



PUCRS

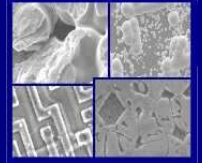
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**IMPLEMENTAÇÃO DE MINI-USINA PILOTO PARA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL,
A PARTIR DE ÓLEOS DE FRITURAS USADOS**

RONALDO SILVESTRE DA COSTA

LICENCIADO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

FEVEREIRO, 2011



PUCRS

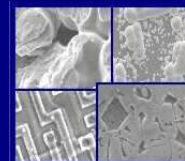
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**IMPLEMENTAÇÃO DE MINI-USINA PILOTO PARA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL,
A PARTIR DE ÓLEOS DE FRITURAS USADOS**

RONALDO SILVESTRE DA COSTA

LICENCIADO EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS

CO-ORIENTADOR: Profa. Dra. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

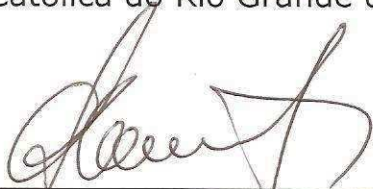
Trabalho vinculado ao Projeto de Pesquisa da Unidade Piloto de Biodiesel da RS BIO-PUCRS-CESMAR

**Porto Alegre
Fevereiro, 2011**

**IMPLEMENTAÇÃO DE MINI-USINA PILOTO PARA
OBTENÇÃO DE BIODIESEL, A PARTIR DE ÓLEOS DE
FRITURAS USADOS**

CANDIDATO: RONALDO SILVESTRE DA COSTA

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS – ORIENTADOR –
PUCRS**



**DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS- CO-ORIENTADORA –
PUCRS**

BANCA EXAMINADORA



DR. LUIZ ANTONIO MAZZINI FONTOURA – ULBRA



DR. MARCOS SEFERIN - PGETEMA/PUCRS

*Quem não sonha não realiza.
Quem não ousa não conhece seus limites!
(Arquimedes Bastos)*

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, Dimas e Maria, e meus irmãos Rubens e Rose, por todo amor, pela educação, apoio, compreensão, alimentando os meus sonhos a cada dia ao longo da minha vida.

E as minhas sobrinhas Amanda, Larissa, Raffaella e Raquel; minha tia Fátima, meus primos Felipe e Ana Luíza, por acreditarem na minha capacidade e avó Eugéniana pela fé compartilhada.

A todos aqueles que sonharam comigo e tornaram-se parte deste trabalho, conseqüentemente fizeram e fazem parte da minha vida.

.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus que me concebeu o dom da vida.

A minha família por me dar e ensinar a amar, sempre acreditando em mim e pelo apoio para seguir em frente.

Aos meus amigos Sandro, Vinícius, Soli, Ir. Miguel pela amizade sincera e apoio fraterno.

O apoio da confraria da amizade, aqui saúdo a todos.

À Graziella, que dedicou parte de seu tempo a mim, me dando atenção, carinho e amor. Pelos momentos passados ao lado dela e da pequena Bibi.

Ao professor Marcus Serefin pelo acolhimento, confiança, amizade, apoio constante principalmente nas dificuldades.

As professoras Jeane Dullius, Sandra Einloft, Rosane Ligabue, Eleani da Costa, também pelo acolhimento, confiança, amizade e apoio.

Ao meu orientador Carlos Alexandre pelos ensinamentos, pela grande amizade, cumplicidade e principalmente a dedicação do seu tempo, nos procedimentos operacionais do projeto.

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos da CIENTEC na figura do Prof Mazzini pelos ensaios realizados e sua colaboração na realização deste trabalho.

Ao professor Sergio Rahde e ao técnico Carlos Cunha pela cooperação e contribuição dados ao longo da dissertação.

Aos alunos de iniciação científica Fabiana e Evandro que participaram do projeto nesta fase inicial.

Aos bolsistas Fernanda, Muriell, Cíntia, João, Sérgio, Milton, Vitor, José, Natália e os colegas que muito bem me acolheram no LOR-FAQUI.

Aqueles que propiciaram esta pesquisa: a empresa RSBIO, o Instituto Marista, a PUCRS, o CESMAR e a comunidade do Timbaúva.

Se esqueci de alguém aqui fica expresso o meu agradecimento de coração.

Aos Irmãos Maristas, que propiciaram o meu crescimento como pessoa, me dedicando não somente a educação, mas percebendo que com meus conhecimentos posso me dedicar cada vez mais àqueles que necessitam.

Aos colegas das escolas FACTUM e GENTIL pelo apoio e compreensão.

A CAPES pela bolsa, ao CNPQ e FINEP pelos projetos em desenvolvimento.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Biocombustíveis.....	22
3.2. Produção do Biodiesel	25
3.2.1. Matéria-Prima	26
3.2.1.1. Triglicerídeos	27
3.2.1.2. Álcoois	27
3.2.1.3. Catalisadores	28
3.2.2. Reação de Transesterificação	29
3.2.3. Processos Convencionais e Não Convencionais.....	31
3.2.4. Principais Parâmetros do Processo de Transesterificação.....	35
3.3. Biodiesel de Óleos Residuais	36
3.4. Caracterização do Biodiesel	37
3.5. Testes de Misturas de Biodiesel em Motores Convencionais	40
4. METODOLOGIA.....	45
4.1. Detalhamento Mecânico	53
4.2. Detalhamento Operacional.....	54

4.3. Rotina para a Produção do Biodiesel.....	55
4.4. Análises do Óleo para Produção do Biodiesel e do Biodiesel Produzido ..	56
4.5. Testes em Motor Diesel em Bancada Dinamométrica	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1. Testes para a Produção do Biodiesel	62
5.2. Análises de Caracterização do Biodiesel.....	64
5.3. Testes em Motor Diesel em Bancada Dinamométrica	66
6. CONCLUSÕES	70
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO A	79
Projeto Social ECO-ÓLEO	79
ANEXO B	83
Descrição dos Componentes e Dispositivos da Mini-Usina Piloto	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Fluxograma cronológico da produção de biocombustíveis no Brasil [Adaptado de ANP, 2010].	23
Figura 3.2. Quantidade de biodiesel produzido no Brasil em 2010 [Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, n° 36, Dezembro 2010].	24
Figura 3.3. Previsão da adição de biodiesel ao diesel comum no Brasil [Adaptada de Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, n° 21, Setembro 2009].	24
Figura 3.4. Representação esquemática do processo de produção de biodiesel em batelada.[Conde,2007].	25
Figura 3.5. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel [Adaptado de Boletim Mensal do Biodiesel - ANP, Janeiro de 2011].	26
Figura 3.6. Esquema da reação de transesterificação de triacilgliceróis com alcoóis de cadeia curta [Marques et al 2008].	29
Figura 3.7. Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise –alcalina. [Marques et al 2008].	30
Figura 3.8. Esquema da reação de esterificação.	30
Figura 3.9. Esquema do processo de produção de biodiesel por transesterificação [http://www.scielo.br/img/revistas/cr/v38n3/a44fig01.gif].	32
Figura 3.10. Esquema do Processo CD [apresentação ppt Claudio José Germany-CIENTEC].	33
Figura 3.11. Esquema do Processo Lurgi [apresentação ppt Claudio José Germany-CIENTEC]	34
Figura 3.12. Esquema do Processo Esterfip [apresentação ppt Claudio José Germany-CIENTEC].	34
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia a ser adotada neste trabalho.	45
Figura 4.2. Vistas gerais da mini-usina piloto de biodiesel.	47
Figura 4.3. Sistema de pré-tratamento do óleo de fritura usado.	48

