



PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSETERIFICAÇÃO DE ÓLEOS RESIDUAIS¹

Carolina Sayury Miyashiro ², Carlos de Oliveira ³, Edilene Campos ⁴, Joel G. Teleken⁵

¹Aceito para publicação em 1º de outubro de 2011

²Bolsista Extensão PROECXT/ UFPR Acadêmica do curso de Tecnologia em bicompostíveis na Universidade Federal do Paraná, Setor – Palotina.

³Acadêmico em Tecnologia em bicompostíveis.

⁴Acadêmica em Tecnologia em bicompostíveis.

⁵Msc. Engenharia química UFSC, Coordenador do curso de Tecnologia em Bicompostíveis.

Palavras-chave: Óleo residual, Matriz energética, Biodiesel

Resumo

Os bicompostíveis apresentam-se como uma das alternativas renováveis para substituição dos combustíveis derivados do petróleo. Considerando que o modelo atual de combustíveis apresenta sinais de esgotamento e efeitos prejudiciais ao meio ambiente, o presente trabalho tem como objetivo apresentar o biodiesel como alternativa energética, utilizando como matéria-prima os resíduos de óleos vegetais, que foram coletados seletivamente no município de Palotina com a colaboração de estabelecimentos comerciais. Com o intuito de observar as alterações das suas propriedades químicas e físicas do óleo utilizado e do biodiesel produzido, foram analisados 6 amostras mensais avaliando-se viscosidade, pH e índice de acidez. Os resultados obtidos na análise da viscosidade não puderam ser comparados à normatização da ANP devido a viscosidade medida ser a cinemática, sendo preciso ser dinâmica. O pH manteve-se entre 6,0 e 7,0 e o índice de acidez do biodiesel esteve entre 0,1 a 0,5 g de NaOH, onde se comparou com as especificações nacionais do biodiesel obtendo como resultado uma avaliação dentro dos padrões normativos no emprego de óleos residuais para produção de biodiesel.

Introdução

Considerando o crescimento populacional e o aumento da demanda energética, a busca por novas alternativas renováveis vem se fazendo presente mundialmente. Isto impulsionou profissionais da área e cientistas a desenvolver produtos e alternativas economicamente viáveis, tendo em vista que o consumo de combustíveis derivados do petróleo afeta intensamente o meio ambiente, sendo um dos maiores emissores de gases causadores do efeito estufa.

Cerca de 40% de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (PARENTE, 2003).

Dentre as principais matérias-primas do Brasil as mais comuns são soja, milho, algodão, babaçu e palma. A soja é a matéria-prima com maior destaque, apesar de ter mais proteína do que óleo constitui em uma fonte importante, devido as grandes áreas plantadas, seu baixo custo de produção e sua grande oferta de óleo no mercado brasileiro, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provem dessa oleaginosa.

No Brasil parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões, e em menor volume para produção de biodiesel. Contudo muitas vezes parte deste resíduo é descartado na rede de esgoto danificando as tubulações, sendo que a difícil solubilidade dos óleos vegetais constitui um fator negativo, quanto a sua degradação em unidades de tratamento de dejetos por processos biológicos, causando problemas no tratamento de água quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público.

Os aumento nos preços do combustível beneficia o desenvolvimento do mercado sustentável, como a utilização de produtos derivado da biomassa para produção do biodiesel. Os óleos de fritura presentes no processo doméstico, comercial podem ser utilizados como matéria-prima e esta alternativa tem apresentado grande potencial para produção de biodiesel. A utilização deste resíduo traria inúmeros benefícios para a sociedade, além de minimizar vários problemas relacionados ao seu descarte.

Tendo em vista as alternativas estudadas, a reutilização de óleos e gorduras vegetais residuais (OGR) de processos de fritura de alimentos tem se mostrado atraente, pois após a sua utilização na cadeia alimentar pode-se reutilizá-lo, aproveitando desta forma, o óleo vegetal residual como uma matéria-prima para produção de um combustível dando assim uma destinação alternativa a este resíduo.

O objetivo deste trabalho foi analisar a utilização de óleos vegetais residuais a partir do processo de transesterificação para produção de biodiesel, apresentando três parâmetros

analisados, entre esses dois parâmetros foram comparados com as normas nacionais para o biodiesel.

