

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MISTURAS DE ÓLEOS RESIDUAIS E DE SOJA EM REATOR A ENERGIA SOLAR

Fabiano Almeida Nascimento; Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, campus Paulo Afonso

Resumo: Considerando o alto valor financeiro final do biodiesel em relação ao diesel, estratégias têm sido buscadas para redução de custos dos processos de produção que viabilizem sua maior utilização. Visando a potencial redução dos custos na produção de biodiesel através do processo de transesterificação alcalina homogênea utilizando misturas binárias de óleos de soja e residual, o presente trabalho levanta a discutir a proposta de redução de custo na produção através do uso de misturas binárias de óleos em diferentes proporções observando o índice de acidez – limite de 0,5 % – para que haja uma única etapa reacional. Trata-se ainda da projeção e construção de um reator para o processo de transesterificação que seja alimentado de forma autossustentável pelo uso de energia solar: energeticamente através de um coletor solar sustentável, e eletricamente por um sistema solar fotovoltaico off-grid. O desenvolvimento do protótipo do reator para produção de biodiesel alimentado unicamente por energia solar atestou que o sistema é viável para o processo de transesterificação utilizando óleo de soja puro, visto que o teor de éster do biodiesel produzido foi de 97,6 %. Obteve-se também sucesso na utilização de uma mistura binária com 16 % (v/v) de óleo residual para produção de biodiesel no reator supracitado, apresentando em todas as análises teor de éster maior que 96,5 %.

Palavras-chave: Biodiesel; Transesterificação; Óleos Residuais; Energia Solar.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são responsáveis, atualmente, por atender cerca de 80 % da demanda energética mundial, no entanto a expectativa de um futuro desabastecimento associado a problemas ambientais como por exemplo a poluição atmosférica tem conduzido a comunidade científica a buscar combustíveis alternativos que possam em curto prazo substituir parcial ou integralmente aqueles derivados do petróleo (PIETRO et al., 2015).

Neste contexto, tem-se o biodiesel (B100), um combustível alternativo que, possivelmente, poderá substituir, parcialmente, o diesel como fonte primária de energia para transporte (ALAMASYAH et al., 2010). O B100 é definido pela ASTM internacional como sendo um combustível composto de ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais, gordura animal, óleo residual ou microalgas (MOSER, 2009).

Já é consenso que o preço da biomassa impacta diretamente o custo do processo de produção do biodiesel. O aumento no preço dos óleos comestíveis tem levado ao aumento do custo do biodiesel. Por outro lado, a produção em larga escala deste combustível com base em óleos comestíveis pode levar a redução da disponibilidade de alimentos. Portanto, utilizar biomassa de baixo custo é a primeira atitude a ser tomada na direção de tornar o processo de produção do B100 economicamente mais atrativo (KNOTHE et al., 2006).

A solução mais viável para problemática é empregar biomassas alternativas de qualidades e custos menores. Dentre as diversas espécies oleaginosas com triglicerídeos de baixo custo, pode-se elencar: a) Óleos de oleaginosas não comestíveis (OONC), tais como, os de pinhão-

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

manso, de babaçú, de oiticica e outras; b) Óleos ácidos (OA), que são subprodutos do refino de óleos vegetais; c) Gorduras animais (OGA), ex.: sebo bovino, gordura suína, gordura de frango, gordura de peixe, gordura de mocotó etc.; d) Gorduras residuais (OGR), ex.: óleos de residuais de frituras e gorduras residuais de restaurantes etc. (CAVALCANTI, 2013).

Os óleos residuais originados no processo de frituras de alimentos poderiam ser amplamente aplicados no processo de produção de biodiesel, contudo, a dificuldade está relacionada à ausência de políticas governamentais que auxiliem na introdução de uma cultura de reciclagem do óleo residual nas residências do país. Na maioria dos casos, tais óleos residuais de fritura apresentam descarte inadequado na rede coletora de esgoto através das pias, ralos etc. Estima-se também que o tratamento de esgotos com a presença de oleaginosas, torna-se em média 45% mais oneroso (REFAAT *et al.*, 2008). Tendo assim um aumento considerável nas dificuldades referentes ao tratamento do esgoto, enfatizando que o óleo que é descartado no ralo da pia da cozinha além de causar mau cheiro vai diretamente para rios e oceanos, através das tubulações (PARAÍSO, 2008).