Figura 4.4. Detalhes da mini-usina piloto de biodiesel.....	49
Figura 4.5. Detalhes de componentes da mini-usina piloto de biodiesel.	50
Figura 4.6. Detalhes dos reatores da mini-usina piloto de biodiesel.....	51
Figura 4.7. Filtro-prensa e painel de controle da mini-usina piloto de biodiesel.....	52
Figura 4.8. Esquema representativo do fluxo produtivo na mini-usina de biodiesel..	53
Figura 4.9. Reagentes utilizados: metanol, soda caustica, adsorvente e biodiesel produzido.	55
Figura 4.10. (a) motor acoplado ao dinamômetro; (b) tela do software para aquisição de dados.	59
Figura 4.11. Fluxograma dos ensaios de desempenho de motor.	59
Figura 4.12. Fotos do motor instalado no dinamômetro e detalhes dos mostradores do equipamento e do software de controle e monitoramento [Ruschel, 2009].	61
Figura 5.1. Imagem da mini-usina piloto e das amostras coletadas para análises. ...	63
Figura 5.2. Cromatograma da amostra de biodiesel de óleos de frituras usados	65
Figura 5.3. Relação de potência x rotação com B5 e B20.	67
Figura 5.4. Relação de torque x rotação com B5 e B20.....	68
Figura A.1. Adesivo bombona.	80
Figura A.2. Adesivo de responsabilidade socioambiental.	80
Figura A.3. Certificado de Responsabilidade Social.	80
Figura A.4. Banner.	81
Figura A.5. Cartaz.	81
Figura A.6. Flyer - Frente.	81
Figura A.7. Flyer - Verso.	81
Figura A.8. Camisa.....	82

Figura A.9. Boné.82

Figura A.10. Desenho para colorir e Mascote.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Especificações do biodiesel segundo a ABNT.....	38
Tabela 3.2. Ensaio dinamométrico em motor – potência em plena carga com 100% diesel e 100% e 50% biodiesel [Adaptado de Silva, 2004].	42
Tabela 4.1. Condições da análise cromatográfica.	57
Tabela 4.2. Informações técnicas do Motor MWM 2.8L [MWM International].	58
Tabela 5.1. Resultados de teor de ésteres das bateladas.....	64
Tabela 5.2. Comparação entre a composição dos principais ésteres graxos das bateladas de biodiesel feitas experimentalmente com óleos de frituras usados e a de biodiesel de soja da literatura.	66
Tabela 5.3. Consumo médio de combustível após os testes de consumo.	66
Tabela 5.4. Comparativo de potência para cada rotação.	68
Tabela 5.5. Comparativo de torque para cada rotação.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Métodos de análises para caracterização do biodiesel segundo a ABNT.37

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CESMAR	Centro Social Marista de Porto Alegre
CG	Cromatografia Gasosa
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DMLU	Departamento Municipal de Limpeza Urbana
DOU	Diário Oficial da União
SMAM	Secretaria Municipal do Meio Ambiente

RESUMO

COSTA, Ronaldo Silvestre. **Implementação de Mini-Usina Piloto para Obtenção de Biodiesel, a Partir de Óleos de Frituras Usados.** Porto Alegre. 2011. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Atualmente encontra-se instalada uma mini-usina piloto para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras, mais especificamente com óleos de frituras usados, com capacidade de processamento de 380 L/batelada, cedida em comodato pela Empresa RSBIO Máquinas e Equipamentos Ltda ao Centro Social Marista (CESMAR) de Porto Alegre, em parceria com a PUCRS. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para produção do biodiesel, envolvendo a coleta e pré-tratamento do óleo de fritura, processamento e produção de biodiesel, confecção de manual operacional da mini-usina e do processo, análises do biocombustível e testes preliminares em motor diesel com diferentes misturas. O biodiesel produzido (total de 5 bateladas) foi analisado por Cromatografia Gasosa (CG) para determinar os teores de ésteres. Para os testes de desempenho, foram realizados ensaios em motor ciclo diesel de 2800 cm³, 4 cilindros, injeção eletrônica, instalado em banco dinamométrico. Nos ensaios realizados segundo normas da SAE (*Society of Automotive Engineers*), foram analisados parâmetros como potência, torque e consumo específico de combustível. Os resultados obtidos apresentaram os seguintes valores médios: B5 (28.6 kW; 121 N.m; 1.7 L/hr) e B20 (26.8 kW; 114 N.m; 1.5 L/hr), sendo que o uso de B20 não alterou de forma significativa o desempenho do motor.

Palavras-Chaves: Biodiesel, Óleo de Fritura, Usina Piloto, Projeto Social.

ABSTRACT

COSTA, Ronaldo Silvestre. **Implementation of a Pilot Plant to Produce Biodiesel from Used Frying Oil**. Porto Alegre. 2011. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Nowadays it has been installed a pilot plant to produce Biodiesel from vegetable and animal oils, particularly used frying oils, with capacity of 380 L per reaction, manufactured by RS BIO industry and located at the Centro Social Marista (CESMAR) of Porto Alegre, in partner with the PUCRS and RS BIO. This work presents a methodology to produce Biodiesel from used frying oil, consisting of collection and pre-treatment of the used oil, process and production of the Biodiesel, confection of an operational manual of the pilot plant and process, analysis of the Biodiesel and preliminary testing in diesel engines. The produced biodiesel (5 reactions) has been analyzed by Gas Chromatography (GC) to determine the esters content. The testing were performed on a dynamometric equipment using B20 (a mixture containing 20% and commercial diesel) compared with B5 (commercial diesel) and a four stroke diesel cycle engine, 2800 cm³, direct injection. The engine performances were analyzed by power curves, determining the power, torque and fuel consumption for each fuel, according to SAE Standards (*Society of Automotive Engineers*). The average results obtained showed the following values: B5 (28.6 kW; 121 N.m; 1.7 L/hr) and B20 (26.8 kW; 114 N.m; 1.5 L/hr). It was concluded that the use of B20 obtained by used frying oil does not generate significant changes in engine performance.

