

Energia alternativa: geração de biodiesel a partir de óleos residuais

Isadora GUILHERME BRANCO*¹; Maria Theresa BETTIN BOLDARINI *¹; Lisandra FERREIRA DE LIMA*²

Resumo

O panorama estabelecido atualmente sobre as fontes renováveis de energia sinaliza que sua relevância tem assumido um crescente papel na matriz energética mundial, uma vez que as reservas de combustíveis fósseis – devido a grande demanda energética - vêm sofrendo drásticas reduções e sua ampla utilização gera a necessidade de maior cuidado com as questões ambientais. Entre as alternativas renováveis de energia, o biodiesel mostra-se como uma alternativa altamente promissora. Biodiesel é uma fonte de energia renovável, ou seja, um combustível líquido, proveniente da biomassa, para veículos automotores, cujas fontes mais frequentes são óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais, que devem passar pelos processos de transesterificação, formação de microemulsões ou pirólise. A utilização de óleos residuais como matéria prima tem se tornado muito interessante, pois além do grande potencial energético, a reciclagem destes traria benefícios tanto na vertente sócio-econômica como também em função do baixo custo da referida matéria prima.

Palavras-Chave: Biodiesel, Óleo Residual, Transesterificação.

Abstract

On the current panorama for renewable energy signals that its relevance has increased in the global energy matrix, since the reserves of fossil fuels - due to the large demand for energy - have suffered drastic reductions and their widespread use makes concern for environmental issues necessary. Among the alternative renewable energy sources, biodiesel appears as a highly promising alternative. Biodiesel is a renewable energy source, that is to say a liquid fuel derived from biomass for the purpose of transport, whose sources are most commonly vegetable oils, animal fats and waste fats, which must undergo the process of transesterification, formation of microemulsions or pyrolysis. The use of waste oil as a raw material has become very appealing, because besides its potential for generating energy, recycling these has socio-economic benefits and the cost of the raw material is low.

Keywords: Biodiesel . Residual Oil . Transesterification.

1.Introdução

De acordo com Bacchi (2006), a principal fonte de geração de energia em grande escala é o petróleo, contudo, com o consumo constante e progressivo de combustíveis fósseis ocorre um aumento considerável da

^{1*} Estudante de Engenharia Ambiental pela UTFPR de Londrina. Contato: branco.isadora@hotmail.com
Estudante de Engenharia Ambiental pela UTFPR de Londrina. Contato: tetebettin@yahoo.com.br

² *Professora Doutora pelo Departamento de Engenharia Ambiental da UTFPR de Londrina. Contato: lisandra@utfpr.edu.br

contaminação do ar por gases e materiais particulados, provenientes da combustão incompleta desses combustíveis. Isso gera, com o tempo, graves danos ambientais e significativos problemas relacionados à saúde humana.

Biodiesel é uma fonte de energia renovável, ou seja, um combustível líquido, proveniente da biomassa, para veículos automotores, cujas fontes mais frequentes são óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais, que devem passar pelos processos de transesterificação, formação de microemulsões ou pirólise (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

A partir da publicação da lei 11.097/2005 no Diário Oficial da União em 13/01/2005, o biodiesel foi inserido oficialmente na matriz energética brasileira. A lei dispõe sobre os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao combustível mineral. Segundo dados fornecidos pela ANP, no período de 2008 à 2012, torna-se obrigatório a inserção de 2% de biocombustível ao óleo diesel. A partir de 2013, essa porcentagem sobe para 5%; assim, serão necessários 2,4 bilhões de litros/ano puro, para atender tal demanda.

Na atualidade, o grande problema da substituição do diesel para biodiesel é financeiro, haja vista o biodiesel ainda apresentar-se economicamente inviável. Isso porque o custo da matéria prima utilizada para a produção do biocombustível é de extrema importância, tendo em vista que a valorização da matéria prima constitui cerca de 70% do valor final do produto (CEPEA, 2006).

Uma opção, ambiental e economicamente viável, é utilizar como matéria-prima para a produção de biodiesel óleo residual proveniente de frituras provenientes de restaurantes, pastelarias, lanchonetes ou até mesmo de residências.

