

ÓLEO DE FRITURA TRANSFORMADO EM BIODIESEL

Nei Hansen de Almeida.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC/PR. Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR.
nei.almeida@pucpr.br

Nicole Marques Hoff.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC/PR. Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR.
nicole.hoff@ufpr.br

Lucas Leone Zulim.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC/PR. Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR.
Lucas.zulim@zipmail.com.br

Resumo. *Os óleos vegetais obtidos de culturas renováveis, tais como os óleos de soja, de girassol e do nabo forrageiro, podem ser transformados em biodiesel pelas reações reversíveis de transesterificação e de esterificação com etanol na presença de catalisadores, formando ésteres etílicos (biodiesel) e glicerina.*

A maioria dos processos comerciais utiliza o metanol como reagente.

Em função da maior presença de ácidos graxos livres nos óleos gastos em frituras comparados com os óleos vegetais, foram necessárias duas reações, uma de transesterificação e outra de esterificação para a obtenção de ésteres etílicos com alto rendimento.

A alta temperatura utilizada em óleos vegetais, durante a fritura de alimentos, oxida o óleo e formam ácidos graxos livres, que são transformados em biodiesel usando tipo e quantidades de catalisadores apropriados na reação, visto que a umidade presente no óleo de fritura também aumenta o índice de acidez do óleo.

A tecnologia utilizada pelo curso de engenharia química da PUC-PR, Laboratório de Operações Unitárias, produz 30 litros de ésteres etílicos com rendimentos acima de 98%. Testes no motor estacionário Diesel para uma mistura B10, resultaram em valores mais altos se comparados com 100% do diesel convencional, com relação a torque e potência.

Palavras chave: biodiesel, óleo de fritura, transesterificação, esterificação, motor Diesel.

1. Introdução

A maior parte da necessidade mundial de energia é suprida por fontes petroquímicas: carvão e gás natural. Com exceção das energias hidroelétrica e nuclear, todas as fontes petroquímicas são finitas e as próximas gerações terão racionamento de combustível fóssil. Com a alta demanda de energia no mundo industrializado, bem como no setor doméstico, os problemas de poluição causados devido ao uso de combustíveis fósseis, tornam necessário desenvolver fontes de energia renovável e com menor impacto ambiental.

O biodiesel é um combustível alternativo obtido de matéria-prima renovável: gorduras animal e/ou vegetal.

A norma americana ASTM define o combustível biodiesel como mono alquil-éster de ácidos graxos derivados de fonte renovável de lipídios, tais como óleo vegetal ou gordura animal (Zhang et al.2003).

O biodiesel, como combustível alternativo tem muitos méritos: é biodegradável e não tóxico. Se comparado com o diesel de petróleo, o biodiesel tem um perfil mais favorável de gases de emissão, tal como baixa emissão de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos residuais.

O dióxido de carbono produzido pela combustão do biodiesel pode ser reciclado pela fotossíntese, minimizando o impacto da combustão no efeito estufa. As plantas podem capturar todo o gás carbônico emitido da queima dos combustíveis renováveis. As plantas separam o dióxido de carbono em carbono e oxigênio, fixam o carbono com o hidrogênio formando os hidrocarbonetos das plantas e liberam o oxigênio para a atmosfera.

Segundo Tickell (2000) em 1800 o teor de dióxido de carbono na atmosfera era de 280 partes por bilhão. No ano de 2000 este teor elevou-se para 355 partes por bilhão.

Todo o CO₂ gerado por combustível fóssil é absorvido pelas plantas e, principalmente, pelas algas dos oceanos. Como esta quantidade de CO₂ é muito grande, a capacidade de absorção é limitada e o CO₂ permanece na atmosfera gerando o efeito estufa.

Segundo o Protocolo de Kyoto os cientistas advertem que para estabilizar os crescentes níveis de CO₂ na atmosfera seria necessário reduzir as emissões de 1990 em 60%.