Key-words: Biodiesel, Used Frying Oils, Plant Pilot, Social Project.

1. INTRODUÇÃO

O panorama mundial da produção de energia no século XX foi basicamente proveniente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), que ainda no século XXI se mantém em cerca de 80%, mas vem diminuindo [Goldemberg 2009]. O petróleo e o gás se mantiveram à frente por motivos tais como facilidade no transporte, geração de novos combustíveis (diesel, gasolina, querosene, etc), uso em motores de combustão interna (ciclos Otto ou Diesel), tendo seu início com Rudolph Diesel em 1897, inventor do motor à combustão interna, que utilizou em seus experimentos óleos vegetais e derivados do petróleo. Mas como o petróleo nessa época tinha um baixo custo e devido a fatores técnicos foi utilizado em larga escala [Dabdoub et al, 2009]. Segundo a literatura atual, o uso direto dos óleos vegetais brutos podem ocasionar danos nos motores ciclo diesel, como depósitos de carbono, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometer a durabilidade do motor [Quintella et al, 2009].

Com as mudanças de comportamentos e consumo da sociedade, os países começam a se preocupar mais diretamente com o meio ambiente, energia e a economia global, sendo que boa parte da humanidade já vê e sente os problemas gerados no meio ambiente como efeito estufa e aquecimento global [Vichi et al, 2009]. E neste contexto surge a problemática de como suprir a demanda energética mundial, visto que as fontes provenientes de energia não-renováveis se esgotarão e os problemas ocasionados com a queima desses combustíveis têm aumentado. Então há um crescimento na busca de novas fontes energéticas [Da Cruz et al, 2009].

A problemática das crises do petróleo levou os países a buscarem fontes energéticas alternativas para a substituição do combustível fóssil, ou seja, desenvolverem a capacidade de gerar energia necessária para o consumo de forma

sustentável, e para isso, investiram em pesquisas e novas tecnologias, tendo como um dos resultados o biodiesel, que é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Um dos autores das pesquisas é o belga Charles George Chavanne detentor da patente “Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants” relatando a transformação do óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos para serem usados como combustíveis em motores de combustão interna [Dabdoub et al, 2009].

A matriz energética do Brasil se destaca como uma das mais limpas no mundo, na qual fontes como os recursos hídricos, solar, eólico e biocombustíveis representam aproximadamente 50% de todo o consumo do país [Instituto Ecológico Aqualung, 2009]. O ganho ambiental com o uso dos biocombustíveis, principalmente derivados de óleos e gorduras, é evidente e desejável. Uma alternativa viável é a utilização de óleos residuais na obtenção de biocombustíveis, promovendo a reutilização de um material que apresenta grandes problemas quando indevidamente descartado, contaminando as águas dos rios e lençóis freáticos, obstruindo as tubulações de esgotos nas grandes cidades e dificultando o tratamento nas estações de tratamento de água.

Segundo Quintella et al (2009), as vantagens do uso de biodiesel podem ser representadas em um tripé: ambiente – redução das emissões - utilização de CO₂ pela matéria-prima, conseqüentemente melhoria das condições climáticas, social, desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima e energia – independência de fornecedores, com os consumidores produzindo sua própria energia Além de ser biodegradável, pode ser misturado ao diesel reduzindo assim o seu consumo e tendo menores emissões de poluentes ao meio ambiente.

O biodiesel a partir de óleos ou gorduras pode ser produzido por: craqueamento térmico dos óleos, biotransformação empregando biocatalisadores, e a transesterificação ou alcoólise. O processo mais utilizado no Brasil e no mundo é a reação de transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea, etapa da conversão do óleo vegetal ou gordura animal que são basicamente tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, misturados a metanol ou etanol na presença de um catalisador, obtendo ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que compõe o biodiesel, e glicerol como co-produto [Suarez et al, 2009].

No Brasil existem inúmeras matérias-primas, de origem vegetal e animal. Chegando a ter uma sobra de 500 mil toneladas de gordura de abate animal, além de grande quantidade de óleos residuais (doméstico, comercial e industrial) por ano [Suarez et al, 2009].

Encontra-se em operação uma mini-usina, para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usados, com capacidade de processamento de 380 L/batelada, cedida em comodato (convênio de pesquisa) pela Empresa RS BIO Máquinas e Equipamentos Ltda ao Centro Social Marista (CESMAR) de Porto Alegre, em parceria com a PUCRS. A Pró Meio Ambiente Consultoria Ltda (SOCIALTEC) em parceria com o CESMAR concebeu e está desenvolvendo o Projeto Social Eco Óleo, estabelecendo uma metodologia para captação da matéria prima, tendo caráter socioambiental.

2. OBJETIVOS

O projeto apresenta como objetivo geral a implementação de uma mini-usina piloto para obtenção de biodiesel (tecnologia da empresa RSBIO), a partir de óleos de frituras usados.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos pode-se citar:

- Auxiliar na instalação e operação da mini-usina piloto no Centro Social Marista de Porto Alegre - CESMAR;
- Fazer o *Scale Up* do processo;
- Estruturar e organizar um manual de operação da mini-usina piloto;
- Estabelecer procedimentos operacionais de obtenção de biodiesel usando óleo de fritura usado;
- Obter biodiesel a partir de óleos de frituras usados;
- Testar o biodiesel produzido em motores diesel instalado em bancada dinamométrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo a definição na Lei 11.097, “os *biocombustíveis* são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia”. [D.O.U 14/01/2005].

3.1. Biocombustíveis

O biocombustível mais utilizado em nosso país é o etanol, que é um álcool proveniente da cana-de-açúcar, sendo seguido pelo biodiesel que é proveniente de óleos ou de gorduras, estando este em escala crescente pois está sendo adicionado ao diesel de petróleo, tornando-se obrigatório o uso de 5% a partir de abril de 2010 [Boletim dos Biocombustíveis].

O Brasil é considerado como pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, adquirindo posição relevante na busca e no uso de fontes de energias renováveis, visto que hoje 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis, enquanto que a energia no resto do mundo é proveniente de fontes energéticas não-renováveis, com percentual de 86% [Boletim dos Biocombustíveis, 2009].