VIABILIDADE DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL

A reciclagem de um modo geral vem se mostrando atualmente cada vez mais necessária, e muitas das empresas que apóiam a economia verde necessitam se adaptar a tratamentos de resíduos buscando a destinação adequada a estes. Com o ritmo atual de degradação ambiental houve um aumento de efeitos catastróficos mundiais que aparentam ser de difícil solução, como o aquecimento global do planeta, e os buracos na camada de ozônio.

A partir desse cenário ambiental e econômico várias empresas tem se voltado para o gerenciamento desses resíduos, uma das grandes descobertas foi no setor alimentício com a reutilização do óleo residual usado em estabelecimentos, lanchonetes, supermercados, bares e restaurantes, apresentando uma alternativa potencialmente barata e nos aspectos sociais possibilitando a criação de novos mercados de trabalho em diversos setores.

O óleo residual para a produção de biodiesel vem se fazendo favorável diante da preocupação da população com o meio ambiente e o aumento dos preços dos combustíveis derivados do petróleo, dentro das qualidades que o biodiesel oferece podemos citar a reutilização de um resíduo como matéria-prima o aumento da vida útil do motor, menor emissão de gases causadores do efeito estufa.

Um grande aspecto favorável com relação ao uso do biodiesel de óleo residual consiste nas propriedades físico-químicas, as quais são semelhantes as do diesel O elevado ponto de fulgor do bicomcombustível confere maior segurança de manuseio e de transporte do fluido (KNOTHE et al., 2006)

Para se utilizar óleo residual em um motor comum do ciclo diesel, é preciso submeter este óleo a alguns pré-processos físicos, para se realizar a transesterificação obtendo-se a diminuição da viscosidade do óleo a valores próximos ao do diesel convencional (DIB 2010).

Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico. Além disso reduzem em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (LIMA 2004).

Material e Métodos

LEVANTAMENTOS DO VOLUME DE ÓLEO RESIDUAL COLETADO

Atualmente, como no país não há leis que regulamentam o descarte dos óleos de fritura, muitos estabelecimentos comerciais e residenciais descartam este óleo nas redes de esgoto. Em grandes centros urbanos são encontrados empresas que reciclam óleos residuais fabricando sabões e produtos de limpeza.

No município de Palotina foi feito uma pesquisa no comércio com o intuito de incentivar os comerciantes a participar do projeto de reciclagem do óleo residual para produção de biodiesel na Universidade Federal do Paraná. Conforme os 20 estabelecimentos entrevistados apenas 10 aceitaram colaborar com uma pequena quantidade do óleo gerado no local, foram estipuladas datas de coleta em fornecedor para se obter um maior controle de coleta. Para o acondicionamento do resíduo foram disponibilizados recipientes, conforme o volume de óleo residual foi disponibilizado até dois recipientes com capacidade de 20 e 30 litros. Na Tabela 1 estão listados 10 estabelecimentos colaboradores com o projeto e seus respectivos volumes de óleo residual coletados mensalmente.

Tabela 1: Volume de coletado de óleo residual no município de Palotina

<u>Estabelecimentos</u>	<u>Fevereiro</u>	<u>Março</u>	<u>Abril</u>	<u>Média</u>
120	30	20	23	
30	20	90	46	
225	15	20	20	
325	5	0	10	
445	20	20	28	
55	0	0	1,6	
66	0	12	6	
710	0	5	5	
80	0	5	1,6	
90	12	0	4	
TOTAL	166	102	172	146

Uma das problemáticas encontradas dentro deste processo é a reutilização múltipla do óleo vegetal por diversas vezes, levando-o a uma alta degradação apresentando um aspecto mais

viscoso e forte odor. Outro aspecto importante é a nobre oferta de mercado das cidades vizinhas onde possuem empresas de reciclagem que oferecem cerca de R\$1,05 o litro de óleo residual.

PRÉ-TRATAMENTO

Ao término da coleta os resíduos são encaminhados ao Laboratório de Produção de Bicombustíveis para início do pré-tratamento. No laboratório o óleo é filtrado passando por um tratamento preliminar para a retirada de resíduos de alimentos. O tratamento visa a obtenção de uma matéria-prima purificada, pois qualquer material particulado pode apresentar alterações na reação de transesterificação.