Uma plantação de soja que produz um litro de óleo vegetal, absorve a quantidade de dióxido de carbono que é formada pela combustão do mesmo litro de óleo de soja queimado no motor na forma de biodiesel (Tickell, 2000). O biodiesel tem seu ponto de vaporização (150°C) alto, o que o torna menos volátil e mais seguro para transportar do que

o diesel de petróleo. Ele fornece as propriedades lubrificantes que podem reduzir os desgastes do motor e aumentar a vida do motor (Von Wedel, 1999).

O componente principal do óleo vegetal é o triglicerídeo, que consiste de três longas cadeias de ácidos graxos esterificados em uma estrutura de triacil-glicerol. Estes ácidos graxos diferem, pelo comprimento das cadeias de carbono, número de carbonos, orientação e posições das duplas ligações.

O meio mais comum para produzir o biodiesel é pela transesterificação, a qual é uma reação química catalisada envolvendo um óleo vegetal e um álcool para produzir alquil ésteres de ácidos graxos e glicerina.

Os alquil ésteres além de serem sintetizados por transesterificação com álcoois, são também resultado da esterificação dos ácidos graxos presentes.

As desvantagens do uso do biodiesel a serem considerados são:

- a) o excesso de glicerina resultante do processo de fabricação. Os pesquisadores deverão procurar alternativas para seu uso, como transformá-la em produtos que também possam ser utilizados como combustível, por exemplo.
- b) As terras agricultáveis poderão se tornar escassas no futuro devido ao seu uso para a produção essencial de alimentos.

1.1. Biodiesel como combustível

Os óleos vegetais contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, águas, produtos odoríferos e outras impurezas. Em função destes componentes, o óleo não pode ser usado diretamente como combustível e requer modificação química como a transesterificação e a esterificação (Meher et al. 2004).

O biodiesel é o monoalquil éster de ácidos graxos de longa cadeia derivado de matéria-prima renovável, tais como óleos vegetais ou gordura animal. O biodiesel é um produto quimicamente estável e com ação de lubricidade nos motores diesel.

1.2. Óleos vegetais como combustível

O uso dos óleos vegetais como combustível alternativo é conhecido desde 100 anos, quando o inventor do motor diesel, Rodolph Diesel, testou o óleo de amendoim no seu motor de ignição por compressão.

Os óleos vegetais ocupam uma posição de destaque no desenvolvimento de combustíveis alternativos, entretanto existem problemas associados com o seu uso direto nos motores diesel: alta viscosidade, baixa volatilidade, baixa reatividade das cadeias insaturadas e hidrocarbonetos, presença de ácidos graxos livres, formação de gomos por processo de oxidação e polimerização durante a estocagem e combustão (Hoff Lis, 2004), além de problemas de lubrificação.

Os óleos vegetais não são quimicamente estáveis e não tem ação de lubricidade nos motores diesel.

2. Reações envolvidas na produção de biodiesel

2.1. Transesterificação ou alcoolise é a reação que envolve a substituição do grupo alquila de um éster por outro, através da reação de um éster com um álcool.

A transesterificação de triglicerídeo produz alquil éster de ácido graxo e o glicerol (Figura 2). Os diglicerídeos e monoglicerídeos são intermediários neste processo.

As reações do processo são reversíveis sendo usado um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio na direção da formação de ésteres, sendo a reação direta de pseudoprimeira ordem e a reação inversa é de segunda ordem (Figura 1).

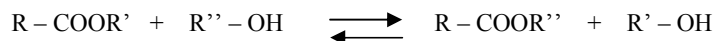


Figura 1: Equação geral de transesterificação.

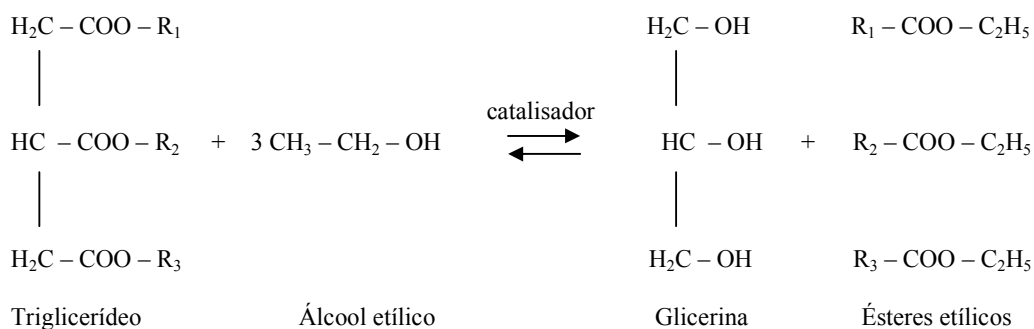
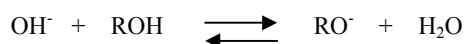


Figura 2: Equação de transesterificação de triglicerídeo.