Estudos mostram que os óleos residuais, quando descartados no meio ambiente, normalmente, permanecem nos rios, provocando a impermeabilização dos leitos dos rios e terrenos, o que causa graves problemas de enchentes nas cidades. Isso tudo gera prejuízos socioambientais, de modo a influenciar de maneira efetiva o desequilíbrio ecológico da região afetada. Apenas parte do óleo residual possui destino

adequado como a fabricação de sabão, massa de vidraceiro ou para rações animais.

O descarte inadequado de óleos nas redes de esgoto sobrecarrega seu tratamento, o que, por seu turno, provoca um aumento estimado em 45% no seu valor, tornando, muitas vezes, inviável o oferecimento e manutenção deste benefício para grande parte da população devido ao seu alto custo. (BARBOSA et al.,1992)

O emprego de resíduos de óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada oriundos de frituras como matéria-prima para o biodiesel tem sido bastante estudado e sua viabilidade técnica comprovada (MENDES *et al.*, 1989; RABELO, 2001). Por meio de levantamentos acerca da oferta de óleos residuais possíveis de serem coletados, o Brasil revela um potencial de oferta superior a 30 mil toneladas anuais (HOLANDA, 2005).

O processo de produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha não se modifica muito do processo obtido de outras matérias-primas. Primeiramente, é necessário fazer a limpeza do óleo, a partir de processos físicos: filtragem e decantação. A filtração é utilizada para retirar os materiais sólidos e a água presente no óleo. Após a decantação, ocorre o processo químico de transesterificação entre um ácido graxo e um álcool. Como resultado da reação obtêm-se a formação de glicerina e o diesel, conforme figura 1.

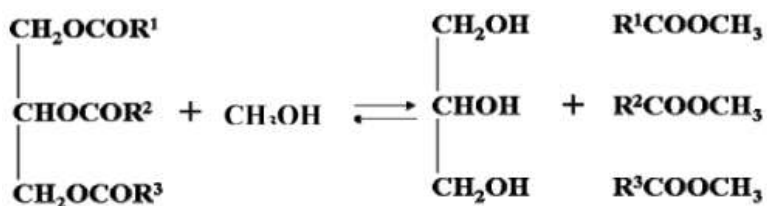


Figura 1: Reação geral de transesterificação

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivos: produzir biodiesel a partir de óleos residuais de fritura, mediante planejamento estatístico fatorial que possibilite otimizar a reação, visando a torna-la economicamente viável; e realizar um estudo para o destino da glicerina

formada como um dos subprodutos no processo de transesterificação. Assim, os resultados desse projeto auxiliarão no desenvolvimento de uma sociedade moderna, mais sustentável e preocupada com as questões ambientais.

2. Metodologia

2.1. Materiais e métodos da transesterificação

O desenvolvimento da pesquisa foi dividido em duas etapas. Na primeira fase, já concluída, realizaram-se reações de transesterificação usando como matéria prima o óleo de soja “limpo”, vendido comercialmente, visando a definir as quantidades máximas e mínimas a serem estudadas no planejamento experimental. Na Tabela 01, encontram-se as reações realizadas, suas respectivas razões molares e variáveis.

Tabela 01: Relações molares dos reagentes e variáveis presentes em cada reação

| ENSAIO | ÓLEO: CATALISADOR: METANOL | TEMPERATURA MÉDIA DO PROCESSO (°C) | ROTAÇÃO MÉDIA DO PROCESSO (rpm) | TEMPO DA REAÇÃO (min) |
|--------|----------------------------------|--|--|-----------------------------|
| 01 | 1:0,17:17,5 | 52 | 31 | 30 |
| 02 | 1:0,17:35 | 50 | 40 | 30 |
| 03 | 1:0,34:35 | 53 | 35 | 30 |
| 04 | 1:0,005:12 | 57 | 25 | 30 |
| 05 | 1:0,005:12 | 47 | 25 | 60 |
| 06 | 1:0,005:12 | 45 | 25 | 90 |
| 07 | 1:0,005:12 | 40 | 25 | 180 |

A segunda etapa, ainda em andamento, refere-se à realização de reações propostas por meio do planejamento de experimentos fatoriais 2^{4-1} . Espera-se, mediante as reações, ser possível a otimização do processo. As variáveis que se deseja maximizar são conversão, rendimento e seletividade. Na Tabela 02, estão as variáveis que serão consideradas e seus respectivos valores.