O panorama histórico dos biocombustíveis no Brasil é apresentado na Figura 3.1, na qual observa-se que a partir de 1974, logo após a primeira grande crise mundial de petróleo, houve a criação do Programa Nacional para Produção de Etanol (Pró-Álcool). A partir de 1980, o programa recebeu incentivos e participação das principais montadoras de automóveis, o que impulsionou a sua utilização e acarretou no grande sucesso do programa. Seguindo modelo similar, em 2005 foi criado o Programa Nacional para Produção de Biodiesel, sendo que em 2007 foi criada a Petrobras - Biocombustíveis.

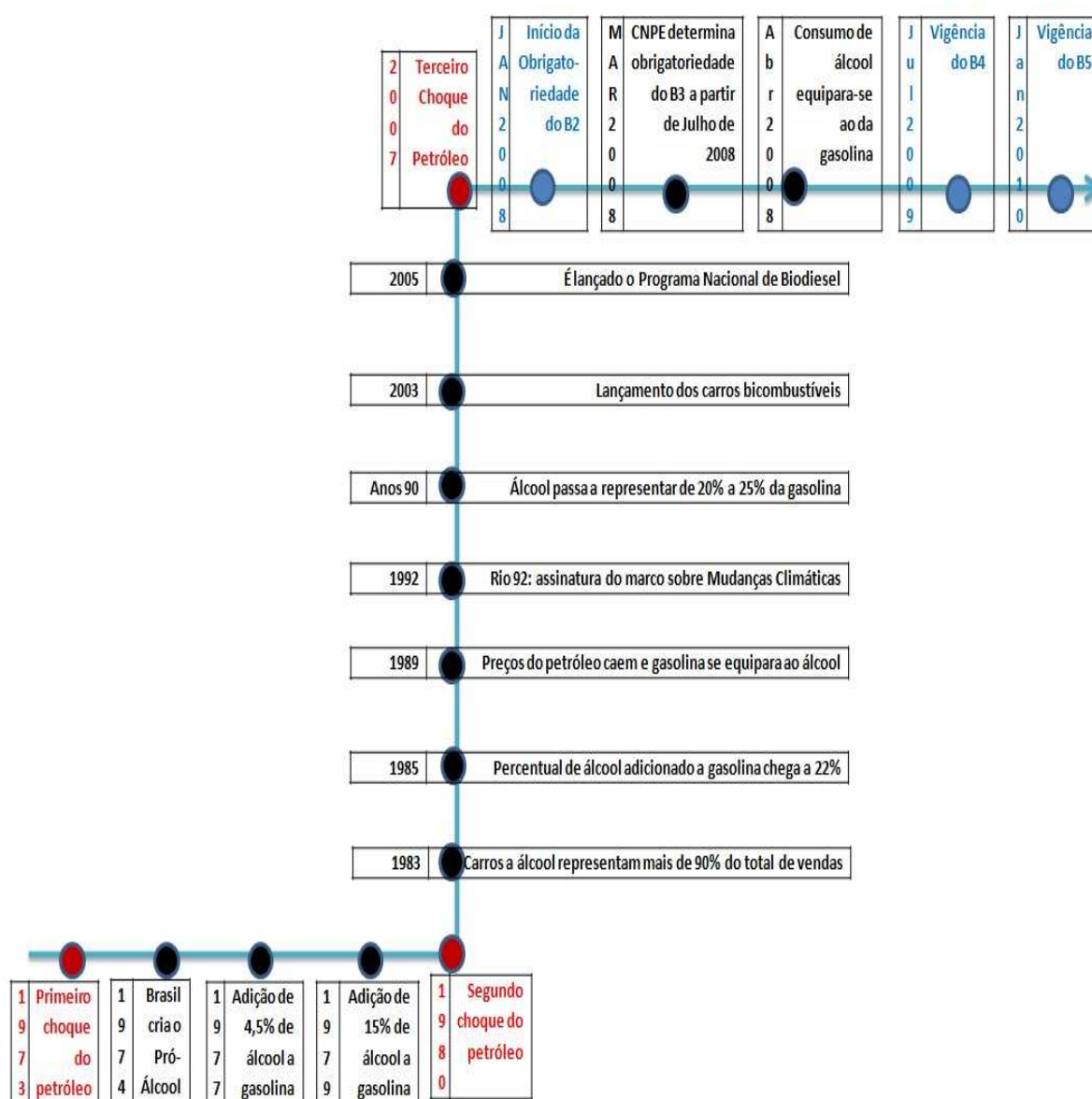


Figura 3.1. Fluxograma cronológico da produção de biocombustíveis no Brasil [Adaptado de ANP, 2010].

A busca pela intensificação da produção e uso do biodiesel vem crescendo paulatinamente no Brasil conforme Figura 3.2, sendo destaque no mercado mundial de biodiesel, ficando atrás apenas da Alemanha e dos Estados Unidos, garantindo assim participação cativa em qualquer evento ou discussão acerca deste biocombustível, em virtude do seu potencial na produção.

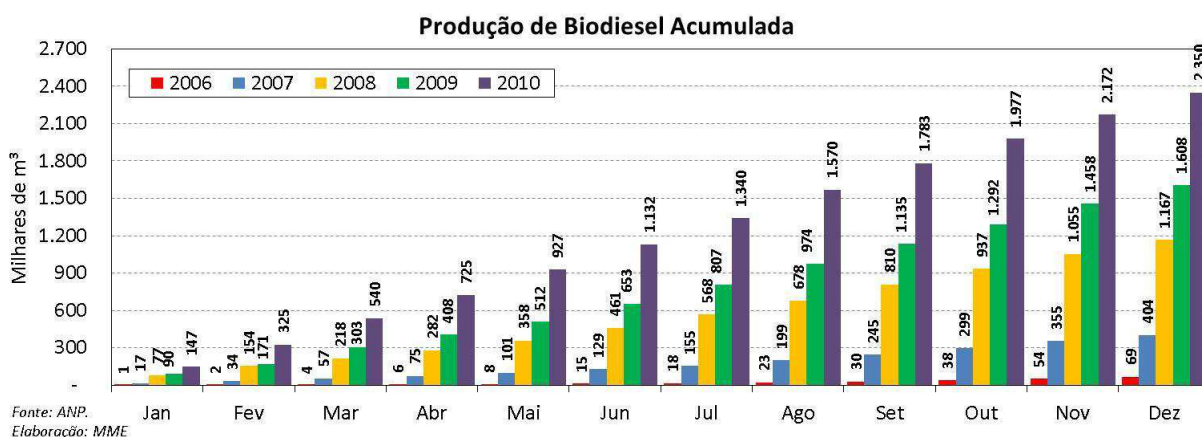


Figura 3.2. Quantidade de biodiesel produzido no Brasil em 2010 [Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, nº 36, Dezembro 2010].

