SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani

EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: SÍNTESE DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

VALUATION OF ORGANIC WASTE IN THE PRODUCTION OF BIOFUELS: BIODIESEL SYNTHESIS VIA ETHYLIC ROUTE FROM FRYING RESIDUAL OIL

Douglas Luiz Mazur [I]
Erivelton César Stroparo [II]
Waldir Nagel Schirmer [III]

RESUMO

Estudos referentes à síntese e aproveitamento energético de resíduos orgânicos vêm de encontro à crescente demanda por combustíveis renováveis e diversificação da matriz energética. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de biodiesel (via rota etílica) a partir de óleo residual de fritura. O álcool etílico, precursor do biodiesel, foi produzido pela fermentação alcóolica de resíduos de batata-inglesa (*Solanum tuberosum*) hidrolisada. A síntese do biodiesel, por sua vez, foi realizada via transesterificação, utilizando o etanol anidro produzido adicionado ao óleo tratado preliminarmente em um reator de agitação contínua em batelada na proporção 3:1 (etanol: óleo). A reação se deu à temperatura de 50ºC e o processo foi catalisado por KOH (2% m/m) com rendimento final do processo de 61,5%. O biodiesel foi analisado quanto aos parâmetros de cor e aspecto (apresentando-se límpido e isento de impurezas), índice de acidez (0,42 mgKOH/g) e massa específica a 20ºC (882 kg/m³). Os valores finais desses parâmetros estão dentro dos limites especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Resolução ANP 45/2014). Além de minimizar o volume de óleo residual doméstico descartado de forma incorreta, a utilização do óleo de fritura na produção de biodiesel representa um substrato alternativo e de baixo custo como fonte de energia sustentável.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Energias renováveis. Resíduos sólidos urbanos (RSU).

ABSTRACT

The biogas energy recovery is associated to the growing demand for renewable fuels and the diversification of the energy matrix. The present work aims at the synthesis of biodiesel (via ethyl route) from residual frying oil. Anhydrous alcohol, precursor to biodiesel, was produced by the alcoholic fermentation of hydrolyzed potatoes (*Solanum tuberosum*). The biodiesel

[I] Acadêmico de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-oeste (UNICENTRO) – Irati – Paraná - Brasil. douglasluizmazur@gmail.com
[II] Professor do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-oeste (UNICENTRO) – Irati Paraná - Brasil. stroparo.erivelton@gmail.com
[III] Professor Associado do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-oeste (UNICENTRO) – Irati – Paraná - Brasil. wanasch@hotmail.com

SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

synthesis, in turn, was carried out via transesterification, using the anhydrous ethanol produced added to the oil preliminarily treated in a batch stirring reactor in the proportion 3:1 (ethanol: oil). The reaction took place at a temperature of 50ºC and the process was catalyzed by KOH (2% w/w) with a final process yield of 61.5%. Biodiesel was analyzed according to color and appearance parameters (clear and free from impurities), acidity index (0.42 mgKOH/g) and specific gravity at 20ºC (882 kg/m³). The final values of these parameters are within the limits specified by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP Resolution 45/2014). In addition to minimizing the volume of household waste oil disposed of incorrectly, the use of frying oil in the production of biodiesel represents an alternative and low-cost substrate as a sustainable energy source.

Keywords: Biofuels. Renewable energy. Urban solid waste.

Área do resumo: Biocombustíveis.
Data de submissão: 07/10/2020
Data de aprovação: 22/10/2020.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é fonte de energia renovável derivado de biomassa que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão. Pode ser obtido a partir de diversas fontes de lipídeos; a escolha da matéria prima depende de fatores como condições geográficas, climáticas, disponibilidade e viabilidade (RUTZ; JANSSEN, 2008).

Além de políticas públicas em âmbito nacional (como o RenovaBio, instituído em 2017), que reconhecem o papel de todos os tipos de biocombustíveis na matriz energética brasileira, também o Estado do Paraná possui um histórico de incentivo à produção e uso do biocombustível; neste contexto, o marco mais importante foi em 2003, com a criação do Programa Paranaense de Bioenergia (PR BIOENERGIA) (PARANÁ, 2003).

A utilização do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel tem atraído cada vez mais a atenção de produtores de biodiesel devido ao baixo custo e fácil obtenção (Dib 2010), além de ser alternativa ao descarte deste resíduo, evitando possíveis danos ambientais. Além das vantagens econômicas e ambientais, a valorização deste resíduo como matéria-prima para a produção de biodiesel pode ainda gerar renda com a reciclagem, além de contribuir com o cumprimento da porcentagem mínima de biodiesel no diesel (atualmente estipulada em 12%) prevista pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo principal sintetizar biodiesel (via rota etílica) a partir de óleo residual de fritura.

