

BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL E ETANOL HIDRATADO: PERSPECTIVA DE PRODUÇÃO E QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA

Simony Marques da Silva Gandine¹, Luciana de Souza Lorenzon², Tatiane Moulin³, Msc.Tércio da Silva de Souza⁴

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Campus de Alegre, Rua Principal s/n, Distrito de Rive – CEP: 29.520-000, Alegre – ES, e-mail: marquesgandi@hotmail.com¹; lucianaloren27@gmail.com²; tatiane_moulin@hotmail.com³; tssouza@ifes.edu.br⁴

Resumo

O biodiesel aparece como uma fonte estratégica de energia renovável em substituição do óleo diesel e outros derivados do petróleo, podendo ser obtido, através de um processo de transesterificação. A finalidade deste estudo foi a obtenção do biodiesel por meio da transesterificação alcalina do óleo residual com etanol hidratado. A reação de transesterificação etílica do óleo residual com etanol hidratado ocorreu de maneira eficiente com um rendimento médio em massa de 92,47%. As propriedades físico-químicas realizadas no biodiesel (índice de acidez, densidade, ponto de fluidez, água/sedimentos e umidade/matéria volátil) mostraram que este, atende de maneira satisfatória os limites estabelecidos pela resolução ANP N°7 de 19.03.2008, porém uma gama maior de análises físico-químicas devem ser realizadas para uma melhor caracterização do biocombustível. Os resultados obtidos nas misturas de Biodiesel/Diesel indicaram que até uma proporção B80 as propriedades analisadas oscilam muito pouco, o que indica que a mistura do biodiesel no diesel não afetam de maneira significativa as suas propriedades e além disso atendem os limites estabelecidos pela ANP, 2003.

Palavras-chave: óleo residual, biodiesel, energia renovável, propriedades físico-químicas

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

A utilização do biodiesel apresenta uma enorme contribuição ao meio ambiente, pois reduz os níveis de poluição ambiental, sendo uma fonte estratégica de energia renovável em substituição do óleo diesel e outros derivados do petróleo. Seu uso traz inúmeras vantagens em relação ao diesel de petróleo, a começar pelo fato de ser um combustível 100% renovável e há também ganhos ambientais em relação à redução na emissão de poluentes na atmosfera. O uso do biodiesel na sua forma pura (B100) diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% (SILVA et al., 2008).

No Brasil, durante a década de 40 surgiram as primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fontes de energia. Durante os períodos de crise no petróleo (década de 70 e 90) foi criado um programa, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia em outubro de 1980, esperava-se estabelecer a mistura de 30% de óleos vegetais ou derivados ao diesel e, em longo prazo, uma

substituição total do mesmo. Com o passar dos anos a alternativa tecnológica viável para a utilização de óleos e gorduras passou a ser a produção de biocombustíveis através da transesterificação de óleos vegetais (SILVA et al., 2008).

No final do século XX, diversos estudos foram realizados por comissões interministeriais em parceria com Universidades Federais, Estaduais, Privadas e Centros de pesquisas. Em 2002, a etanolise de óleos vegetais apesar de suas limitações tecnológicas em relação a metanolise foi escolhida como a rota principal para a produção do biodiesel, devido a grande produção de etanol no Brasil. O Ministério de Ciência e Tecnologia em 30 de outubro de 2002 apresentou o PROBIODIESEL, um programa de substituição ao uso do diesel de petróleo. Inicialmente foi sugerida, nesse programa, a substituição do diesel consumido no Brasil pela mistura B5 (5% biodiesel e 95% diesel) até o ano 2005 e num período de 15 anos a substituição pela mistura B20 (20% biodiesel e 80% diesel) (VIGLIANO, 2003).

O biodiesel pode ser classificado como um combustível alternativo, de natureza renovável,

que oferece vantagens sócio-ambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores do ciclo Diesel. Enquanto produto apresenta as seguintes características (SILVA et al., 2008):

- (a) é virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos;
- (b) possui viscosidade e ponto de fulgor superior ao diesel de petróleo;
- (c) apresenta excelente lubrificidade;
- (d) é perfeitamente miscível no óleo diesel;
- (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas regionais;
- (f) é considerado como fonte não emissora de gases de efeito estufa;
- (g) possui uma biodegradabilidade satisfatória, apresentando facilidade de degradação em ambientes aquáticos e terrestres;
- (h) possui baixa toxicidade em relação ao diesel de petróleo.

No Brasil, a vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo território, o que influi nos custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol. Sobre ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem em relação ao metanol, pois este último é derivado de petróleo, não renovável, enquanto o etanol é proveniente de fontes renováveis (MEDICI, 2005).

Assim, a redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel torna-se essencial. Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel.

A reciclagem do óleo residual como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por esta razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversos óleos vegetais, mas principalmente pela possibilidade de reaproveitamento de óleos residuais para sua obtenção.

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel: A primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, por se tratar de um resíduo; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol

freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (DIB, 2010).

