

.....

ESTUDOS DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DO PROCESSO PRODUTIVO
DO BIODIESEL NA MINI-USINA INSTALADA NA PINHEIRA COM A
SUBSTITUIÇÃO DO METANOL PELO ETANOL

Daniela Maria de Souza¹; Patrícia Medeiros²²; Pedro Felisbino¹; Elisa Helena Siegel Moecke
(Coordenadora)²³

INTRODUÇÃO

A usina de biodiesel instalada na Praia da Pinheira em 2009, através dos Projeto CNPq e Santander/Unisol/Unisul, utiliza a reação de transesterificação para produção de biodiesel. Esta reação ocorre entre o óleo de fritura e o monoálcool, metanol, na presença de um catalisador básico. A reação de transesterificação pode ocorrer também na presença de outro álcool de cadeia curta, o etanol

O emprego do metanol na reação de transesterificação para produção de ésteres metílicos (biodiesel) apresenta uma série de vantagens quando comparado com o etanol; principalmente pela simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão em ésteres. Além disso, tem um menor custo e é utilizado um pequeno excesso de metanol no processo (DEMIRBAS, 2008). Entretanto, apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, quando manuseado pode causar pequenas lesões até intoxicações graves (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO; 2005), além de ser sintetizado de fontes não renováveis e o país não tem auto-suficiência na sua produção.

O emprego do etanol, apesar de suas desvantagens técnicas (difícil separação da glicerina do biodiesel) e econômicas (elevado custo) torna-se atraente, sob o ponto de vista estratégico e ambiental. Tendo o Brasil como maior produtor mundial, e apresentando como características favoráveis, a baixa toxicidade e a produção proveniente de fontes renováveis (cana de açúcar).

Para reunir as vantagens técnicas e econômicas do metanol com as ambientais do etanol é necessário a realização de estudos do processo de transesterificação do óleo de fritura, empregando diferentes misturas em várias proporções de álcool (etanol), catalisadores (KOH e NaOH), tempo e temperatura de reação. A utilização de NaOH torna-se mais conveniente pelas condições de comercialização e manuseio. O hidróxido de sódio é encontrado facilmente no comércio, enquanto para o uso de KOH é necessário de uma licença da Polícia Federal, o que pode dificultar o emprego numa micro usina como a instalada na Associação Pró-CREP da Pinheira em Palhoça.

Estudos de delineamento experimental são usados para otimização de processos em diferentes áreas. Brandão em 2007, usou para otimizar o processo de produção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de mamona. Entre as variáveis utilizadas para melhorar a produção de biodiesel pode-se destacar: razão molar entre o álcool de cadeia curta e óleo, temperatura de reação, tempo de reação e percentual de catalisador (GHADGE; RAHEMAN, 2006).

Palavras-chave: Biodiesel. Etanol. Transesterificação.

²² Acadêmicos de Engenharia Ambiental e Sanitária. Bolsista PUIIC

²³ Professora do Curso de engenharia Ambiental e sanitária da Unisul



OBJETIVOS

Estudar a viabilidade técnica e econômica do processo produtivo do biodiesel na mini-usina instalada na Pinheira, com a substituição do metanol pelo etanol e o KOH pelo NaOH, visando desta forma garantir a segurança das pessoas envolvidas no processamento do biodiesel.

MÉTODOS

Na caracterização do óleo de fritura foram realizadas análises de acidez, índice de saponificação, densidade e peso específico de acordo com Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). O teor da umidade foi realizado através do método Karl-Fischer.

As reações de transesterificação foram realizadas de acordo com o delineamento experimental com o objetivo de otimizar o processo, e verificar a influência das variáveis sobre o resultado. Para a otimização foi usado o programa Statistics 6.0 (software de modelo matemático).

O delineamento experimental foi realizado mantendo a razão molar de óleo e metanol constante (1:6). Os fatores como a concentração do catalisador NaOH, tempo e temperatura de reação foram alterados. Adotou-se neste trabalho, o planejamento tipo composto central, envolvendo dois níveis de variáveis que podem influenciar na variável resposta (éster formado). Todos os experimentos foram realizados de maneira aleatória com duplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 10 experimentos.