Todavia, muitas dessas biomassas alternativas contêm altos teores de ácidos graxos livres (AGL) e água, que afetam negativamente o processo de produção do biodiesel, promovendo a reação de saponificação, que consome o catalisador, e de hidrólise dos ésteres (KNOTHE *et al.*, 2006). Sendo os sabões substâncias tensoativas, a formação destes no processo de transesterificação dificultará a etapa de separação das fases da mistura reagente, pois a emulsão formada se torna estável. Geralmente o biodiesel produzido a partir dessas fontes oleaginosas necessita sofrer esterificação via ácida para redução do teor de ácidos graxos livres (AGL), seguida de transesterificação alcalina para a obtenção dos ésteres alquílicos. Aumentando assim o custo de produção (KNOTHE *et al.*, 2006).

O processo de produção de biodiesel por transesterificação em meio homogêneo, configura a rota predominante na obtenção desse biocombustível, onde elevados rendimentos mássicos são alcançados. A busca por outras rotas tecnológicas ou o melhoramento da reação de transesterificação visando à redução de gargalos dessa rota dominante para diminuição de custos é uma inquietação dos grupos de pesquisas no mundo, pois a transesterificação configura um processo altamente demandante de energia que pode tornar o biocombustível não competitivo frente aos combustíveis de origem fóssil disponíveis no mercado (GULUM e BILGIN, 2016).

Baseado nos argumentos supracitados, o presente trabalho teve como objetivo abordar a problemática de produzir um biodiesel usando rota metálica de forma mais econômica através do processo de transesterificação direta de misturas de óleos de soja e rejeitos de frituras em diferentes proporções de modo que a acidez da matéria-prima não ultrapassasse 0,5%, justificando uma única etapa reacional, e contribuir para redução de poluentes que são descartados indevidamente no meio ambiente (óleos residuais). Ainda como foco do trabalho, projetar, construir e avaliar a eficiência de um reator para produção de biodiesel composto por um sistema de aquecimento que, a partir de um coletor solar sustentável e de um sistema de geração de energia fotovoltaica, objetiva atender todas as demandas energéticas do processo de transesterificação alcalina homogênea através de fontes renováveis de energia.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Coletor solar

A reação de transesterificação alcalina homogênea geralmente necessita de circulação de água aquecida em um reator encamisado. Buscando a viabilidade técnica, ganho econômico e diante da disponibilidade de determinados materiais, decidiu-se que o sistema de

aquecimento se daria através de um coletor solar sustentável baseado no Manual de Construção e Instalação de Aquecedor Solar Composto de Produtos Descartáveis da CELESC, constituído basicamente de garrafas PET, caixas de leite *Tetra Pak* e canos de PVC, pintados em preto fosco, sendo o dimensionamento do sistema de aquecimento feito a partir da previsão da quantidade nominal de produção de biodiesel do protótipo.

Depois de finalizada a construção do protótipo, a variação de temperatura do volume de água a ser aquecido pelo coletor solar para aquecimento da reação foi mensurado e analisado para observar se a quantidade de calor absorvido pelo coletor seria suficiente para atender as demandas energéticas do processo.

2.2 - Sistema de alimentação com placa fotovoltaica

O estudo solarimétrico e fotovoltaico foi baseado nas informações contidas no Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos da CRESESB – CEPTEL, levando em consideração a previsão do consumo das cargas elétricas. Os valores de potência elétrica dos equipamentos a serem utilizados foram levantados e uma projeção do consumo em Wh feita para todo o processo de produção do biodiesel, sendo este valor, por consequência, a potência mínima do sistema fotovoltaico. A quantidade de baterias utilizadas foi definida considerando a potência de consumo e o tempo de uma batelada de produção de biodiesel.