Para ser utilizado como combustível, o biodiesel deve apresentar algumas características técnicas imprescindíveis: reação de transesterificação completa (ausência total de ácidos graxos), e alta pureza sem traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação (COSTA NETO, 2000).

Este estudo tem como finalidade a obtenção do biodiesel por meio da transesterificação alcalina de óleo residual com etanol hidratado e avaliação das perspectivas de produção mediante as propriedades físico-químicas de acordo com as especificações da Resolução ANP N^o7,19.03.2008 - DOU 20.03.2008, bem como as suas misturas com o diesel.

Metodologia

O óleo residual foi coletado em recipiente plástico no restaurante do IFES - Campus Alegre, em dias alternados e permaneceu em repouso para a decantação dos sólidos suspensos (materiais indesejáveis no processo de produção do biodiesel). Após decantação, o óleo residual foi submetido à avaliação da presença de água por aquecimento a 80°C. Em seguida o óleo foi submetido à reação de transesterificação com etanol hidratado em meio alcalino, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador (1% da massa de óleo), a reação ocorreu sob agitação mecânica a uma temperatura 55°C por 40 minutos sendo acompanhada por cromatografia em papel com butan-2-ol e ácido acético (20:4) como eluente e a revelação foi feita com vapor de iodo (TOMASEVIC et al., 2003).

Após reação a mistura foi transferida para um funil de separação e acrescentada uma solução de ácido cítrico/metanol (50% m/v) para neutralização e separação das fases. A fase éster (biodiesel) foi lavada com água destilada a temperatura de 90°C (4 x 100mL) até completa eliminação dos resíduos de reação. Ao biodiesel foi adicionado MgSO₄ anidro sendo em seguida submetido a filtração e secagem em estufa a 105°C por 24 horas.

Foi efetuada a determinação das propriedades físico-químicas do Biodiesel e da mistura Biodiesel/Diesel nas proporções (B0 a B100).

Índice de Acidez:

A determinação do índice de acidez foi efetuada através do método proposto por IAL, 1974. Esta análise visou detectar a presença de acidez em excesso no biodiesel o que implicaria em danos nos tanques de armazenamento e nas tubulações de condução do combustível.

Densidade:

Para a determinação da densidade foi utilizado método proposto por IAL, 1974. Tal propriedade

exerce grande influência na circulação, injeção do combustível e comercialização do produto que sofre variação do volume com a mudança da temperatura.

Ponto de fluidez:

De acordo com a norma ASTM-D 97 o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas. O teste foi feito segundo método proposto pelo Portal do Biodiesel, 2007.

Água e sedimentos:

Para a determinação desta propriedade foi utilizado método proposto pelo Portal do Biodiesel, 2007. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biodiesel, podendo torná-lo corrosivo e os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e prejudicar o funcionamento adequado dos motores. O ensaio para teor de água e sedimentos

foi executado pela centrifugação de um determinado volume de amostra.

Umidade e matéria volátil:

A determinação da umidade e matéria volátil foi efetuada através do método proposto por IAL, 1974. Esta análise visou detectar a umidade e materiais(substâncias) voláteis, cujos valores são expressos em porcentagem a partir da perda de peso sobre o peso da amostra.

Resultados

A produção do biodiesel derivado do óleo residual foi realizada por uma reação de transesterificação em meio alcalino, tendo como catalisador o NaOH e etanol hidratado como agente transesterificante. Como produto desta reação obteve-se os ésteres etílicos e o glicerol. Após todo processo de purificação obteve-se um rendimento médio em massa de 92,47%. O óleo usado no processo de transesterificação, assim como o biodiesel obtido foram submetidos a análises físico-químicas, e os resultados podem ser observados na Tabela1.

Tabela 1. Caracterização físico-química do biodiesel de óleo residual

Propriedades	Óleo Residual	*Limites	Biodiesel	*Limites
Índice de acidez(mg KOH/g)	0,0117	Anotar	0,0879	máx 0,8
Densidade (g/cm ³)	0,9632	Anotar	0,8608	máx 0,860 - 0,900
Ponto Fluidez (°C)	Anotar	Anotar	-10,0	máx 0,28
Água e sedimento (%)	2,6	Anotar	<0,05	máx <0,05
Umidade e matéria volátil (%massa)	0,77	Anotar	0,85	Anotar

*Limites estabelecidos na resolução ANP N°7, 19.03.2008 - DOU 20.03.2008.

As misturas do Biodiesel de óleo residual/Diesel ficaram estáveis e uniformes, não houve separação de fases, permanecendo assim por mais de 40 dias a temperatura ambiente. Tais misturas foram submetidas à análise de acidez e densidade, que são parâmetros de fundamental importância na caracterização de um biodiesel de boa qualidade. Os resultados que indicam o comportamento da acidez e da densidade obtidos nestas análises estão representados na Figura 1.

