

Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo residual: caracterização e purificação.

RODRIGUES C. O.¹, CRESTANI, C. E.².

¹ Graduanda em Tecnologia em Biocombustíveis, Orientada PIVICT, IFSP, Câmpus Matão, carolaine.rodrigues@ifsp.edu.br.

² Professor, IFSP, Orientador PIVICT, IFSP, Câmpus Matão, ccrestani@ifsp.edu.br.

Apresentado no 10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP
27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO: Devido ao aumento na preocupação com o meio ambiente, a procura por combustíveis de origem renovável vem ganhando destaque, por serem obtidos através de fontes vegetais ou animais, menos poluentes, tornando-se cada vez mais atrativos economicamente. Dentre estes combustíveis está o biodiesel, com crescente demanda de produção, há a preocupação com a busca por novas matérias-primas para obtenção do mesmo e melhorias do processo. Neste contexto, a utilização de óleo residual de fritura em sua produção pode ser vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, visto que esse insumo possui baixo custo, é inadequado para fins alimentícios e sua disposição final constitui um problema ambiental. Para a utilização destes óleos é necessário um pré-tratamento adequado e satisfatório, visando eliminar impurezas e umidade, nocivos ao processo e que afetam a qualidade do produto final. Além disso, quando o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, como nesse caso, a lavagem aquosa ocasiona a formação de emulsões, se fazendo necessário o estudo de novos métodos para a purificação do biodiesel final. Portanto, o objetivo deste projeto é desenvolver métodos alternativos para o pré-tratamento do óleo residual e para a purificação do biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; transesterificação; purificação; adsorção; óleo residual.

Study of biodiesel production from waste oil: characterization and purification.

ABSTRACT: Due to the growing concern with the environment, the demand for fuels from renewable sources has been gaining prominence, as they are obtained from less polluting vegetable or animal sources, becoming increasingly economically attractive. Among these fuels is biodiesel, which has an increasing production demand and there is concern with the search for new raw materials to obtain it and process improvements. In this context, the use of frying waste oil in its production can be advantageous from an environmental and economic point of view, since this input has low cost, it is unsuitable for food purposes and its final disposal constitutes an environmental problem. The use of these oils requires adequate and satisfactory pretreatment aiming to eliminate impurities and moisture that are harmful to the process and affects the quality of final product. In addition, when biodiesel is produced from raw materials with high free fatty acid content, as in this case, aqueous washing causes the formation of emulsions, making it necessary to study new methods for the final biodiesel purification. Therefore, the objective of this project is to develop alternative methods for waste oil pretreatment and biodiesel purification.

KEYWORDS: biodiesel, transesterification; purification; adsorption; waste oil;

INTRODUÇÃO

Na atualidade, a busca por uma nova matriz energética combustível com caráter renovável está aumentando significativamente, devido a necessidade da diminuição no uso do petróleo fóssil, fonte não-renovável da qual o diesel é derivado, e por novas fontes menos poluentes. Nesse contexto, o biodiesel, obtido a partir de fontes vegetais ou animais, vem ganhando destaque nos últimos anos.

No Brasil, a produção de biodiesel possui grande escala e demanda, pois o biodiesel puro (B100) é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação em vigor (ANP, 2019). As matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel incluem óleos vegetais (girassol, algodão, mamona, dendê, pinhão manso, amendoim, soja), gorduras animais (sebo bovino), óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez. Fatores como a geografia, o clima e a economia local

determinam quais óleos vegetais apresentam maior interesse e potencial para o uso no biodiesel (KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., 2006). Diante da procura pelo reaproveitamento de materiais para se produzir biocombustíveis, o uso de óleo residual na produção de biodiesel tem ganhado destaque. A utilização de óleo residual de fritura em sua produção é vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, visto que esse possui menor custo, é inadequado para fins alimentícios e sua disposição final constitui um problema (ZHANG et al., 2003; GUI et al., 2008). O uso de matérias-primas de baixo custo, como óleos e gorduras residuais, tornaria o preço do biodiesel mais competitivo frente ao diesel de petróleo, visto que o custo desses é duas a três vezes inferior ao dos óleos vegetais virgens (ZHANG et al., 2003; PHAN e PHAN, 2008).