2.3 - Reator sustentável

O reator dotado de sistema de agitação, mostrado na Figura 1, foi concebido a partir do dimensionamento baseado em textos de operações unitárias na literatura especializada (FOUST, 1982) e foi montado a partir de materiais residuais da construção civil além de um motor de ventilador, um rolamento e um recipiente de vidro. O sistema de potência de energia elétrica foi feito com base em um sistema fotovoltaico *off-grid* e o sistema de bombeamento montado com uma bomba reutilizada de máquina de lavar. O controle de velocidade do agitador foi concebido a partir de um circuito de variação de tensão AC basicamente composto por um *DIAC* e um *TRIAC*, conforme Figura 2.

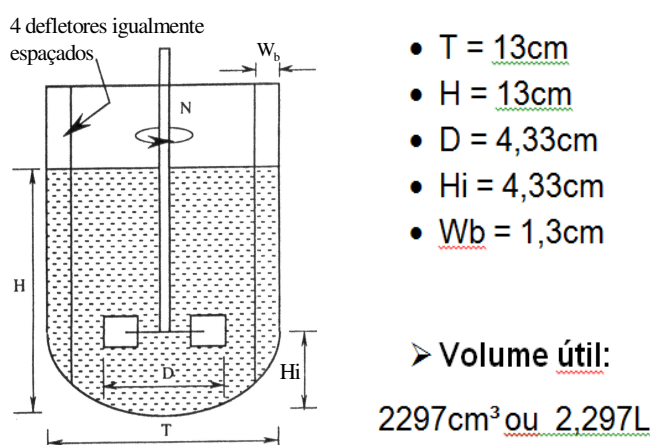


Figura 1 – Dimensões do reator construído (Fonte: Autoria própria)

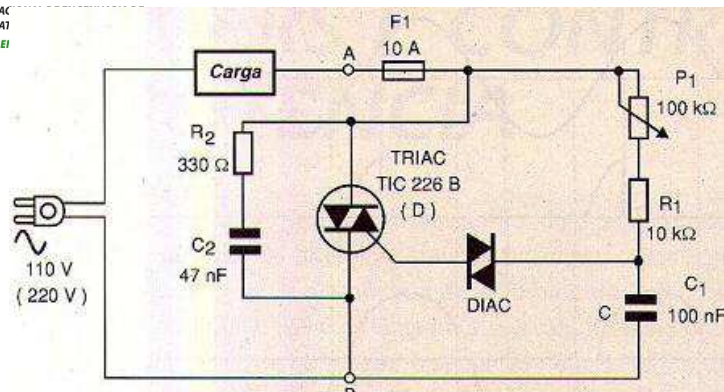


Figura 2 – Circuito utilizado para controle de velocidade do agitador (Fonte: BRAGA, 2014).

2.4 - Produção de biodiesel

O B100 derivado de óleo de soja, 2,2 L, foi produzido através da reação de transesterificação alcalina homogênea (catalisador: metóxido de potássio, 1% w/w, com relação à massa de óleo). As misturas com o óleo residual ao de soja foram realizadas com base gravimétrica nas proporções de 3,5, 5,0, 10,0 e 16,0 % w/w. O reator químico conforme descrito anteriormente imerso em um barrilete de 20 L adaptado para funcionar como um reator encamisado do qual circulava a água proveniente do coletor solar. Foi realizada a aferição da temperatura de reação por meio de um termômetro de digital imerso no reator onde estava ocorrendo a reação de transesterificação, e a agitação mecânica foi obtida com o auxílio de um impelidor do tipo pás projetado conforme mostrado na Figura 1. As condições operacionais dessas etapas foram: a) temperatura de 50° C; b) pressão de 1 atm; c) rotação do agitador mecânico de 300 rpm; d) razão molar álcool/óleo de 6:1; e e) tempo reacional de 1 h. Ao final da reação, procedeu-se a separação da glicerina da mistura reacional com o auxílio de um funil de decantação.