2.2. Mecanismo da transesterificação da catálise básica.

O mecanismo da catálise alcalina está fundamentado na presença do íon etóxido RO^- , que deve estar presente no catalisador. A literatura indica duas possibilidades:

a) Formação do íon alcoóxido a partir da reação de um álcali (NaOH ou KOH, por exemplo) com um álcool formando o etóxido de sódio ou de potássio e água:



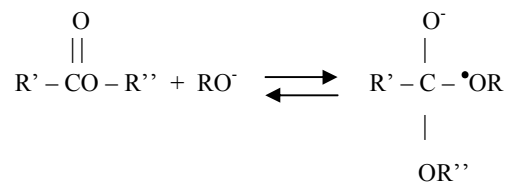
b) Formação do íon alcoóxido a partir da reação de um metal (sódio metálico, por exemplo) com álcool anidro:



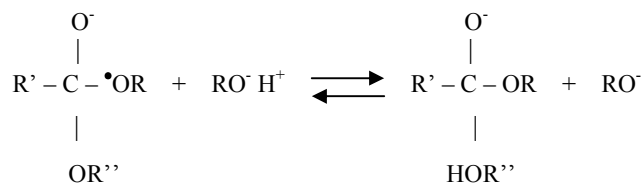
Pesquisadores contestam a primeira possibilidade (Gonçalves, 1980) com a argumentação de que uma base mais fraca não pode gerar outra mais forte.

Etapas do mecanismo da transesterificação com catalisador básico:

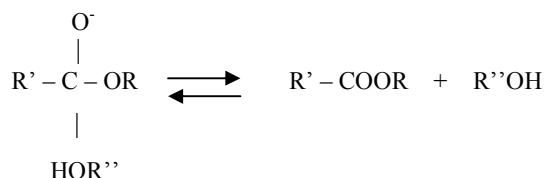
1ª etapa: O ataque do íon alcoóxido do catalisador no carbonil da molécula do triglicerídeo, resultando num produto intermediário tetraédrico.



2ª etapa: A reação do intermediário tetraédrico com o álcool reconstitui o íon alcoóxido do catalisador que é substituído pelo íon RO^- do álcool e a introdução do íon H^+ no intermediário tetraédrico.



3ª etapa: Nesta última etapa o rearranjo do composto intermediário produz um éster de ácido graxo e um diglicerídeo.



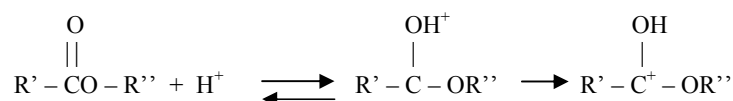
Onde R'' corresponde a uma molécula de diglicerídeo, R' corresponde à estrutura do ácido graxo e R o grupo alquil do álcool.

2.3. Mecanismo de transesterificação da catálise ácida.

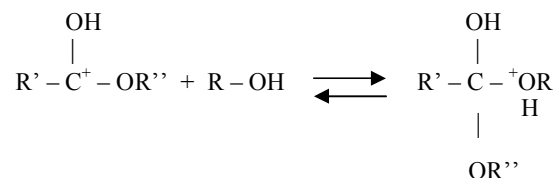
A transesterificação pode ser catalisada por ácidos inorgânicos tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido sulfônico.

O mecanismo da transesterificação para um monoglicerídeo pode ser também usada para diglicerídeos e triglicerídeos.