Em 2010 no acumulado do ano chegou a marca de 2.350 mil m³ (aumento de 46%), enquanto que em 2009 atingiu-se a marca de 1.608 mil m³ (aumento de 38%) e em 2008, 1.167 mil m³, devendo chegar a marca de 6 mil m³ nos próximos anos. Em virtude da previsão de consumo para 2013, o uso de B5 foi antecipado pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (Figura 3.3), denotando o avanço e a contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel, o que demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.



Figura 3.3. Previsão da adição de biodiesel ao diesel comum no Brasil [Adaptada de Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, nº 21, Setembro 2009].

Uma das áreas estratégicas para a pesquisa, desenvolvimento e inovação em biodiesel são os desafios técnico-científicos, que compreendem o desenvolvimento e produção de óleos e gorduras (vegetal e animal), novos fertilizantes e nutrientes para a agroenergia, domínio da rota de produção etílica, validação do uso em motores veiculares e estacionários [Durães, 2009].

3.2. Produção do Biodiesel

O processo de produção de biodiesel mais comumente empregado na indústria consiste na reação de transesterificação ou alcoólise alcalina homogênea de triglicerídios de origem vegetal ou animal, obtendo-se ésteres de ácidos graxos, sendo esta mistura de ésteres metílicos ou etílicos denominada de biodiesel. Segue na Figura 3.4 uma representação da reação de transesterificação por batelada, na qual as etapas unitárias envolvidas no processo de produção desde a prensagem da oleaginosa até o biodiesel purificado.

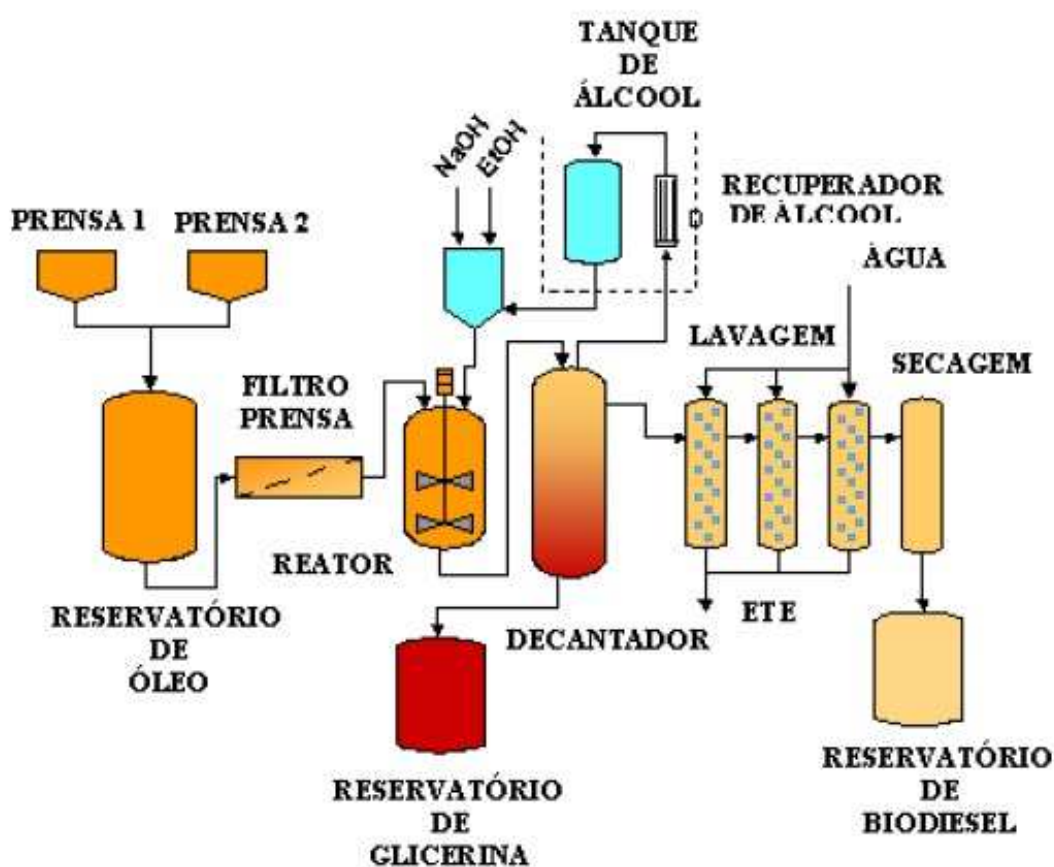


Figura 3.4. Representação esquemática do processo de produção de biodiesel em batelada.[Conde,2007].

3.2.1. Matéria-Prima

O tipo de matéria-prima é fator determinante para a produção de biodiesel, tendo variáveis como a viabilidade técnica e econômica para sua obtenção, a produção na planta para transformá-la em biodiesel, e a garantia da qualidade do biodiesel produzido. O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras ou de óleos, tendo várias espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como a mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão-manso e soja (em maior escala), dentre outras [Ferrari et al, 2005].

A Figura 3.5 apresenta as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel - ANP, Janeiro de 2011 - mês de referência dezembro de 2010).

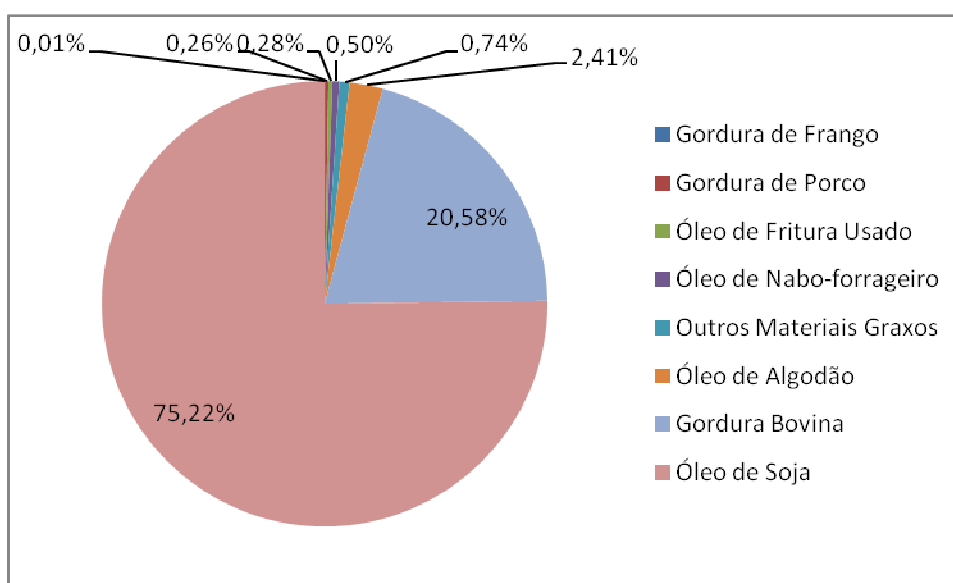


Figura 3.5. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel [Adaptado de Boletim Mensal do Biodiesel - ANP, Janeiro de 2011].