A filtração de óleos é freqüente, se dá através de diversas peneiras com malhas de mesh. Após a filtragem a matéria-prima é separada em dois recipientes onde em um se depositam os óleos mais límpidos, pois a filtragem remove apenas as impurezas insolúveis, e muitos dos óleos coletados passam por vários processos de fritura levando a um alto processo degradativo. No segundo são depositados os óleos mais danificados que são utilizados várias vezes no processo de fritura e geralmente apresentam características de alta textura e odor muito forte .

PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A inserção do biodiesel na matriz energética do país seja para uso em transportes ou na geração de eletricidade, apresenta várias vantagens que podem ser divididas em técnicas, econômicas, estratégicas sociais e ambientais.

O biodiesel é um combustível alternativo, criado para minimizar a utilização de óleo diesel derivado do petróleo e conseqüentemente os impactos ambientais causados por este. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado já no fim do século XIX, gerando resultados satisfatórios no próprio motor diesel (PARENTE, 2003).

Dentro do processo de produção de biodiesel o óleo residual após passar pelos processos anteriores é destinado ao laboratório de bicombustíveis. A reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras, também conhecidas como alcoolise, que consiste na quebra de moléculas entre um triglicerídeo e um mono-álcool (etanol ou metanol) de cadeia curta, para este processo são usados catalisadores como ácido ou base forte para acelerar a reação dos ésteres alquílicos de uma mistura, atualmente conhecida como biodiesel (Figura 1).

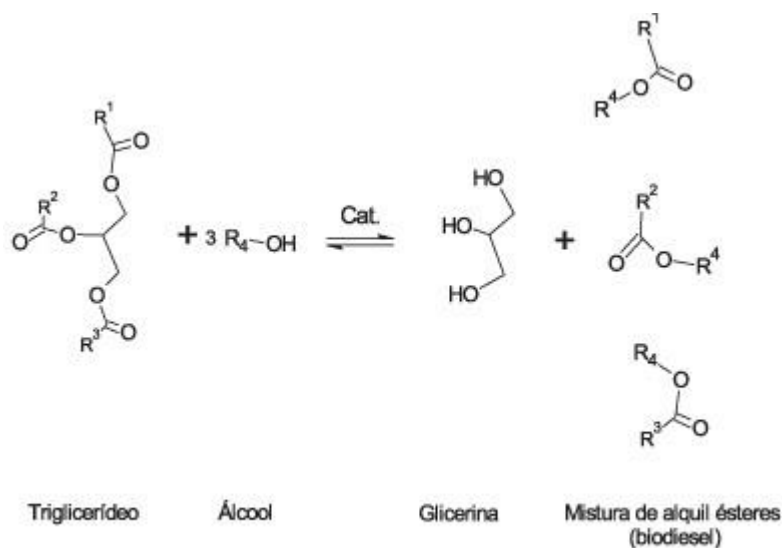


Figura 1: Reação de transesterificação. (Revista Química nova, vol. 32)

A principal vantagem técnica que o biodiesel trouxe foi a sua adaptabilidade aos atuais motores de combustão interna de ciclo diesel, o uso deste tipo de combustível em percentuais diluídos ao óleo diesel é feito de forma satisfatória, sem precisar de alteração de ordem técnica, não havendo registro de prejuízo na sua eficiência térmica.

Os resíduos podem representar matérias-primas de baixo custo e geralmente de fácil acesso. Atualmente os óleos residuais gerados no processo de fritura, estão sendo submetidos a programas de reaproveitamento que visam a redução do impacto poluidor causado por este resíduo.

Com a iniciativa do projeto de coleta de óleos residuais no município de Palotina foi possível obter uma média mensal em torno de 90 a 100 litros de resíduos graxos (apresentados na Tabela 1), utilizando-os como matéria-prima para a produção de biodiesel. Foi possível fazer uma comparação do volume mensal coletado (Vol. OGR) com a quantidade produzida de biodiesel e subproduto gerado apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação de volume coletado, biodiesel produzido e glicerina

Mês 1			Mês 2			Mês 3		
Vol. OGR	Biodiesel (V/L)	Glicerina (V/L)	Vol. OGR	Biodiesel (V/L)	Glicerina (V/L)	Vol. OGR	Biodiesel (V/L)	Glicerina (V/L)
166	160	30	120	102	24	172	90	18

A transformação destes óleos com as técnicas convencionais, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos alcalinos, levam à formação de subprodutos como a glicerina cuja remoção pode ser difícil, ocasionando perda de rendimento na transformação de ésteres alquílicos.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUIMICA

Foram realizadas análises químicas e físicas neste trabalho, na Tabela 3 que permitem prever o comportamento de um dado óleo vegetal residual (OGR), quanto a sua viscosidade, Potencial hidrogênio (pH) e índice de acidez, estão relacionados com as respectivas amostras do biodiesel.