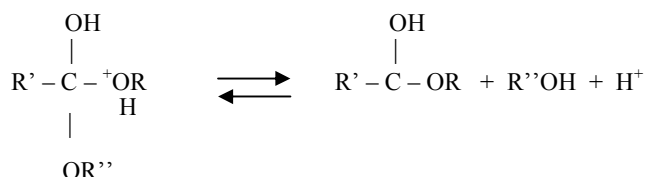
1ª etapa: O íon H⁺ do catalisador ácido acarreta a protonação do grupo carbonila e a formação do carbocátion.



2ª etapa: O etanol promove um ataque nucleofílico no carbocátion, produzindo um composto intermediário tetraédrico.



Este intermediário tetraédrico elimina o glicerol, forma novo éster e regenera o catalisador:



3. Tecnologia desenvolvida pelo curso de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica do Paraná

A matéria-prima utilizada na obtenção do biodiesel é o óleo de soja usado em frituras, cedido por uma confeitaria de Curitiba. O álcool selecionado para as reações de transesterificação e esterificação foi o etanol, por ser matéria-prima nacional e abundante. As reações são realizadas em duas etapas, sendo que na primeira usa-se um catalisador alcalino, o hidróxido de sódio ou o etóxido de sódio, e na segunda etapa usa-se um catalisador ácido, o ácido sulfúrico.

A reação efetuada em duas etapas é necessária porque o óleo usado em fritura ao ser submetido a temperaturas elevadas e na presença de água dos alimentos ocasiona a formação de ácidos graxos que interferem na reação catalisada por álcali.

Na primeira etapa a presença do catalisador alcalino dos ácidos graxos causa a formação de sabões orgânicos na forma de emulsão, dificultando a separação das fases dos produtos da reação (as fases éster e glicerina), além do excesso de álcool, que interfere no rendimento da reação.

Na segunda etapa, o catalisador ácido em excesso reconstitui os ácidos graxos eliminando o sabão do meio reacional.

A etanolise é então realizada pela reação entre os ácidos graxos e o álcool etílico na presença do catalisador ácido:



A água formada se agrega na fase glicerina com excesso de álcool.

A reação de formação do etil éster de ácidos graxos na segunda etapa atinge um rendimento alto em torno de 98%.

3.1 Primeira etapa – reação alcalina

As duas etapas das reações são efetuadas no mesmo equipamento, um reator em batelada, equipado com agitador tipo hélice, construídos em aço inoxidável 316.

Usa-se a relação molar 6:1 entre o álcool etílico e o óleo de soja, indicada na literatura para metanol (Freedman et. Al., 1984). Salienta-se que o álcool etílico pode ser tanto anidro quanto hidratado. A concentração do catalisador pode ser de 1% de NaOH ou 0,5% de etóxido de sódio, valores estes recomendados para a reação alcalina (Zhang et. Al., 2002).

A reação é feita à temperatura ambiente e o tempo de reação é de 30 minutos.

Não há separação das fases do término da primeira reação, assim como não é realizada nenhuma lavagem no produto formado.

3.2 Segunda etapa – reação ácida

As reações de transesterificação e esterificação são finalizadas em uma 2ª etapa, realizada no mesmo reator.

As condições da reação para a transesterificação do óleo de soja proposta por Freedman et. al. (1984) com 1% em massa de ácido sulfúrico em relação ao óleo vegetal e com relação molar de 30:1 de álcool etílico hidratado e óleo de soja são adequados para a 2ª etapa da reação.

O tempo de reação para esta etapa é de 60 minutos, com a velocidade de agitação de 400 rpm.

Terminada a reação, após 15 minutos de repouso as fases se separam. A fase superior é uma mistura de álcool etílico, água e glicerina, e a fase inferior é o biodiesel, constituído de etil ésteres de ácidos graxos que podem então ser separados por decantação.

O biodiesel é neutralizado pela adição de óxido de cálcio e, posteriormente, filtrado.

A fase composta por glicerina, álcool e água são separadas por destilação.