Os óleos e gorduras são misturas compostas basicamente por ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos por triacilgliceróis. Cabe ressaltar que as estruturas químicas e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria prima refletem não só nas propriedades físico-químicas do biodiesel, mas também pode afetar a queima no motor, a formação de depósitos no sistema de injeção e

ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos [Dabdoub, 2009].

Se for empregado óleo de fritura usado para produção de biodiesel, algumas características deste óleo devem ser consideradas, como viscosidade, oxidação, teor de água e/ou sais, índice de acidez, etc, já que os mesmos são normalmente empregados em condições de alta temperatura (160 a 200°C) e na presença de ar ambiente por longos períodos de tempo que leva a reações termolíticas, oxidativas e hidrolíticas [Kulkarni, 2006], requerendo pré-tratamentos do óleo como filtração para retenção de partículas sólidas e aquecimento para eliminação da água [Montefrio, 2010].

3.2.1.1. Triglicerídeos

Os triacilgliceróis conhecidos como triglicerídios são compostos de ésteres de ácidos graxos e glicerina encontrados em óleos e gorduras nos seres vivos [Suarez et al, 2007]. Os principais ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis são ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico. São ácidos graxos de cadeia longa variando de 16 a 20 átomos de carbono [Fountora et al, 2008].

3.2.1.2. Álcoois

Os álcoois mais utilizados no processo de produção de biodiesel são o etanol e o metanol. O etanol é basicamente oriundo da conversão de biomassa, enquanto que o metanol é produzido por destilação dos produtos líquidos de madeira, carvão, gás natural ou gás de petróleo [Demirbas, 2005].

Ramos relata que Freedman e colaboradores demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol hidratado, pois o percentual de água retarda a reação, além de contribuir para a formação de sabões. Embora o uso de etanol anidro resolveria este inconveniente mas não resolveria o problema da separação do glicerol do meio da reação que no caso com o uso do metanol é separado por simples decantação [Ramos, 1999].

Para se ter uma eficiência catalítica na reação é necessário o uso em excesso de álcool e catalisador, pois os ácidos graxos reagem rapidamente com catalisadores básicos (NaOH – hidróxido de sódio, KOH – hidróxido de potássio) levando ao consumo de parte do catalisador. A presença de água facilita a reação de hidrólise dos ésteres presentes e dos glicerídeos formando ácidos graxos, que por sua vez, consomem catalisador e formam mais sabão [Suarez, 2009].

3.2.1.3. Catalisadores

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos [Marchetti, 2007; Kulkarni, 2006], e ainda serem homogêneos ou heterogêneos.

a) Homogêneos ácidos e básicos: os catalisadores básicos mais utilizados são NaOH e KOH, pois têm uma maior eficiência, menor corrosividade, taxa de reação alta a baixa temperatura $\sim 60^{\circ}\text{C}$, e custo baixo. Como desvantagem, a catálise básica pode levar a formação de sabões se esta não for bem conduzida. Já a catálise ácida é realizada quando a matéria-prima apresenta elevado teor de acidez e maior quantidade de água. Então se usa um ácido para se evitar a formação de sabão devido a presença de água, tal como ácido sulfúrico ou clorídrico.

b) Heterogêneos: são mais facilmente retirados da mistura reacional, e podem ser reutilizados contribuindo para a melhoria ambiental do processo. Ex. óxido de cálcio, óxido de magnésio, zircônio, alumínio, titânio, entre outros.

c) Catálise enzimática: é realizada por lípases originando um biodiesel com maior pureza, facilitando a separação do seu co-produto o glicerol. Porém, as enzimas não podem ser reutilizadas, tendo um alto custo na produção.

3.2.2. Reação de Transesterificação

A transesterificação alcalina homogênea (Figura 3.6) que utiliza o metanol com NaOH é a mais utilizada nos processos industriais devido ao seu baixo custo e rapidez no processo. Para se garantir uma eficiência na reação catalítica, utiliza-se um excesso de álcool que auxilia no processo de separação do biodiesel da glicerina, possibilitando a recuperação e reutilização do mesmo.

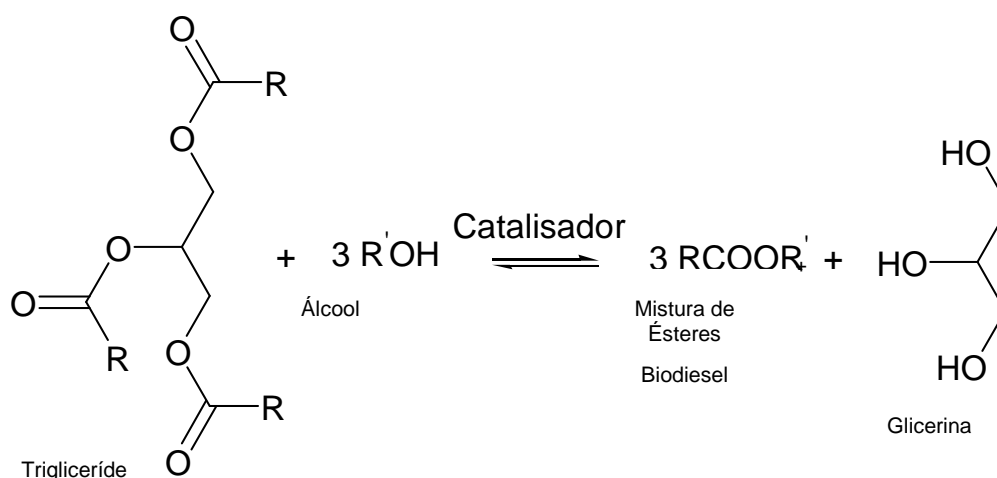


Figura 3.6. Esquema da reação de transesterificação de triacilgliceróis com alcoóis de cadeia curta [Marques et al 2008].

Segundo Marques et al [2008], na reação de transesterificação os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. Para a obtenção do biodiesel com catálise alcalina, o mecanismo simplificado da reação é descrito da seguinte forma: formação do alcóxido, adição do nucleófilo, eliminação do grupo de saída, regeneração do catalisador. Segue detalhamento a seguir e na Figura 3.7:

- (a) O metanol em equilíbrio ácido-base com o catalisador (NaOH ou KOH) é desprotonado formando o ânion alcóxido;
- (b) O metóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico;
- (c) Ocorre a eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico;

(d) O catalisador é regenerado e o diacilglicerol é formado, e este pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, que por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol.