Tabela 02: Variáveis independentes do planejamento de experimentos fatorial

| Variável | Temperatura (°C) | Agitação (rpm) | Tempo reacional (horas) | Razão molar metanol/óleo |
|----------|------------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| +1 | 70 | 750 | 2 | 20 |
| 0 | 45 | 625 | 6 | 10 |
| -1 | 20 | 500 | 24 | 5 |

As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator de vidro, submerso em uma cuba contendo água, com temperatura controlada por meio de banho-maria e sob agitação mecânica (agitador de marca Spenser Cientific) de aproximadamente 25 rpm, agitação suficiente para a homogeneização dos reagentes.

No processo reacional, foram utilizadas diferentes razões molares de óleo: catalisador: metanol, essa relação variou conforme a Tabela 01.

Primeiramente o óleo foi aquecido a uma temperatura média de 50°C, podendo haver uma variação máxima de 10°C na temperatura da reação. Em seguida, foi realizada a produção de metóxido de sódio utilizando hidróxido de sódio (NaOH – CINÉTICA, P.A 97%) dissolvido em metanol (FMAIA, P.A. 99,8%). Posteriormente, o metóxido de sódio foi adicionado ao óleo previamente aquecido o que causou uma rápida reação exotérmica.

As reações foram conduzidas em tempos reacionais diferentes. Quais foram: 30 min, 1 hora, 1 hora e 30 min e 3 horas.

Ao final de cada reação, o produto reacional foi colocado em um funil de decantação, e após 24 horas de repouso, pôde-se ver a separação em fases.

Posteriormente, com a finalidade de remover o excesso de reagentes presentes e garantir a qualidade do combustível formado, o biodiesel passou por lavagens consecutivas com água destilada.

Como o projeto apresenta-se em andamento, serão realizados testes de análise de acidez, densidade e viscosidade, em triplicata, para a

caracterização e a avaliação do produto final. Também serão realizadas ainda análises físico-químicas nos produtos das reações apresentadas anteriormente, cujos resultados obtidos serão comparados entre as etapas propostas no estudo, buscando determinar o melhor procedimento, tanto em relação a custos, quanto à eficiência energética do biocombustível formado.

O óleo residual foi obtido a partir de doações da comunidade acadêmica que participa, voluntariamente, do projeto.

2.2. Destino renovável para a glicerina formada a partir da produção de biodiesel

Para a execução dessa etapa do projeto, utilizar-se-á a metodologia proposta por Leite e Moura (2007).

3. Resultados Parciais

Todas as análises que serão descritas abaixo foram realizadas após a decantação do produto e a separação em fases. A partir da metodologia apresentada, espera-se que a fase superior apresente a formação de ésteres de ácidos graxos, ou seja, biodiesel. Espera-se também que a fase inferior seja composta por glicerina e outros subprodutos da reação.

Os resultados preliminares nos mostraram, em uma primeira análise, que os efeitos da quantidade de catalisador e metanol na reação de transesterificação influenciam no resultado do processo. No ensaio 01 (Tabela 1), observou-se a separação em duas fases – biodiesel e glicerina. Cabe salientar que a fase mais densa saponificou parcialmente. Esse fenômeno também foi percebido no ensaio 03 - ambos com maiores quantidades de catalisador. Acredita-se que a saponificação das reações tenha ocorrido em função da grande quantidade de catalisador no processo.

No ensaio 02, além da alta quantidade de catalisador e do aumento da quantidade de metanol, o tempo reacional de 30 minutos mostrou-se insuficiente para alcançar o equilíbrio da reação. Isso pode ser observado no

produto da reação, onde verificou-se a formação de duas fases líquidas e ambas contendo óleo, comprovando que a reação não ocorreu completamente.

Outro fator que se mostrou significativo foi a alteração da temperatura, uma vez que o ensaio 04, ao apresentar temperatura constante durante a transesterificação, apresentou uma conversão de 80% dos reagentes no produto esperado (biodiesel).

As demais reações (05, 06 e 07) apresentaram resultados próximos, isto é, o volume encontrado de biodiesel e glicerina nessas reações não apresentou variações significativas.