2 METODOLOGIA

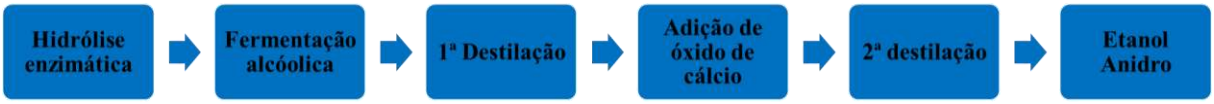
Os procedimentos metodológicos são apresentados nas subseções a seguir.

SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

2.1 Síntese do etanol anidro

O etanol anidro para a produção do biodiesel via rota etílica foi obtido pela fermentação alcóolica da batata inglesa (*Solanum tuberosum*), seguindo a metodologia empregada por Mazur et al. (2019) para o preparo da matéria-prima. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado do processo.

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de síntese do etanol anidro



Fonte: Os autores (2020)

Para a obtenção do teor alcóolico do vinho ao final da fermentação, utilizou-se a Equação (1) - diferença de densidades (SMILEY, 1999)

$$(OG - FG) * \frac{1000}{7{,}4} = \% \frac{alc}{vol} \qquad (1)$$

Onde:

OG (Original Gravity): Densidade Inicial do mosto.

FG (Final Gravity): Densidade final.

O fermentado obtido passou por duas destilações simples à temperatura de 78-79,1ºC. A primeira destilação teve como objetivo obter etanol hidratado (etanol com no máximo 5% de água em sua composição). A segunda destilação teve como objetivo produzir o etanol anidro, com tratamento prévio, adicionando óxido de cálcio (cal virgem) ao destilado obtido na primeira destilação.

2.2 Síntese, purificação do biodiesel e rendimento do processo

O óleo residual de fritura doado ao estudo, de uso doméstico, foi filtrado e "lavado" com água destilada na proporção 1:1 para a remoção de impurezas; após 24 h em repouso em um funil de decantação, as duas fases formadas foram separadas, descartando-se a água, e secando o óleo em estufa a 50ºC por 24 h para a remoção do excesso de umidade. O óleo foi então submetido à reação de transesterificação via rota etílica e catalisado por hidróxido de potássio na proporção de 2%m/m, como proposto por Machado (2013).

Para a reação de transesterificação, o óleo foi adicionado em um reator de agitação contínua em batelada (*batch stirred tank reactor* – BSTR) e aquecido até a temperatura de 50ºC. Em seguida, o catalisador foi diluído no etanol e adicionado ao óleo na proporção de 3:1. A agitação da mistura permaneceu por 1 hora sendo então resfriada à temperatura ambiente para a separação do biodiesel da glicerina.

O processo de purificação do biodiesel ocorreu em misturador contendo água, 10 g de ácido cítrico e biodiesel. A adição do ácido cítrico teve como finalidade neutralizar qualquer

resquício de catalisador, ainda presente após a transesterificação. O biodiesel foi então transferido para um funil de decantação para a separação de fases água/biodiesel por um período de 24h. Por fim, o biodiesel seguiu para a secagem em estufa, a 105±5ºC, por 24h. O rendimento do processo foi determinado a partir das massas de óleo residual inicial e de biodiesel obtido. O biodiesel foi ainda analisado quanto ao índice de acidez (ASTM D 664) e massa específica a 20ºC (NBR 7148:2013); os valores limites para os parâmetros acima estão dispostos na Resolução nº 45 de 2014 da ANP (ANP, 2014).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As subseções seguintes destinam-se a apresentação dos resultados e discussões da pesquisa.

3.1 Síntese do etanol anidro

Decorridos 7 dias de fermentação, grande parte dos açúcares disponíveis foi consumido pela levedura e biotransformado em etanol. Ao final da etapa de fermentação, a densidade final do mosto (Final Gravity) foi de 1,010 g/cm³, totalizando um teor alcóolico de 5,14% alc/vol. O etanol anidro produzido para a síntese do biodiesel, após as duas destilações simples, apresentou graduação alcóolica de 99,7%. Considerando as especificações para a comercialização de etanol anidro combustível de 99,3%, de acordo com a resolução da ANP n. 19 (ANP, 2015), conclui-se que o etanol anidro obtido foi de boa qualidade.