Para que este óleo seja competitivo é necessário o desenvolvimento de um processo produtivo que possibilite a melhoria da qualidade do biodiesel derivado de óleos e gorduras residuais (CETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004). Com isso, vários tipos de pré-tratamentos podem ser empregados para que matérias primas residuais apresentem características mais adequadas para a produção do biocombustível.

Portanto, o objetivo dessa pesquisa é comparar teórica e experimentalmente métodos de purificação do óleo residual de fritura, a fim de investigar o processo de produção de biodiesel metílico e obtenção de glicerol, utilizando, também, métodos alternativos para a purificação do biodiesel por adsorção, através de um planejamento experimental para a determinação das melhores condições do processo. Estuda-se a possível reutilização dos adsorventes, dependendo de sua capacidade de regeneração, além da sua obtenção e descarte de maneira sustentável. Com isso, caracterizar o produto obtido e indicar a melhor alternativa dentre as avaliadas.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia de estudo da produção de biodiesel a partir de óleo residual está dividida em etapas de purificação do óleo residual, seja para remoção de impurezas sólidas quanto remoção de umidade, redução de sua acidez e purificação do produto final. As Tabelas 1 a 4 apresentam as metodologias utilizadas em cada etapa e a referência utilizada como base para o estudo:

Tabela 1: Estudo de remoção de impurezas sólidas do óleo residual

Método	Referência
Filtração a vácuo	Lopes et al., 2014
Filtração peneira	Lopes et al., 2014
Microfiltração	Cavallari, P. I., 2010

Tabela 2: Estudo de remoção de umidade do óleo residual

Método	Referência
Agente secante	Portela et al., 2010
Estufa	Portela et al., 2010
Rota-evaporação	Portela et al., 2010

Tabela 3: Estudo de redução de acidez no óleo residual

Método	Referência
NaOH 8%	Lopes et al., 2014
Casca de arroz	Cavallari, P. I., 2010
Bagaço de cana	Zanon, E., 2010

Tabela 4: Estudo de purificação do biodiesel

Método	Referência
Carvão ativado	Vasques, 2010
Casca de arroz	Cavallari, P. I., 2010
Bagaço de cana	Zanon, E., 2010

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia utilizada, os autores verificaram que a utilização de óleos residuais, geralmente, apresenta alguns problemas de maior importância, como: o elevado índice de acidez e o teor de umidade. Com isso, verificou-se que o pré-tratamento baseado na neutralização com solução de NaOH, o índice de acidez do óleo residual é reduzido a aproximadamente 1,00 mg KOH/g. Sendo assim, evitando uma possível formação de precipitados e entupimento o filtro de combustível. (PORTELA et al., 2010)

Entretanto, a etapa de secagem do óleo residual se mostrou bastante eficiente reduzindo em todos os processos significativamente, como descrito na Tabela 5. Observando os resultados obtidos percebe-se que esse procedimento utilizando agente secante na forma de sais não se mostrou eficiente quanto a retirada de água, além disso, este processo requer a adição de um sólido ao óleo, podendo provocar a contaminação e a elevação do custo da aquisição do sal, contudo, mantém as propriedades de oxidação do óleo residual, com exceção do Sulfato de Sódio que provoca uma diminuição significativa na estabilidade à oxidação. (PORTELA et al., 2010)

No entanto, observando os processos que utilizam temperatura, nota-se que os mesmos promovem uma redução superior do teor de umidade se comparado à utilização de sais, porém, observou-se uma redução na taxa de estabilidade à oxidação. Contudo, pode-se notar que a estabilidade à oxidação reduziu quando se utiliza estufa ao invés da rota- evaporação, e a redução de umidade é maior na rota- evaporação comprovando que a estufa, além de pouco eficiente ocasiona perda da qualidade do óleo residual. A diminuição do teor de água está associada a menor proliferação de microrganismos e a menor corrosão em tanque de estocagem com disposição de sedimentos. (PORTELA et al., 2010)

Tabela 5: Resultados dos procedimentos de remoção de umidade do óleo.