2.5 - Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez dos óleos de soja e de rejeito de frituras e suas misturas binárias (OR-X) nas proporções de 3,5, 5,0, 10,0 e 16,0% de óleo residual adicionado ao óleo de soja puro (grau alimentício), preparadas gravimetricamente, estes óleos foram homogeneizados e pesado uma alíquota de 2g para cada amostra, em um erlenmeyer de 125 mL. Foi adicionado 25 mL de uma solução éter-etanol na proporção de 2:1 neutra e duas gotas de indicador fenolftaleína (em solução alcoólica 5%). A mistura resultante foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea. De posse do volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação, obteve-se o índice de acidez da amostra com o auxílio da Equação 1.

$$I.A \% = \frac{V \cdot f \cdot 100 \cdot 0,0282}{m} \quad (1)$$

IA%: índice de acidez da amostra (percentual)

V: Volume de hidróxido de sódio 0,1M gasto na titulação

f: fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1M

m: massa da amostra de óleo (g)

2.6 - Análise composição química do biodiesel

A composição química do biodiesel produzido foi analisada por cromatografia gasosa, com cromatógrafo de marca Ciola Gregory,

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

modelo CG Máster, coluna Carbowax (dimensão de 30,0 m de comprimento, $5,3 \times 10^{-4}$ m de diâmetro interno e espessura da fase estacionária de $1,0 \times 10^{-9}$ m). Usou-se o hidrogênio (White Martins $\geq 99,99\%$) como eluente. Os padrões do EMAG foram adquiridos a Sigma-Aldrich. Determinou-se também por cromatografia gasosa a composição de teor de ésteres no biodiesel produzido.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação do posicionamento ideal em relação ao sol para o coletor solar e o painel fotovoltaico foi feita conforme descrito no Manual de Construção e Instalação de Aquecedor Solar Composto de Produtos Descartáveis da CELESC. Paulo Afonso, local de realização dos testes no protótipo, se localiza geograficamente nas coordenadas $09^{\circ} 24' 22''$ S e $38^{\circ} 12' 53''$ W. Esta localização geográfica é fundamental para a determinação da inclinação do painel solar que deve ser igual, em graus, à latitude do local de aplicação do protótipo (Cerca de 10° nesse caso). Ainda segundo o Manual supracitado, a inclinação da placa solar fotovoltaica se dá para o norte, tendo em vista o movimento relativo do sol e a inclinação da terra em relação ao seu próprio eixo.

O dimensionamento das baterias utilizadas no sistema fotovoltaico *off-grid* e da própria placa solar fotovoltaica se deu a partir do levantamento do tempo da reação de produção do biodiesel e da potência dos equipamentos elétricos utilizados no protótipo: a bomba e o motor do agitador. O esquema do circuito elétrico do sistema montado é mostrado na Figura 3.