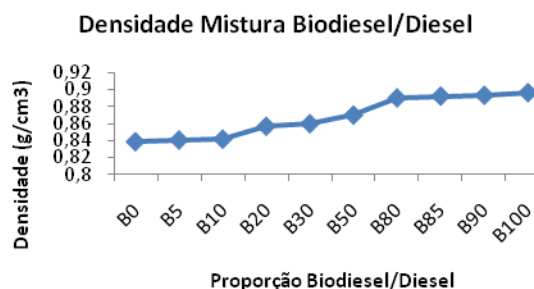
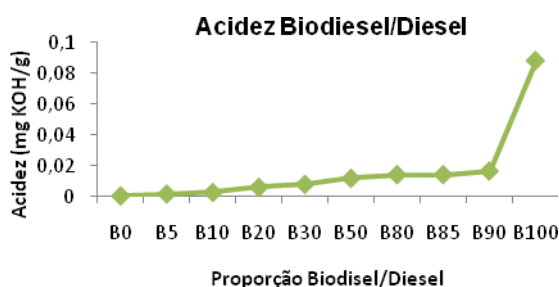


Figura 1. Comportamento das propriedades físico-químicas da mistura Biodiesel de Óleo Residual/Diesel

Discussão

A reação de transesterificação etílica do óleo residual com etanol hidratado ocorreu de maneira eficiente com um rendimento médio em massa de 92,47%. As propriedades físico-químicas realizadas no biodiesel (índice de acidez, densidade, ponto de fluidez, água/sedimentos e umidade/matéria volátil) mostraram que este, atende de maneira satisfatória os limites

estabelecidos pela resolução ANP N°7 de 19.03.2008, porém uma gama maior de análises físico-químicas devem ser realizadas para uma melhor caracterização do biocombustível.

Os resultados obtidos nas misturas de Biodiesel/Diesel indicaram que até uma proporção B80 as propriedades analisadas oscilam muito pouco, o que indica que a mistura do biodiesel no diesel não afeta de maneira significativa as suas propriedades e além disso atendem os limites estabelecidos pela ANP, 2003.

Segundo FERRARI (2004) a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool e a temperatura esta correlacionada com o tempo de reação. Porém alguns autores afirmam que a temperatura de reação acima de 60°C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise. Logo, a temperatura de aproximadamente 55°C foi adotada de modo a se obter uma conversão satisfatória de ésteres etílicos, não ultrapassando a temperatura do ponto de ebulição do etanol.

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que vai condicionar o funcionamento e o tempo de vida de um motor, assim, é essencial, garantir um produto de qualidade, sendo de fundamental importância que este atenda as especificações da Resolução da ANP N° 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Segundo a ANP, o biodiesel deve apresentar: índice de acidez até 0,80 mg KOH/g, o teor de água e sedimentos deve ser menor que 0,05. Analisando os resultados apresentados na tabela 1 acima, o biodiesel obtido apresenta o teor de água e sedimentos mais elevado que o máximo permitido (<0,05). De acordo com MEDICI, para B100 é particular importante porque a água pode reagir com os ésteres, fazendo ácidos graxos livres, e pode contribuir para o crescimento microbiano nos tanques de armazenamentos. Os sedimentos podem obstruir filtros de combustíveis e podem contribuir à formação de depósitos em injetores e em dano no motor.

Conclusão

Embora não tenham sido determinados todos os parâmetros estabelecidos pela ANP, pode se dizer que o biodiesel se apresenta com qualidade satisfatória. Apesar do grande número de variáveis que afetam o processo de obtenção do biodiesel, demonstra-se com esse trabalho, que é possível realizar a reação de transesterificação do óleo residual sem equipamentos sofisticados, enriquecendo assim a possibilidade do aproveitamento do óleo residual como uma fonte

de energia renovável que promove um desenvolvimento sustentável, social e econômico.

Referências

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods recommended practices of the American oil Chemist' Society. 4th Ed. Champaign. USA. A.O.C.S., 1995 [A.O.C.S. Recommended practice Cd1 – 25].
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, Portaria ANP 255. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf. Acesso em: 01 de março de 2011.
- COSTA NETO, P. R.; RAMOS, L. P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, vol. 23, No. 4, 2000.
- DIB, F. H. Produção de Biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto - gerador. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.
- FERRARI, R. A., Oliveira, V. S. e Scabio, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, p. 19-23, 2005.
- IAL. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo: 553p, 1985.
- MEDICI, E. Biodiesel pelo processo de transesterificação com etanol. Engenheiro eletricista, formado pela UCP Rua Mosela 836/ apt 202 - Petrópolis - RJ.
- PORTAL DO BIODIESEL. Disponível em: <http://www.biodiesel.br.com>. Acesso em: 01 de março de 2011.
- TOMASEVIC, A. V., MARINKOVIC, S. S. Methaonysis of used fryng oil. **Fuel Processing Technology**, v.81, p. 1-6, 2003.
- VIGLIANO, R. Combustível socialmente correto. **Brasil Energia**. 274, p. 54-55, 2003.