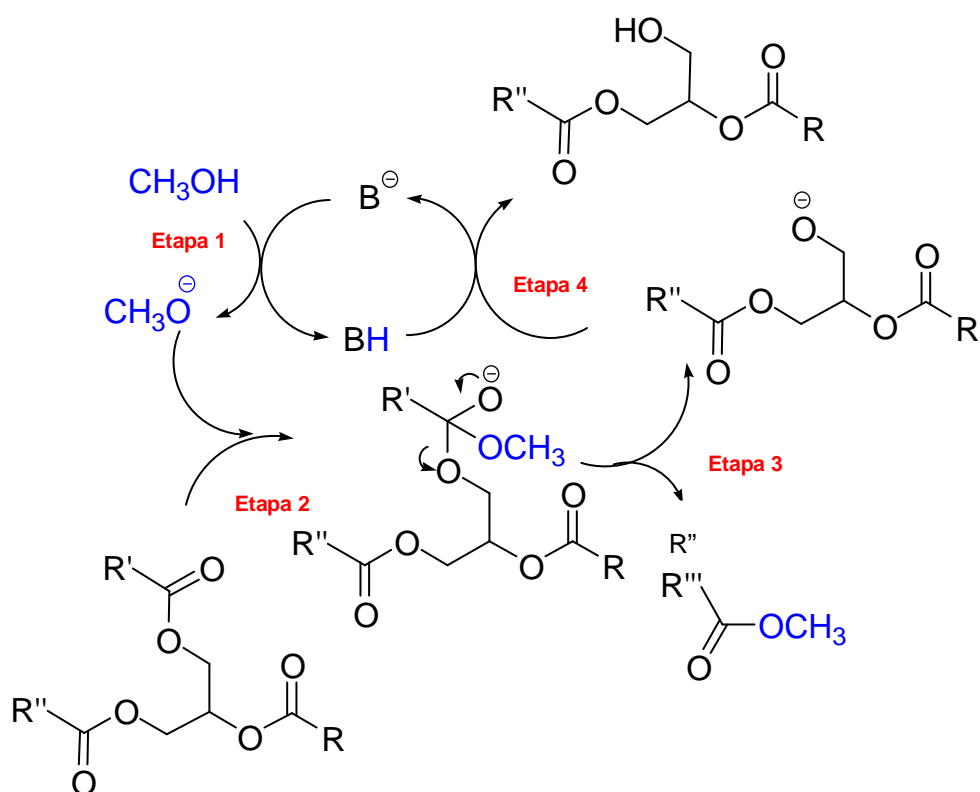


Figura 3.7. Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise -alcalina.

[Marques et al 2008].

O outro método para a produção de biodiesel é a esterificação (Figura 3.8), na qual um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos.

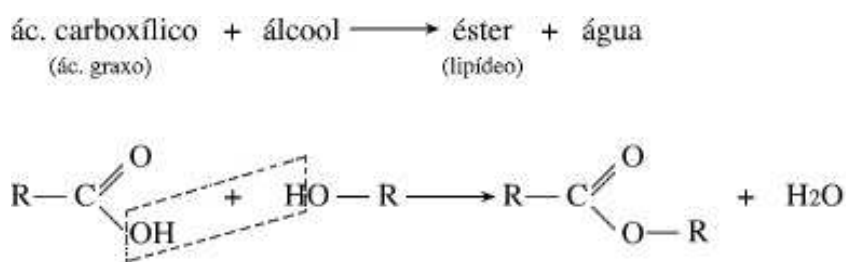


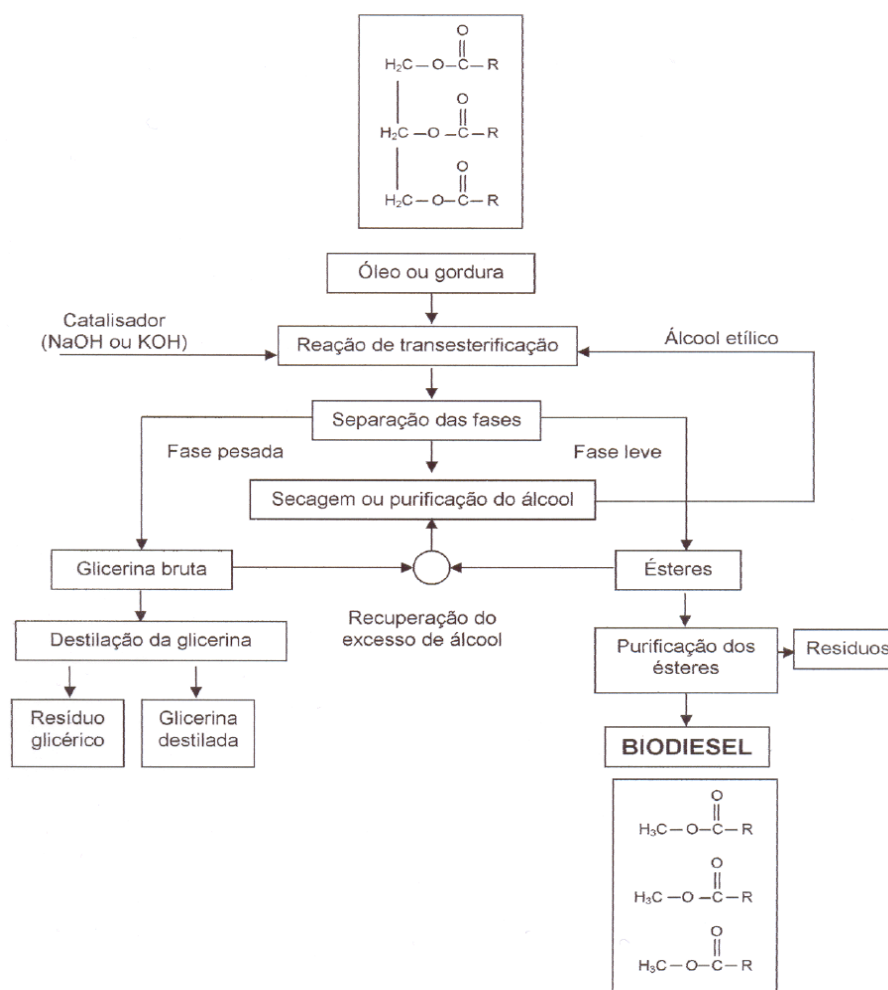
Figura 3.8. Esquema da reação de esterificação.

A escolha pelo tipo de reação é definida pela matéria-prima e suas características, principalmente o teor de ácidos graxos livres [Quintella, 2009]. No Brasil estão sendo pesquisados vários processos de produção de biodiesel, mas ainda não há nenhum processo brasileiro industrial de grande porte, em uso comercial.

