coloidais presentes no biodiesel evitando um possível entupimento no filtro do motor.

MY146032A diz respeito a um método de purificar biodiesel através de no mínimo um material adsorvente para remover impurezas como sabão formado na produção do biodiesel. Os adsorventes podem ser usados puros ou combinados. Exemplos, incluem, silicato de magnésio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carvão ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxido de metais, óxidos de metais, carbonatos, bicarbonatos, argilas, bentonita e alumina.

WO2012177348 A1 relata um processo de purificação catalítica usando óxido de metal e óxido misto de metal para remover impurezas, tais como, glicerina, glicosídeo de esteróis, triglicerídeos, glicerídeos e monoglicerídeos. Metal oxide and mixed metal oxide catalysts are particularly suitable.

WO2007/098928A1 relata um processo alternativo de degomagem de óleo para produção de biodiesel usando qualquer material adsorvente (óxido metálico, sílica, argila, alumina, silicato de magnésio, celulose, terra diatomácea, etc.) para remover fosfolipídeos presentes no óleo antes da produção do biodiesel.

US2010252485 (A1) compreende um método, aparelhagem e material inerte para filtração de óleo para produção de biodiesel. O material inerte em forma de partículas é formado por partículas porosas com uma cobertura polimérica tendo um dos grupos orgânicos amina, amida ou imina.

WO2007133299 (A2) propõe uma síntese simultânea com a purificação do biodiesel. Consiste em um processo contínuo em uma coluna em que a fase móvel líquida formada pelo álcool e a fase sólida formada pelo catalisador e um adsorvente também se desloca.

O óleo flui através de uma primeira porta em uma coluna com um leito sólido cromatográfico móvel com o catalisador básico.

O álcool e um segundo opcional catalisador básico (fase móvel) flui continuamente no leito adsorvente através de uma segunda porta e bombeado em direção ao óleo para se encontrarem na zona de reação formando o biodiesel e o glicerol que são retirados da coluna por lados opostos.

O glicerol inicialmente ficará adsorvido no leito da coluna separando-se do biodiesel desta forma para em outra coluna ser feita a dessorção. O leito cromatográfico poderá ser uma resina de troca catiônica ou aniônica.

## CONCLUSÃO

A purificação a seco do biodiesel pode ser feita através do uso de adsorventes, resinas de troca iônica ou filtração com membranas.

As novas tecnologias de purificação do biodiesel podem substituir com vantagens a lavagem com água, quando levando em consideração a rapidez da técnica, a redução de efluentes gerados e a qualidade do produto que atende as normas internacionais.

Existem ainda muito poucas patentes depositadas relacionadas à purificação do biodiesel com as técnicas alternativas.

Através desta prospecção verificou-se que o Brasil é um dos países que mais publicam artigos neste campo sem, no entanto, se preocupar com a apropriação do conhecimento.

## PERSPECTIVAS

Existem hoje 319 patentes relacionadas a purificação de biodiesel, e destas, apenas 25 se referem a técnicas alternativas que não usam água para purificação do biodiesel.

A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção, verificou-se que ainda existem poucas publicações de artigos e de patentes depositadas referentes ao uso de adsorventes sólidos para purificação do biodiesel o que é uma janela de oportunidades para P&D, tendo alto potencial para gerar inovação.

## REFERÊNCIAS

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4239-4251, 2011.

DALLAS GROUP AMERICA INC (Estados Unidos). Bertram Bryan; Abrams Christopher; Cooke Brain S. **Purification of biodiesel with adsorbent materials**. MY2004PI04090. 21 jun. 2006.

DE PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Use of clays for purification of biodiesel. **Quím. Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

FACCINI, C. S. **Uso de Adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of American Oil Chemist Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 84, n. 2, p. 189-195, 2007.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v. 89, p. 2260-2266, 2010.

TURKAY, S.; YUCEL, S.; TOLAY, M.; ERDAG, S. (Estados Unidos). Method of producing an adsorbent from rice hull ash. US20050138852, 2006.