Tipo de secante	Teor de umidade (ppm)	Estabilidade oxidativa (h)
Amostra inicial	1023,75	2,66
N ₂ SO ₄	637,85	2,18
Estufa a 120° C	159,55	1,99
Rota- evaporação (120mmHg, 70° C e 120rpm)	81,49	2,15

Fonte: Adaptado de Portela et al., 2010.

Na purificação, os produtos utilizando as membranas cerâmicas com tamanho médio de poro de 0,1µm, foram adequadas ao processo de purificação do biodiesel, e o método de microfiltração apresentou bons resultados não só pela qualidade do produto final, mas como pela redução do volume de efluentes gerados no processo. (CAVALLARI, P. I., 2010)

Para o processo de purificação com cinzas de casca de arroz, realizaram o procedimento com concentrações de adsorvente de 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Após filtração, o biodiesel resultante foi estocado para ser analisado. Foi observado que a adição de 4% de cinzas de casca de arroz proporcionou bons resultados, de mesma magnitude que a lavagem ácida e a purificação com carvão ativado. O uso das cinzas como adsorvente resultou numa remoção eficiente de glicerina, glicerídeos, catalisador, água e metanol. A capacidade das cinzas de removerem glicerina livre e total pode ser explicada levando-se em consideração que a superfície das cinzas apresenta poros largos, facilitando a adsorção de moléculas grandes. Foi ainda verificado que a diferença na qualidade de purificação com cinzas de casca de arroz em proporção entre 1 e 5% não foi relevante, indicando a possibilidade de utilização do material em porcentagem flexível. Os autores concluíram que, apesar da área superficial das cinzas de casca de arroz ser menor que outros adsorventes comuns, elas podem ser usadas, como adsorventes, no processo de purificação de biodiesel, pois mostraram-se eficientes e podem ser reutilizadas como corretivo de solo, devido a seu conteúdo de matéria orgânica biodegradável (biodiesel, glicerina e óleo residual) e potássio (catalisador). Portanto, o processo utilizando a mesma, poderá substituir a lavagem com água e será uma alternativa de aplicação para o resíduo agrícola. (MANIQUE et al., 2012)

Tabela 6: Resultados das análises das amostras de biodiesel de acordo com o método de purificação.

Método de purificação	Ácido (mgKOH/g)	Metanol (%)	Glicerina Livre (%)	Água (mg/kg)	Potássio (mg/kg)
Não purificado	0,33 + 0,01	0,76	0,007	2265,74	0,48
Lavagem ácida	0,19 + 0,01	0,02	0,002	5516,74	0,19
Cinzas 1%	0,19 + 0,01	<0,01	0,005	1381,83	<0,1
Cinzas 2%	0,13 + 0,01	<0,01	0,004	1191,61	<0,1
Cinzas 3%	0,13 + 0,01	<0,01	0,004	1171,62	<0,1
Cinzas 4%	0,13 + 0,02	<0,01	0,004	1292,13	<0,1
Cinzas 5%	0,13 + 0,01	<0,01	0,003	1327,77	<0,1

Fonte: Adaptado de Manique et al., 2012.