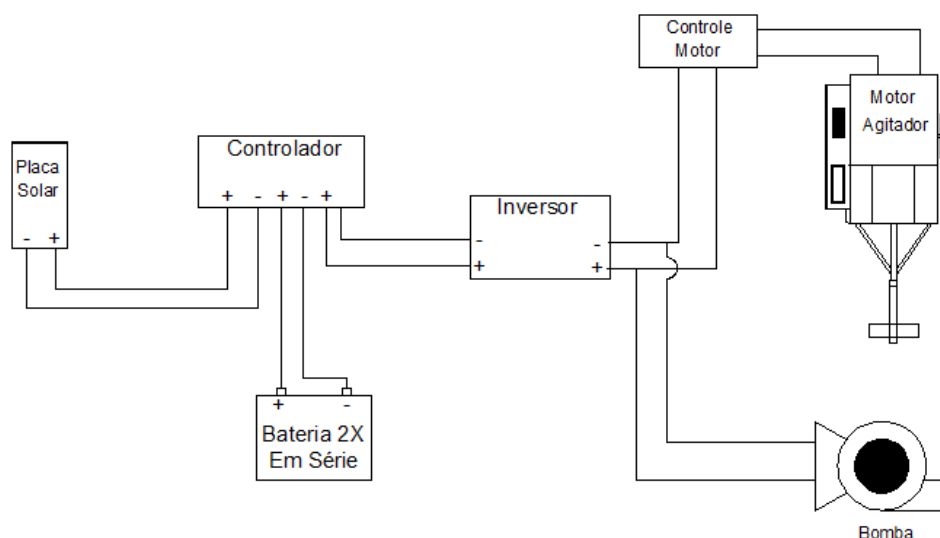


Figura 3 – Esquema do circuito elétrico utilizado no protótipo. (Fonte: Autoria própria)

O coletor solar foi instalado no pátio do prédio do curso de biocombustíveis do Instituto de Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), localizado na cidade de Paulo Afonso-BA. Os valores de temperatura no coletor solar foram avaliados no período da manhã. O estudo indicou que a partir das 9 horas da manhã, em local com insolação, a temperatura aferida no termômetro foi de 40°C , havendo picos de temperatura no coletor por volta das 12 horas com temperaturas médias de 51°C .

Segundo Cavalcanti (2016) a produção de biodiesel metílico pode ser realizada na faixa de temperatura entre 30 e 50°C . Após estudos sobre a energia solar e a partir da realização de testes no protótipo do coletor solar

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

sustentável, percebeu-se que o funcionamento do sistema apresenta um ganho rápido de energia, principalmente nos períodos com mais radiação solar, com um considerável aumento da temperatura nos primeiros 30 minutos. A reação de transesterificação foi conduzida quando o coletor apresentou a temperatura de 51°C. No presente trabalho a atenção foi voltada principalmente no teor de éster, uma vez que o objetivo era construir um coletor capaz de realizar a reação de transesterificação satisfatoriamente. Logo, os demais parâmetros citados na Resolução ANP n°51 (BRASIL, 2016) não foram relevantes para o esta pesquisa. A Figura 4 mostra o protótipo em pleno funcionamento durante operação da primeira batelada de teste.

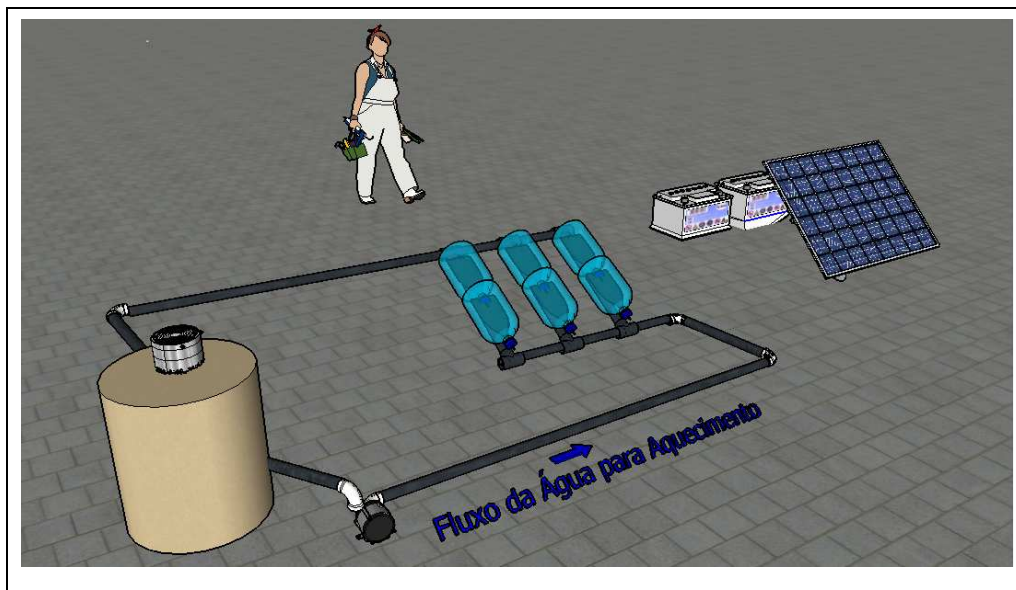


Figura 4 – Protótipo durante a produção de biodiesel (Fonte: Autoria própria)