4. Resultados

4.1 Comprovação do rendimento em ésteres etílicos

Após cada etapa de reação, é coletada uma amostra de 10 mL do produto formado. Este, por sua vez é submetido a três lavagens com água e acrescido de uma solução contendo padrão interno (palmitato de etila) e hexano. A fase orgânica superior é então submetida à análise em cromatógrafo à gás (CG-FID CP-3800, marca Varian).

As condições operacionais que forneceram a melhor resolução para este tipo de análise foram:

- ✓ gás de arraste na coluna: hélio, pressão: 15 psi;
- ✓ detector: FID, temperatura: 275°C, sensibilidade: 32×10^{-12} , alimentação: hidrogênio (30ml/min), ar (300ml/min) e nitrogênio (25ml/min);
- ✓ injetor: 220°C, razão de split: 20:1;
- ✓ coluna: 50 m x 0.25 mm de WCOT sílica fundida com 0.20 micron de poli-etilenoglicol, especificada como CP-SIL 88 para ácidos graxos de ésteres metílicos (FAME) da Chrompack Capillary Column;
- ✓ programa de temperatura: 100°C por 3 minutos, rampa de 30 graus/min até 190°C, patamar de 20 minutos, rampa de 20 graus/min até 240°C e patamar de 2 minutos;
- ✓ tempo total de análise: 30,50 minutos;
- ✓ injeção: manual.

Por estequiometria da reação, concentração de reagentes utilizados e áreas relativas ao padrão interno, são calculadas as concentrações em ésteres etílicos provenientes do óleo de soja de fritura.

A Figura 3 demonstra os seguintes ésteres na ordem do tempo de retenção na coluna cromatográfica: padrão palmitato de isopropila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila e linolenato de etila, respectivamente.

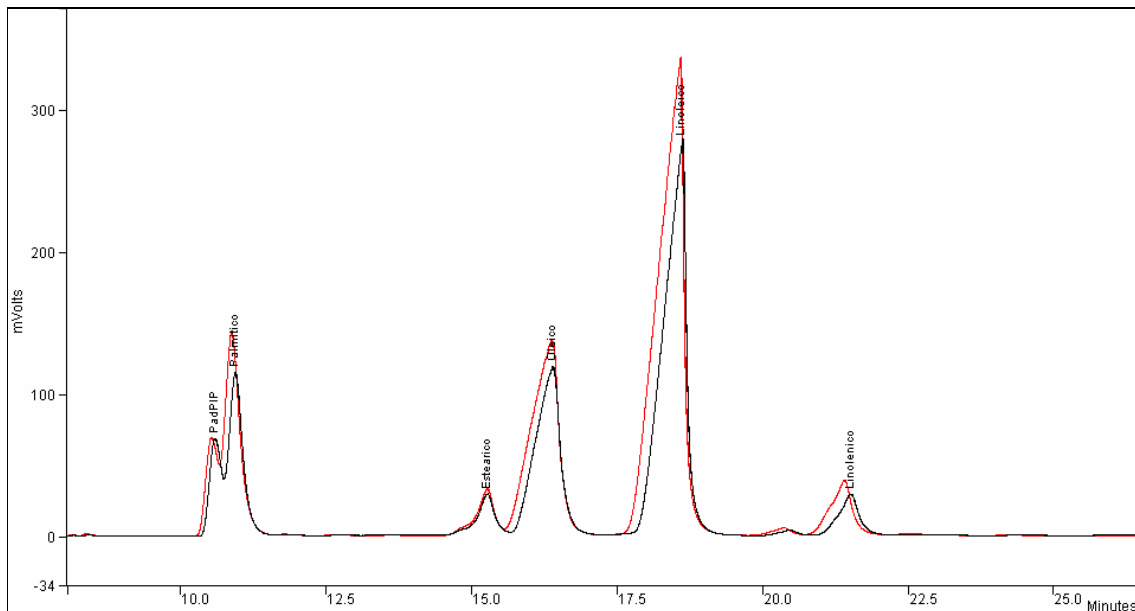


Figura 3: Cromatogramas dos ésteres encontrados na 1ª etapa de reação (catálise alcalina – em preto) e dos ésteres encontrados na 2ª etapa de reação (catálise ácida – em vermelho).