Nas figuras 02 e 03, podemos visualizar amostras dos resultados das reações de transesterificação obtidas em laboratório em escala piloto. Na figura 02, verifica-se a fase superior do processo (o biodiesel), e na figura 03, a fase inferior das reações (a glicerina).



Figura 02 - Fase superior dos experimentos após decantação.



Figura 03 - Fase inferior dos experimentos após decantação.

Diante das reações de transesterificação analisadas, pudemos observar como as variáveis interferiam durante o processo de formação do produto. Em relação à temperatura, notou-se que grandes variâncias causavam irregularidades nos produtos obtidos. Foi possível notar que, quando a temperatura apresentava-se inferior a 45°C, acontece a saponificação do produto, mas quando a temperatura é maior que 55°C, ocorre a evaporação do metanol, retirando-o da reação. Assim, pudemos concluir que, para a variável temperatura, o valor ideal apresenta-se entre 45°C e 55°C.

Ao analisar a variável concentração dos reagentes, tivemos a preocupação em evitar o seu desperdício, além do cuidado com o excesso de catalisador (NaOH), o qual poderia levar à saponificação da reação. Assim, concluiu-se que a relação molar ideal para a transesterificação é de 1 mol de óleo : 0,05 mol de catalisador : 12 mol de metanol. Com essa proporção, a reação acontecia como esperado, ao contrário do que ocorreu quando foi dobrada a quantidade de catalisador ou de metanol da reação.

Outro fator significativo durante o processo de transesterificação foi a agitação utilizada. Observou-se que, ao se utilizar uma rotação superior a 25 rpm, ocorria a formação de vórtices na solução, não permitindo que a mesma fosse agitada e misturada de maneira homogênea. Isso também acontecia com rotações inferiores ao valor estabelecido, pois a rotação não era suficiente para manter o padrão de agitação esperado para a reação.

Por fim, examinamos a variável tempo de reação. Nas reações que ocorreram com os tempos de 30 minutos, 1 hora e 1 hora e 30 minutos pôde-se observar a presença de óleo nas duas fases, concluindo-se que o tempo de reação não foi suficiente para que o processo ocorresse por completo. Na reação de 3 horas, notamos a formação completa do produto final, comprovando a interferência do mesmo na reação.

4. Conclusão

A partir dos ensaios feitos, pudemos concluir que as variáveis temperatura, tempo de reação, relação molar e agitação interferem diretamente no resultado do produto a ser obtido na reação de transesterificação.

Com os padrões definidos em laboratório, conseguiu-se estabelecer um protótipo reacional, definindo os melhores pontos para cada variável do processo de transesterificação, de forma a se potencializar a formação de biodiesel e, por conseguinte, reduzir os custos.

REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Portaria de Qualidade**, 2003. Disponível em <[http:// www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp](http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp)>. Acesso em ago. 2012
- BACCHI, M. R. P. **Brasil - gerando energia de biomassa, limpa e renovável**. 2006. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/especialagro>>. Acesso em ago 2012.
- BARBOSA, M. F. S. et al. **Efficient fermentation of Pinus sp. acid hydrolysates by an ethanologenic strain of Escherichia coli**. Disponível em <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1599258>>. Acesso em ago 2012.
- GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, coordenação de publicações, 2005.
- LEITE, D.B.C.; MOURA, C.V.R. **Polímeros (policarbonatos, poliésteres, poliésteres) – Uma nova rota sintética com uso de glicerol**. Disponível em <<http://www.ufpi.br/19sic/Documentos/RESUMOS/Exatas/Diego%20Botelho%20Campelo%20Leite.pdf>> . Acesso em junho 2012.
- LISBOA, S.M.P.; NUNOMURA, S.M.; **Produção de biodiesel a partir de óleos residuais**. Disponível em <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0433-1.pdf>>. Acesso em ago.2012.
- MENDES, A.P.C.S. *et al.*, **Emprego de óleos vegetais para fins carburantes**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). 1989.
- RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p.768-775, 2009.
- TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G.; **Biodiesel: uma energia alternativa e verde**. Disponível em: <<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/viewArticle/765>> . Acesso em ago.2012.