A primeira batelada de produção do biodiesel foi produzida seguindo a metodologia apresentada na seção 2.4 e o produto final avaliado com auxílio da técnica de cromatografia gasosa mostrou que o biodiesel apresentou em termos do teor de éster de 97,6%, resultado superior ao recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em sua Resolução N° 51/2016 que é de 96,5%.

O passo seguinte do projeto foi utilizar o protótipo para produção de biodiesel por transesterificação alcalina homogênea partindo de uma mistura binária entre o óleo de soja refinado (grau alimentício) e o óleo residual de frituras. A matéria-prima, atualmente, constitui cerca de 80% do custo de produção do biodiesel, a inserção de óleos residuais de fritura visa a redução dos custos do processo em virtude do menor custo da matéria-prima residual. A Tabela 1 mostra os resultados do índice de acidez dos óleos de soja e residual puros, bem como das misturas binárias dos óleos de soja com o residual.

Tabela 1 – Índice de acidez dos óleos de soja, residual e misturas binárias

Mistura	I.A.
OR0	0,01
OR3,5	0,10
OR5	0,15
OR10	0,26
OR16	0,42
OR100	2,50

Fonte: Autoria própria.

* OR – percentual de óleo residual adicionado ao óleo de soja refinado

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

Como pode ser observado na Tabela 2, verifica-se que o índice de acidez do óleo residual puro (OR100) foi de 2,5%, para valores acima 0,5% a literatura especializada indica um pré-tratamento de esterificação visando à diminuição dos ácidos graxos livres presentes no óleo, seguida de transesterificação alcalina, necessitando com isso duas etapas reacionais para produção do biodiesel. Nas proporções de mistura avaliadas pelo presente trabalho verificamos que até o valor de 16,0% (v/v), de OR100 adicionado ao óleo de soja refinado (OR0), o índice de acidez não ultrapassa o valor de 0,5%, condição necessária para que se proceda apenas à reação de transesterificação alcalina em meio homogêneo. A análise do teor de ésteres presentes no biodiesel, apresentou valores superiores a 96,5% como recomenda a Resolução ANP n°51/2016, em todos os casos avaliados. A Tabela 2 mostra composição do B100 em função do teor dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG).

Os resultados revelam que o teor de ácidos graxos saturados nos B100 produzidos a partir das misturas binárias de óleos foi inferior ao teor daqueles produzidos com o óleo de soja puro. Nota-se ainda que houve um aumento nos percentuais de C18:1, formação do C18:3 e diminuição dos teores de C18:2 nos B100-SR quando comparados ao B100 de soja puro. Quanto ao percentual de ésteres insaturados presentes nos B100-SR, verificou-se que os mesmos apresentam teores maiores de insaturados, com valores variando de 79,69 a 82,09%, enquanto os insaturados presentes no B100 de soja ficaram em torno de 70,22%. Knothe *et al.* (2006) chamam a atenção que B100 com altos teores de ésteres insaturados possuem temperaturas de ponto de névoa e fluidez mais baixas. Os resultados mostrados na Tabela 2 evidenciam a formulação dos B100 a partir de óleos residuais podem melhorar as propriedades de escoamento a frio uma vez que tais combustíveis apresentam percentuais maiores de ésteres insaturados com relação ao B100 de soja puro.

Tabela 2 – Percentual de EMAG presentes no biodiesel produzido a partir da misturas de óleos de soja refinado e residual.