3.2 Síntese, purificação do biodiesel e rendimento do processo

O rendimento final do processo de produção do biodiesel foi de 61,5%, valor muito inferior àquele obtido no estudo de Machado (2013), por exemplo, que utilizou óleo de macaúba e agitação mecânica durante a síntese do biodiesel, obtendo rendimento de 91,4%. O menor rendimento do processo, comparativamente ao trabalho de Machado (2013) deve-se, provavelmente, à qualidade do óleo precursor do biodiesel. Apesar de a via de obtenção ser praticamente a mesma, Machado (2013) utilizou o óleo extraído, processado e destinado diretamente à produção de biodiesel (sem uso anterior). No presente estudo, entretanto, o óleo residual utilizado já havia sido aquecido e resfriado várias vezes (forma convencional de uso doméstico). As principais alterações químicas associadas ao óleo residual de fritura de uso doméstico, são: reações de hidrólise com a formação de ácidos graxos livres, oxidação e polimerização; estas reações produzem moléculas complexas e compostos voláteis (Freire; Mancini-Filho; Ferreira, 2013) que afetam negativamente o processo de síntese do biodiesel.

3.3 Parâmetros de qualidade do biodiesel

Após a síntese e purificação, o biodiesel apresentou aspecto límpido e isento de impurezas, com coloração amarelo-palha. O Índice de Acidez do biodiesel produzido foi de 0,42 mgKOH/g. De acordo com a Portaria Nº 45 de 2014 da ANP, o biodiesel não pode apresentar um índice de acidez superior a 0,50 mgKOH/g (ANP,2014). A massa específica do

biodiesel obtido (a 20ºC) apresentou valor de 882 kg/m³; uma vez que a presença de impurezas (como álcool ou substâncias adulterantes) pode influenciar a densidade do biodiesel (Lobo; Ferreira; Cruz, 2009). A Portaria nº 45, da ANP, fixa o valor de massa específica (a 20ºC) numa faixa entre 850 a 900 kg/m³ (ANP, 2014).

4 CONCLUSÕES

O presente estudo contemplou o uso de resíduos orgânicos domésticos, como batata inglesa (imprópria para consumo) e óleo residual de fritura, para a produção de energia renovável, possibilitando, nesse caso, a transformação de passivos ambientais em substratos com potencial energético.

O emprego da batata inglesa para a produção de etanol anidro leva ainda, em consideração, a facilidade de obtenção e seu baixo custo, exigindo menos beneficiamento se comparado ao etanol produzido a partir de grãos (Khan et al., 2012). A adição de 12% de malte de cevada à massa de batata forneceu as enzimas necessárias para a hidrólise da matéria prima, provando ser alternativa às enzimas comerciais, que apresentam elevados custos e demandam grande tecnologia para produção. A utilização do óleo residual na produção de biodiesel, mesmo a partir de um processo de síntese bastante simplificado, resultou num biodiesel com qualidade dentro dos parâmetros da RANP 45/2014. Além do "ganho energético" relacionado à produção do biocombustível, nesse caso, deve-se ressaltar os "ganhos ambientais" com a minimização do descarte incorreto do óleo residual de fritura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP nº 45/2014 de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**. Brasília, 2014.

_____. Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP nº 19/2015 de 15 de abril de 2015. **Diário Oficial da União**. Brasília, 2015.

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 Motogerador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Paulista, 2010.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P.C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, 2013, 26, 353.

KHAN, R.A; NAWAZ, A.; AHMED M.; KHAN M. R.; AZAM, F. D. N.; ULLAH, S.; FARHEEN SADULLAH F.; AHMAD A.; SHAH M. S; KHAN N. Production of bioethanol through enzymatic hydrolysis of potato. **African Journal of Biotechnology**, 2012, 11, 6739.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, 2009, 32, 1596.

MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, 2013.

MAZUR, D. L.; LIMA, G. M.; AYOUB, J. P.; SCHIRMER, W. N. Emissões gasosas a partir de motor não-rodoviário de pequeno porte operando com misturas de gasolina e álcoois anidro de diferentes matérias-primas. **Anais do 5º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis – 5º SSS**. Porto Alegre, 2019, vol. 01, 450.

PARANÁ. **Decreto nº 2101 de 10/01/2013**. Instituí o Programa Paranaense de Bioenergia - PR-BIOENERGIA, 2013.

RUTZ, D.; Janssen, R. **Biofuel Technology Handbook**. 2 ed. 2008. 152 p. WIP - Wirtschaft und Infrastruktur GmbH, Muenchen (Germany). Abt. Erneuerbare Energien, 2008.

SMILEY, I. **Making Pure Corn Whiskey: a professional guide for amateur and micro-distillers**. 1. ed. 1999. 182 p. Canadian: An Amphora Society Publication, 1999.