Tabela 3: Caracterização das análises físico-químicas

Amostras	Viscosidade		pH		Índice de Acidez	
	ÓGR	iodiesel	ÓGR	Biodiesel	ÓGR/mg	odiesel/mg
	mPa.s	mPa.s			(NaOH)	(NaOH)
1	51,0	8,9	7,0	7,0	15,49	0,0005
2	29,2	5,0	6,5	7,0	23,17	0,0002
3	33,6	6,0	7,0	7,0	21,22	0,0002
4	34,0	4,0	6,0	6,5	21,26	0,0002
5	23,0	5,2	6,0	7,0	21,29	0,0002
6	26,8	6,0	7,0	7,0	21,23	0,0001

VISCOSIDADE

A alta viscosidade do combustível pode afetar o funcionamento das bombas injetores dos veículos, o grande obstáculo ao uso de óleos vegetais como combustível e sua alta viscosidade. Contudo, o biodiesel tem uma viscosidade menor que a dos óleos vegetais, próxima ao diesel de petróleo 5,0 mm²/s, ambas a 40°C, a especificação contida nas normas estipula a viscosidade cinemática do biodiesel a 40°C (LIMA 2008).

A especificação anterior da ANP (resolução ANP 42, ANP, 2004) determinava que a viscosidade cinemática do biodiesel deveria ser semelhante a do diesel de petróleo a 40°C. A viscosidade cinemática do diesel comercial a 40°C é de 3,05 cSt (Neto et al 20000).

Para determinar a análise da viscosidade do óleo residual e do biodiesel utilizou-se o viscosímetro rotativo analógico EEQ-9031, que é usado para determinar parâmetros de fluidos

com alta viscosidade como os óleos. O procedimento foi realizado com duas medições de step's H12 e H30 para cada amostra de óleo residual e biodiesel utilizando-se 20 mL. A partir da equação (1) calculamos inicialmente todos os resultados do step H12 e após para a mesma calculou-se todos os resultados do step H30.

$$x = \frac{Hx}{2,5}$$

(equação 1)

Onde:

x = valor da viscosidade.

Hx = valor obtido pela leitura do viscosímetro (H12/H30).

2,5 = raio do recipiente adaptado para as amostras.

Obtendo-se o resultado de cada amostra determinou-se a média da leitura do óleo residual e do biodiesel. Utilizou-se a equação (2) para determinar a média da viscosidade.

$$a = \frac{x^{12} + x^{30}}{2}$$

(equação 2)

Onde:

a = média da leitura analisada pelo indicador.

X¹² = valor da viscosidade de H12 encontrada na (equação 1).

X³⁰ = valor da viscosidade de H30 encontrada na (equação 1).

2 = número de step's.

Os resultados obtidos da equação estão apresentados na Tabela 3.

A leitura indicada por (a) deve ser multiplicada pelo coeficiente particular da Tabela de variação para se identificar a viscosidade absoluta.

$$n = k.a$$

(equação 3)

Onde:

n = viscosidade absoluta; k = valor tabelado do coeficiente de cada step H12 e H30; a = leitura analisada pelo indicador.

Na tabela do viscosímetro estão previstos para o step H12 é dado o valor 5 do coeficiente e para o H30 é dado valor 2.

Na Figura 2 estão identificados os resultados obtidos da viscosidade do óleo residual.