Com o procedimento de utilização do bagaço de cana, pode-se afirmar que apenas a temperatura, com aumento linear, apresentara efeito significativo sobre a redução do índice de acidez do óleo residual, utilizando-se o bagaço de cana de açúcar como agente adsorvente, para um nível de 5% de significância. Dessa forma, a redução do índice de acidez em função da temperatura, utilizando o bagaço de cana, apresentou coeficientes de regressão de 59,31%. (ZANON, E., 2010)

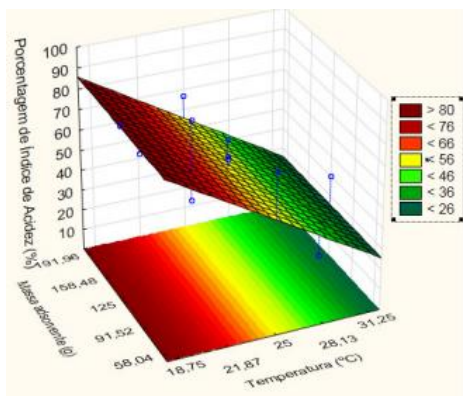


FIGURA 1. Superfície de resposta para porcentagem do índice de acidez do óleo residual utilizando-se como agente adsorvente bagaço de cana moído. (adaptada de Zanon, 2010)

Os resultados obtidos utilizando carvões ativados comerciais, Tobasa e Calgon, apresentaram uma baixa taxa de adsorção, em torno de 46%, 29% e 53%, respectivamente. Entretanto, após a modificação química superficial dos carvões comerciais, a quantidade adsorvida aumentou consideravelmente para 83% (Tobasa) e 86% (Calgon). Com isso, observou-se que esse aumento na capacidade de adsorção é um forte indicativo que este processo é altamente dependente do pH do adsorvente utilizado, já que os pH dos carvões ativados foram após o tratamento com HNO₃. Entretanto, o processo de adsorção do glicerol é favorecido pelo aumento da temperatura e fortemente dependente do pH do adsorvente em solução aquosa. Desta forma, considerou que o emprego da adsorção na purificação do biodiesel apresentou-se como uma operação promissora, alcançando os limites de glicerina exigidos pela legislação. (CAVALLARI, P. I., 2010)

A amostra do biodiesel não purificado apresentou teor de sabão de, em média, 642 ppm, um valor elevado que levou à repetição da análise, obtendo-se sua confirmação. Nas amostras de biodiesel purificado, o teor de sabão foi reduzido a zero. (CAVALLARI, P. I., 2010)

CONCLUSÕES

O estudo sobre a purificação do óleo residual e do biodiesel possui grande potencial de melhorias para a planta piloto, em usinas e produção de biodiesel em grande e pequena escala, como também para

futuras análises e pesquisas sobre o tema e melhoria do processo. Espera-se, como resultado principal deste projeto de pesquisa, a possibilidade de produção de um biodiesel mais barato, mas que atenda às especificações da ANP, utilizando um subproduto gerador de problemas ambientais.

AGRADECIMENTOS

A Unidade Experimental de Biodiesel da IBIOTEC – UNIARA, em Araraquara (SP), pela visita técnica realizada a planta experimental de biodiesel e utilizarmos ela como base do projeto.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo – IFSP – Câmpus Matão, diante aos recursos e equipamentos disponíveis para o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Biodiesel – Introdução. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>> Acesso em: 25 jul. 2019.

CAVALLARI, P.I.; Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. 2012. 46p. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimisation of base catalysed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy Fuels*, v. 18, p. 1888-1895, 2004.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. nonedible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos – Editora Edgard – São Paulo: Blucher, 2006.

LOPES, A. P. et al. Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel a partir de óleos residuais. *Revista virtual da química*, Maringá, v. 6, n. 6, p. 1564-1582, nov. 2014.

MANIQUE, M.C.; FACCINI, C.S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v. 92, p. 56-61, 2012.

PHAN, A.N.; PHAN, T.M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

PORTELA, F. M.; FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; RODRIGUES L. P.; HERNANDEZ-TERRONES, M. G.; SILVA, T. A. R. Estudo da secagem de óleos vegetais para a produção de biodiesel. 3º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Rio de Janeiro – RJ, 2010.

VASQUES, E.C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos e reacionais na produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras. Prefácio: Claudio Celestino de Oliveira. Maringá: Eduem, 2013

ZANON, E. Estudo de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis – UFPR/Setor Palotina, 2013.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v. 90, 229-240, 2003.