Percebe-se nitidamente o acréscimo na concentração de ésteres devido à 2ª reação ácida, de 86% de concentração de ésteres obtida na 1ª reação alcalina, há um aumento para 99,46% em ésteres etílicos ao final de todo o processo de fabricação do biodiesel.

4.2 Testes de desempenho de mistura de biodiesel em óleo diesel

Foram efetuados testes de desempenho de uma mistura de 10% de biodiesel, produzido no Laboratório de Operações Unitárias do Curso de Engenharia Química da PUC/PR, em diesel de petróleo comercial. Os testes foram realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada do Curso de Engenharia Mecânica da PUC/PR.

A mistura denominada B10, foi testada em motor diesel MWM 6.07 T GM T 400 de quatro tempos. A rotação máxima livre deste motor é de 4340 rpm, sendo a potência máxima segundo a norma ISO 1585 é de 160 cv (123 kW) a 3400 rpm e o torque máximo é de 375 N.m (383 kgf.m) a 2000 rpm. O dinamômetro Zollner, modelo ALFA 160 com capacidade máxima de 160 KW de potência, 400 N.m de torque, rotação máxima de 10000 rpm integrado ao equipamento PUMA COMPACT 5 que faz o controle do dinamômetro e processa a aquisição de dados, fazem parte dos equipamentos de teste. O motor é controlado pela carga nele aplicado pelo dinamômetro (Pianovski, 2001).

As curvas comparativas de desempenho da mistura B10 com óleo diesel e diesel puro, para as medições de potência (kW) e torque (N.m) variando a rotação (rpm) do motor estacionário estão mostradas nas figuras 4 e 5.

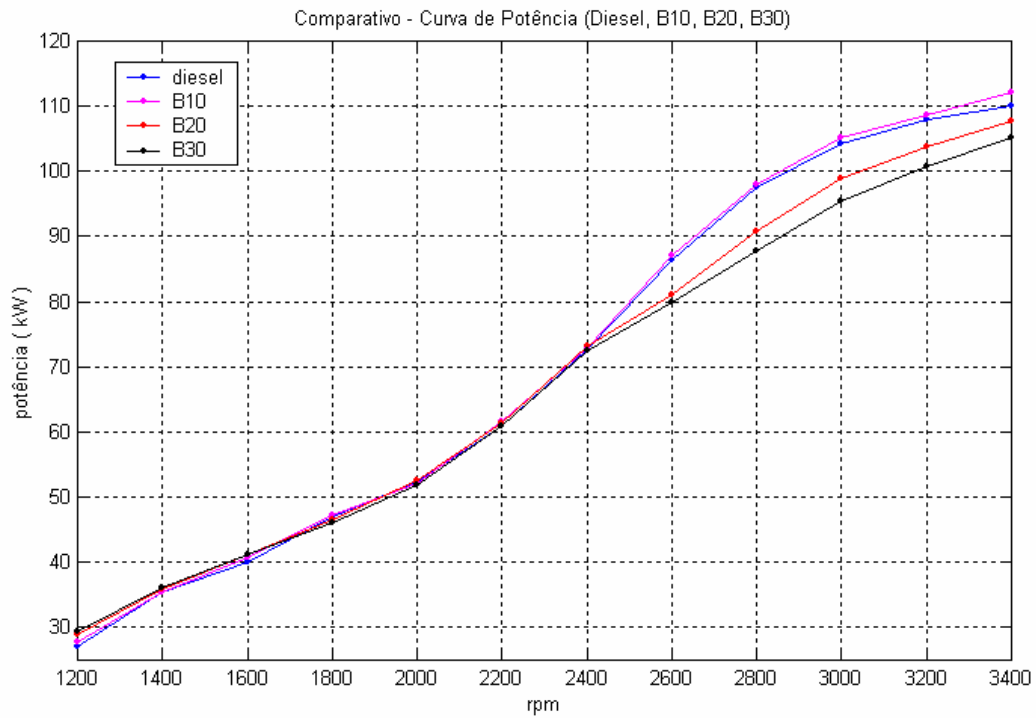


Figura 4: Comparativo – Curva de Potência (Diesel, B10, B20 e B30).