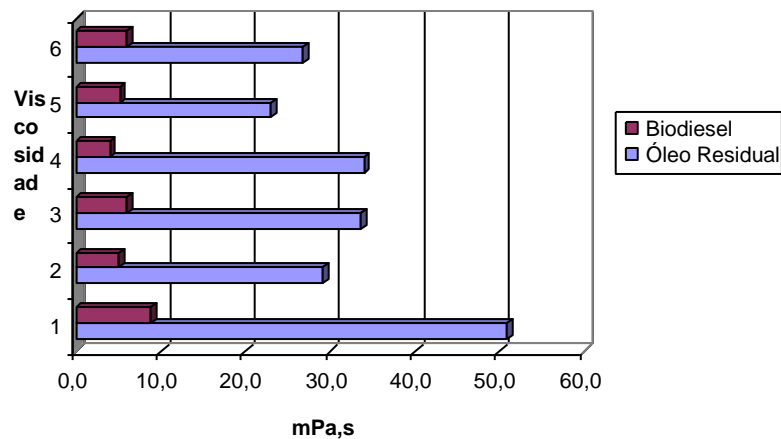


Figura 2: Análise física da viscosidade

No óleo a viscosidade atua como um parâmetro de referência na questão da determinação do tempo na reação de transesterificação, sendo que uma viscosidade elevada dos óleos pode necessitar de maior tempo de reação, estabelecendo uma relação entre a viscosidade e a conversão do biodiesel.

O óleo residual apresentou um valor entre 21 e 53 mPa.s de viscosidade sendo esses apresentando um fator favorável para a reação de transesterificação, observando-se que houve uma diminuição na viscosidade do biodiesel após esta reação, sendo este determinado entre 4,0 e 8,9 apresentando-se em um a viscosidade muito baixa e que podem ser aptos para utilização em motores.

Os resultados obtidos da viscosidade não foram possíveis de serem comparados aos dados apresentados nas especificações normativas devido que os dados analisados determinam a viscosidade dinâmica e os dados normativos apresentam viscosidade cinética.

ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez mede o teor de ácidos graxos livres que estão contidos em óleos residuais e biodiesel, sendo esses oriundos do processo de produção ou degradação do biodiesel. O alto índice de acidez pode causar deposição de sedimentos no motor e desgaste da bomba e filtro de combustível (Van Gerpen et al., 2004).

O procedimento de índice de acidez foi executado pela metodologia do Instituto Adolf Lutz. O método consiste em utilizar solução 0,1M de NaOH para titular o ácido graxo livre na amostra. Em cada amostra são pesados medidas 2g de óleo em um erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 25 mL de solução de éter e álcool (2:1) e após homogeneização da solução se adicionou indicador fenolftaleína 1%, está é titulada com a solução de NaOH 0,1M %. Na Figura 3 estão apresentados os resultados obtidos para índice de acidez do óleo e do biodiesel produzido a partir deste.

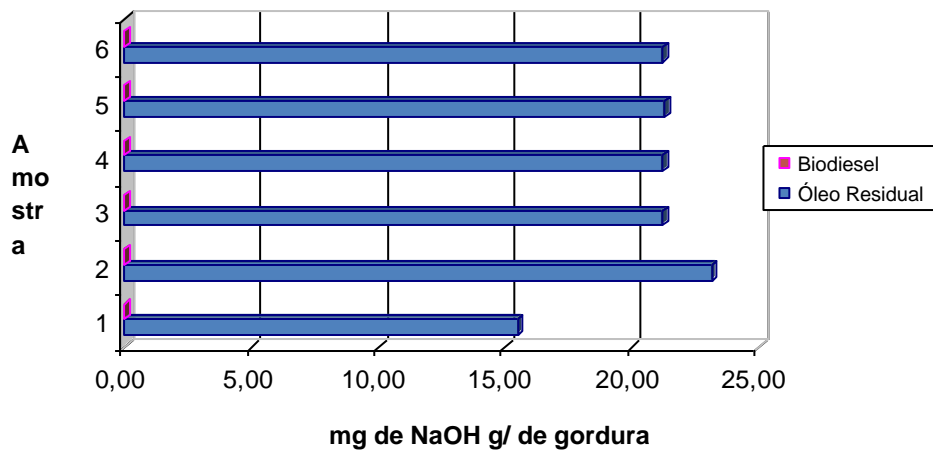


Figura 3: Índice de acidez

Para o cálculo do índice de acidez utilizou-se a equação (3):

$$V.f .5,61$$

$$AC \square$$

$$P$$

(equação 3)

Onde:

AC= índice de acidez.

V= volume de NaOH gasto na titulação em mL.

f= fator de correção do NaOH.

5,61 equivalente a gramas de KOH.

P= número de gramas da amostra.

Pelas normativas da legislação ANP nº 14 deve-se utilizar hidróxido de potássio KOH mais devido a falta do composto no laboratório de análise utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH). Obteve-se um resultado dentro das especificações estabelecidas obtendo-se de 0,1 a 0,5 mg de NaOH/g sendo as máximas encontradas para o biodiesel são de 0,50 mg de KOH/g.