EMAG	Teor de Saturados		Teor de Insaturados		
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
OR0	24,71	11,07	12,43	57,79	-
OR3,5	13,16	4,88	27,36	47,83	6,77
OR5	12,91	7,40	26,20	47,17	6,32
OR10	12,99	4,92	28,06	47,59	6,44
OR16	18,97	5,21	27,59	47,31	6,72

Fonte: Autoria própria.

Segundo dados da ANP, o Brasil produziu 3,9.10⁶ m³ de biodiesel no ano de 2015 . Baseado no resultado que mistura binária com 16% de óleo residual ao óleo de soja puro garante que o biodiesel seja produzido com apenas uma etapa reacional de transesterificação, estaríamos economizando 624.000 m³ de óleo e evitando que esta mesma quantidade de óleo residual fosse descartado maneira inadequada no meio ambiente.

4 – CONCLUSÃO

O sistema fotovoltaico dimensionado e utilizado durante o experimento foi suficiente para suprir a demanda elétrica do sistema durante uma batelada e o circuito elétrico projetado foi montado e apresentou alta confiabilidade durante o processo de produção do biodiesel. O biodiesel produzido apresentou rendimento satisfatório em termos do teor de éster que foi de 97,6% para a produção no primeiro teste. A redução dos custos não foi avaliada, mas pode-se afirmar que

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

há uma considerável redução no custo da produção do biodiesel por se utilizar energia solar tanto para o aquecimento quanto para obtenção de energia elétrica.

Os valores de índice de acidez evidenciaram que para teores de óleos residuais até 16%, o índice de acidez da mistura óleo de soja puro/ óleo residual apresenta valores inferiores a 0,5%. Necessitando apenas da etapa de transesterificação alcalina para produção dos B100.

REFERÊNCIAS

ALAMSYAH, R., TAMBUNAN, A. H., PURWANTO, Y. A., KUSDIANA, D. “**Comparison of static-mixer and blade agitator reactor in biodiesel production**”. *Agric. Eng. Inter.: the CICR E journal*. Manuscript 1566, 12, 1, 2010;

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução nº 51** de 30 de novembro de 2016. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=332580>>. Acesso em: 24 mai. 2017.

BRAGA, N. C. **Dimmers e controles de potência (ART071)**. 2014. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/619-dimmers-econtroles-de-potencia-art071>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

CAVALCANTI, L. A. P. **Reologia e melhoramento das propriedades de escoamento a frio de biodiesel e suas misturas BX**. 2013. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

CAVALCANTI, L. A. P. **Produção de Biodiesel Metílico de Soja com o Auxílio de um Coletor Solar Sustentável**. *Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, [S.l.], n. 29, p. 105-109, jun. 2016. ISSN 2447-9187. Disponível em: <<http://periodicos.ifpb.edu.br/index.php/principia/article/view/356>>. Acesso em: 24 Jul. 2016. doi:<http://dx.doi.org/10.18265/1517-03062015v1n29p105-109>.

FOUST, A. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª ed. Editora LTC, 1982.

GULUM, M., BILGIN, A. **Two-term power models for estimating kinematic viscosities of diferente biodiesel-diesel fuel blends**. *Fuel Processing Technology* 149 (2016) 121–130.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRANI, J., RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 2006.

MOSER, B. R. “**Biodiesel production, properties, and feedstocks**”. *In Vitro Cell. Des. Biol.-Plant*, 45, 229 2009.

PARAÍSO [Online]. **Programa de coleta seletiva de óleo de cozinha usado. 2008**. Disponível em: <<http://www.paraíso.mg.gov.br>>. Acesso em 10 fev. 2016.

PIETRO, N.M.C.T., FERREIRA, A.G.M., PORTUGAL, A.T.G., MOREIRA, R. J., SANTOS, J.B. **Correlation and prediction of biodiesel density for extended ranges of temperature and pressure**. *Fuel* 141 (2015) 23–38.

REFAAT, A. A.; ATTIA, N. K.; SIBAK, H. A.; SHELTAWY, S. T.; ELDIWANI, G. I. **Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil**. *Environmental Science Technology*, v. 5, n. 1, p. 75-82, 2008.