As reações de transesterificação foram realizadas em balões de fundo chato como sistema de refluxo, sob agitação magnética e com aquecimento. As variáveis avaliadas foram o tipo de álcool (etanol e metanol); tipo de catalisador homogêneo (KOH e NaOH); tempo de reação e temperatura. O biodiesel formado foi separado da glicerina e lavado com água a 50°C. Usando água numa proporção 1:3 (água:biodiesel). A conversão em ésteres metílicos/etílicos foram analisadas qualitativamente por cromatografia de camada delgada – CCD e quantitativamente por cromatografia gasosa (CG). A acidez, massa específica e umidade também foram avaliadas no biodiesel formados. A CCD foi realizada usando placas de alumínio com sílica gel 60G, e como eluente foi usado uma mistura de éter de petróleo, éter etílico, e ácido acético na proporção de 80:20:1. A mancha formada foi revelada em câmara de iodo para calcular o fator de retenção (Rf) do biodiesel formado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas das amostras de óleo de fritura usado nos experimentos são apresentadas na tabela 1. Estas características mostram que a catálise básica pode ser empregada na reação de transesterificação do óleo de fritura. As reações foram conduzidas usando uma proporção de 1:6 de óleo: álcool de cadeia curta (etanol e metanol). Foram variadas as concentrações dos catalisadores (NaOH e KOH) de 1 a 2%, o tempo variou de 1 a 3 horas e as temperaturas usadas foram 30, 45 e 60°C.

Usando como catalisador o etanol, as melhores condições para obtenção de ésteres etílicos foram observadas com 2% de NaOH, numa temperatura de 50°C durante 3 horas de



agitação. Quando a quantidade do catalisador NaOH, tempo de reação e temperatura foram diminuídos para 1%, 1 hora e a 30°C respectivamente, não houve formação de ésteres. E com o aumento da massa dos catalisadores (NaOH e KOH) acima de 2% ocorreu a formação de sabões.

Através da Análise de Variância (ANOVA) foi observado uma influência significativa ($p < 0,05$) da massa do catalisador (KOH) no Rf do éster metílico formado. Para a variável tempo de reação, não houve interação significativa ($p > 0,05$). Observou-se o efeito linear e quadrático para o fator catalisador, enquanto para o fator tempo não foi observado uma interação significativa para ambos os efeitos, linear e quadrático.

Tabela 01 – Parâmetros físico-químicos do óleo de fritura saturado e do éster metílico obtido através da reação de transesterificação usando metanol e NaOH

<i>Características</i>	<i>Óleo de fritura</i>	<i>Éster Metílico obtido</i>	<i>Éster Metílico - Padrão (Res. ANP n.14)</i>
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,43 ($\pm 0,42$)	0,48 ($\pm 0,2$)	0,50
Teor de água (mg/kg)	180 ($\pm 6,4$)	520 ($\pm 2,1$)	350*
Índice de Saponificação	175 ($\pm 2,7$)	-	
Massa específica (kg/m ³)	905 ($\pm 0,7$)	862 ($\pm 0,5$)	850 a 900
Teor de ésteres (%)	-	95 ($\pm 4,2$)	96,5

*Limite máximo estabelecido a partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013

Os resultados apresentados na tabela 1 são referentes aos experimentos que apresentaram bons rendimentos em ésteres metílicos e com Rf em torno de 0,8. Estas amostras foram caracterizadas quanto ao teor de ésteres metílicos formados, a massa específica, a acidez e a umidade. O experimento com 1% de NaOH sobre o quantitativo de óleo, numa temperatura de 60°C por 2 horas de reação apresentou o melhor rendimento e com Rf de 0,83. De acordo com a Resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012, o teor de ésteres se encontra muito próximo ao valor máximo exigido (96,5%), assim como o teor de água, o máximo permitido é de 350 mg/kg.

CONCLUSÕES

Nas reações usando o etanol houve formação de biodiesel, porém foi verificado que a separação do biodiesel da glicerina é mais difícil quando comparada com o metanol, além disso, para aplicar este processo na usina, eleva o custo do biodiesel em torno de 40%. Enquanto que, substituindo o KOH por NaOH e mantendo o metanol na proporção de 6:1 (metanol:óleo), como agente transesterificante houve um decréscimo de 16%. Desta forma sugerimos que a Usina utilize 1% de NaOH sobre o óleo com 2 horas de agitação e na temperatura de 60°C.

REFERÊNCIAS

DEMIRBAS, A. **Biodiesel** – A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Trabzon, Turkey: Springer, 2008.



.....

FERRARI, A. F.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química nova**, São Paulo, V.28, n.1, Jan/Fev. 2005.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN H. Process optimization for biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil using response surface methodology, **Bioresource Technology**, v. 97, n. 3, p. 379–384, . 2006

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4º ed., Brasília, 2005.

FOMENTO

O trabalho teve a concessão de Bolsa pelo Programa Unisul de Iniciação Científica – PUIC, da Universidade do Sul de Santa Catarina.