POTÊNCIAL DE HIDROGÊNIO

O óleo residual e o biodiesel separados por amostras foram submetidos à medida de potencial de hidrogênio iônico (pH), onde o papel de pH foi inserido em cada amostra de óleo residual e biodiesel, e após 10 segundos retirado e comparada à faixa de pH de 0 a 14. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 4.

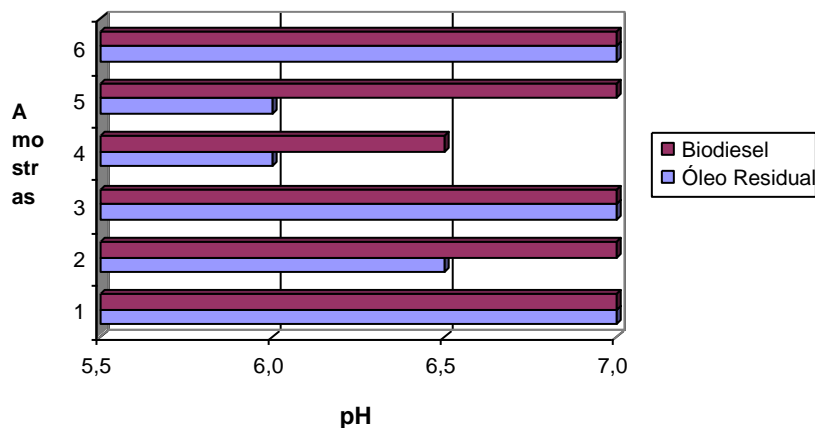


Figura 4: Resultados do pH de Óleo residual e Biodiesel

Os valores de pH mostram que o valor médio está entre 6,0 a 7,0 estes valores são determinados neutros, comparando com normatização se regulamenta que o pH para o

biodiesel deve-se apresentar neutro, isso proporciona aos motores a vida útil prolongada, não causando desgastes a bomba injetora ou ocasionando corrosão do motor.

Conclusão

O Brasil apresenta grande potencial para o desenvolvimento do biodiesel, mas para se fazer possível é preciso se enquadrar no equilíbrio entre economia e meio ambiente utilizando outras fontes de matéria-prima como o óleo residual e outras oleaginosas não exploradas desenvolvendo tecnologias e diminuindo a dependência do petróleo.

Para viabilidade deste bicomcombustível no mercado não se faz necessário apenas ser economicamente viável mais também se estabelecer segurança e qualificação ao mercado de combustíveis renováveis, estabelecendo padrões de qualidade que são encontrados dentro de normas especifica onde se comparou com os métodos físicos e químicos analisados de viscosidade, índice de acidez e pH obtidos no presente artigo.

Nos resultados dos parâmetros determinados para viscosidade não foi possível a comparação com as especificações, devido que a viscosidade medida foi dinâmica em (mPa.s) e para se comparar com as normas deveria se submeter a viscosidade cinemática em (mm²/s). Embora pode se constatar uma diminuição na viscosidade levando em conta os valores do óleo residual e biodiesel o que se faz um fator positivo.

Analisados os parâmetros das amostras de biodiesel foram apresentadas taxas de acidez entre 0,1 a 0,5 mg de NaOH/g usando-se hidróxido de sódio devido a falta de reagente no laboratório de análise onde podemos concluir que se obteve resultados que se enquadram na normatização que rege um valor de no máximo 0,50 mg de KOH/g.

Nas análises obtidas com o pH para óleos residuais e biodiesel constatou-se um pH neutro variando entre 6,0 e 7,0 o mesmo consta na normatização comparada para biodiesel demonstrando assim um resultado próximo ao estabelecido.

Referências Bibliográficas

COSTA, N.; P. R.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Revista Química Nova, Curitiba - PR , vol. 29,n.23. 2000.

Ministério da Indústria e do Comércio, MIC. Óleos Vegetais – Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa Brasília, DF, 1985.

DIB, H; F. Produção de Biodiesel a partir do óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura de um motor gerador. Dissertação obtenção de título de mestre, Ilha Solteira (SP), 2010.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, CE. Tecbio, 2003.

LÔBO, P. I; FERREIRA, C, L. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Revista Química Nova, São Paulo vol32. nº6. 2009.

RODRIGUES. P. R.P; Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel, Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol.13, nº 2, 2011. 7 ANP, Agencia Nacional de Petróleo, nº42, 2004.