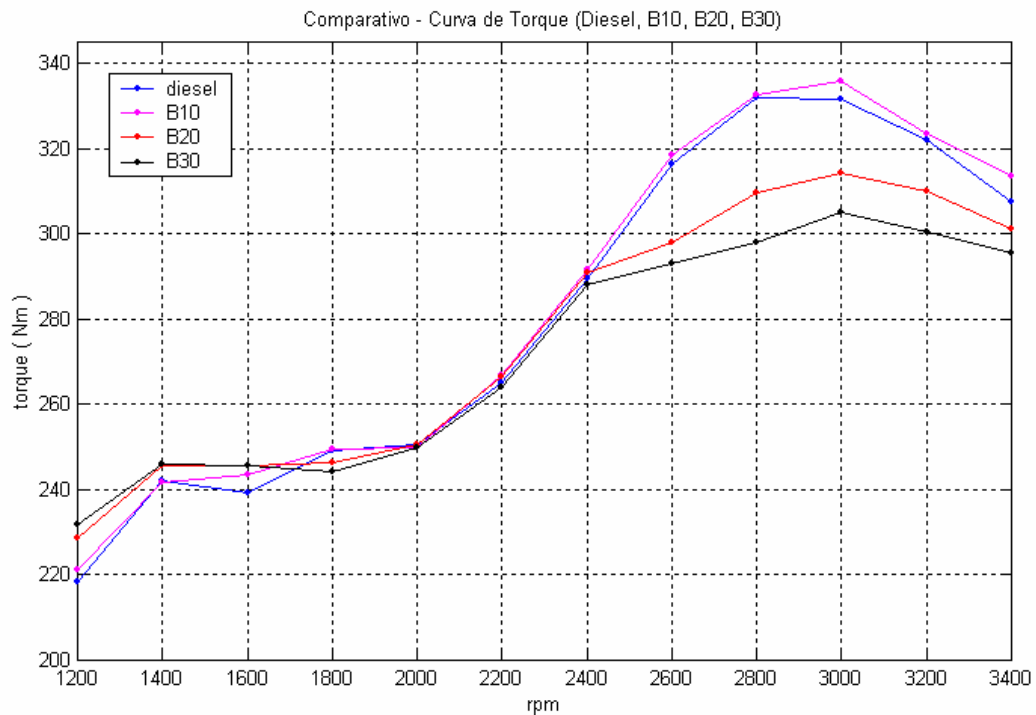


Figura 5: Comparativo – Curva de Torque (Diesel, B10, B20 e B30).

Os testes realizados tiveram a duração de 1 hora, segundo a norma NBR ISO 1585, para a mistura B10 e 30 minutos para as misturas B20 e B30.

O desempenho da mistura B10 com óleo diesel foi superior ao do óleo diesel em toda a faixa de rotação do motor, como demonstrado nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Para as misturas B20 e B30, deve ser realizado uma maior

pesquisa quanto ao seu desempenho no motor Diesel, visto que até 2400 rpm, essas misturas apresentaram desempenho semelhante ao óleo diesel convencional.

O aluno de mestrado Luciano Souza Ribeiro Bueno repetirá os testes realizados até mesmo com outros óleos vegetais, de diversas oleaginosas.

5. Conclusão

A tecnologia para a fabricação de biodiesel a partir de óleo de soja usado em frituras e álcool etílico, desenvolvida na PUC/PR está consolidada pelos testes realizados.

Apenas serão confirmados, pela tese de mestrado do aluno Luciano Souza Ribeiro Bueno, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC/PR, os testes das misturas B20 e B30 em motor estacionário Diesel, uma vez que na dissertação publicada por Pianovski Jr. (2001) estas diferenças para B20 e B30 não foram observadas nas 120 curvas de desempenho para torque e potência realizadas, também conforme norma NBR ISO 1585.

O uso do álcool etílico é a matéria-prima mais adequada para a fabricação de biodiesel no Brasil, pois ele não é tóxico e seu resíduo no biodiesel pode existir sem prejudicar o meio ambiente ou o desempenho e durabilidade no motor. As normas brasileiras para o biodiesel de álcool etílico deveriam levar em conta esta flexibilidade, simplificando o processo de fabricação. Esta fiscalização seria uma vantagem em relação ao metanol, que sendo tóxico as normas internacionais não permitem resíduos.

Apesar do domínio das reações para a fabricação do biodiesel com álcool etílico, é necessário a construção de uma unidade piloto para processamento 1000 L/dia de óleo vegetal, para a otimização dos equipamentos de processo e para recuperar o excesso de etanol da glicerina.

6. Agradecimentos

Agradecemos à Confeitaria Lancaster de Curitiba por ter fornecido o óleo de fritura aos nossos estudos.

7. Referências

- Almeida, N. H. de, Hoff, N. M., Gonçalves, D., Hass, B., “Produção de Ésteres Etílicos, Biodiesel, a partir de Óleos Vegetais e Álcool Etílico”, Patente PI0104107-0, Curitiba-Paraná, Brasil, 2001.
- Gonçalves, D., 1980, “Química Fina em Óleos Vegetais (Ésteres e Ácidos Graxos)”, Curitiba-Paraná, Brasil. 5 p.
- Encinar*, J. M., González, J. F., Rodríguez, J. J., Tejedor, A., 2002, “Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol”, *Energy & Fuel*, V. 16, pp. 443-450.
- Hoff Lis, N. M., 2004, “Levantamento de dados para a esterificação e transesterificação etílica do óleo de soja para projeto de uma unidade piloto”, Dissertação de Mestrado, Curitiba-Paraná, Brasil, 142 p.
- Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik*, S. N., 2004, “Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, New Delhi, India. 21 p.
- Pianovski Júnior, G., 2001, “Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: análise do desempenho e processo de combustão no motor diesel”, Dissertação de Mestrado, Curitiba-Paraná, Brasil, 146 p.
- Tickell, J., 2000, “From the Fryer to the Fuel Tank: The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel” Tickell Energy Consulting, Tallahassee, FL, 162 p.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean*, D. D., Kates, M., 2003, “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment”, *Bioresource Technology* 89, Canada. 16 p.

WASTE COOKING OIL TRANSFORMED INTO BIODIESEL

Nei Hansen de Almeida.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR, Brazil.
nei.almeida@pucpr.br

Nicole Marques Hoff.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR, Brazil.
nicole.hoff@ufpr.br

Lucas Leone Zulim.

Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Rua Imaculada Conceição, 1155, Prado Velho, Curitiba/PR, Brazil.
lucas.zulim@zipmail.com.br

Abstract

Vegetable oils obtained from renewable cultures like soybean oil, sunflower oil and forage turnip oil, they can be transformed into biodiesel by reversible transesterification and esterification reactions with ethanol in presence of catalysts, forming ethyl esters (biodiesel) and glycerol.

Most of the biodiesel fabrication commercial process uses methanol as reagent.

Due the great amount of free fatty acids in the spent cooking oil compared with vegetable oil, was necessary the performance of two reactions, one of transesterification and another of esterification to obtain ethyl ester at high level.

The biodiesel used as fuel produce dioxide emission due the explosion reactions with compressed air in the diesel engine. This gas can be recycled by photosynthesis fixing carbon on soil and liberating oxygen to the atmosphere. The carbon dioxide liberated by fossil fuel are not absorbed by plants remaining in the atmosphere causing the greenhouse effect.

The high temperature used in vegetal oils, frying vegetable oil of foods, oxidates the oil and forms free fatty acids, that are transformed into biodiesel using type and amounts of appropriated catalysts in the reaction, since the present humidity in the waste cooking oil increases the acid value of the oil too.

The technology developed by Unit Operation laboratory PUC-PR Chemical Engineering course, produces 30 liters by each batch whit ethyl esters yields above 98%.

Testes in stationary Diesel motor for mix B10, had resulted in increased values of torque and power for all speed motor if compared with 100% conventional diesel.

Keywords: biodiesel, waste cooking oil, transesterification, esterification, Diesel engine.