3.2.3. Processos Convencionais e Não Convencionais

Vários processos laboratoriais e industriais são aplicados para a produção de biodiesel, podendo ser convencionais (contínuo ou em batelada, em um e dois estágios); e não convencionais (aplicações de micro-ondas, ultra-som e fluido super-crítico) [Demirbas, 2005].

Para o processo mais empregado de produção do biodiesel por transesterificação de óleos ou gorduras na presença de um álcool e catalisador, segue o fluxograma na Figura 3.9.



Fonte: BRASIL, 2005.
 Figura 1 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Figura 3.9. Esquema do processo de produção de biodiesel por transesterificação
 [http://www.scielo.br/img/revistas/cr/v38n3/a44fig01.gif].

De acordo com a Figura 3.9 tem-se a preparação do metilato de sódio com NaOH ou KOH e etanol, após este é acrescentado no reator onde está a matéria-prima, onde ocorrerá a reação de transesterificação, promovendo a quebra da molécula de triglicerídios, gerando uma mistura de ésteres metílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto, separada por decantação. O álcool em excesso, tanto do biodiesel quanto da glicerina é recuperado, o éster (biodiesel) é purificado e a glicerina também pode ser purificada obtendo a glicerina destilada, que tem alto valor comercial.

Alguns processos que estão em uso comercial são sigilosos, por isso a dificuldade de encontrar o detalhamento destes na literatura. O texto a seguir e as

Figuras 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam informações dos processos mais importantes empregados em países pioneiros na produção e utilização de biodiesel.

Na Alemanha pode-se destacar: Processo CD (Continuous Deglycerolization) e o Processo LURGI, enquanto que na França destaca-se o Processo ESTERFIP.

O processo CD consiste em uma série de reatores conectados entre si com as finalidades de preparação das misturas de álcool e catalisador, e fornecimento aos reatores para produção de biodiesel, com posterior separação do co-produto glicerina por decantação. Já no processo Lurgi, utilizam-se apenas dois reatores: um para obtenção da mistura álcool e catalisador e outro principal para produção do biodiesel. O sistema apresenta recuperação do álcool em excesso no biodiesel e na glicerina, e purificação com água em coluna de lavagem. Ambos os processos, é empregado agitação mecânica no reator de produção de biodiesel.

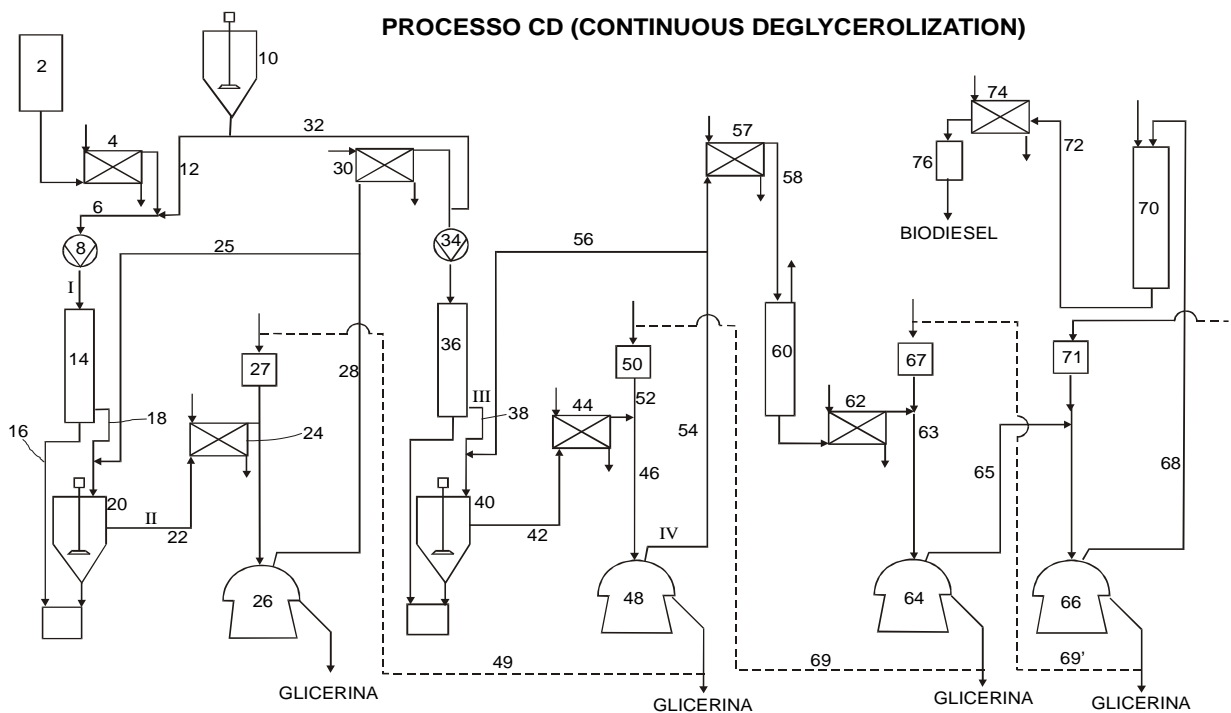


Figura 3.10. Esquema do Processo CD [apresentação ppt Claudio José Germany-CIENTEC].

Uma alternativa para a produção do biodiesel é o uso de microondas em síntese orgânica, acelerando a reação e aumentando o rendimento da reação. Da mesma forma o uso de ultra-som também tem sido utilizado para acelerar a reação e influenciando no rendimento da reação [Fountora 2008].

3.2.4. Principais Parâmetros do Processo de Transesterificação

Entre os principais parâmetros que devem ser destacados durante o processo de transesterificação de óleos residuais para obtenção de biodiesel, podem-se citar:

Índice de Acidez: autores recomendam que o índice de acidez do óleo de fritura usado esteja abaixo de 2 mgNaOH/g conforme trabalhos apresentados na literatura [Montefrio, 2010; Marchetti, 2007] para que possa ser realizada diretamente a transesterificação com taxa de conversão acima de 90%.

Teor de Água: teores de água elevados podem retardar a reação de conversão, e principalmente favorecer a saponificação (formação de sabões) durante a reação [Kulkarni, 2006].

Temperatura e tempo da reação: a maioria dos trabalhos divulgados em escala laboratorial emprega tempos de reação que variam de dias (para reações a temperatura ambiente 25°C) a até alguns minutos (normalmente 30 min) para reações realizadas entre 50°C e 65°C [Kulkarni, 2006; Marchetti, 2007]. No entanto, quando maior a temperatura de reação, maior é a tendência à formação de sabões [Bondioli, 2004].

Relação Catalisador-Álcool: a quantidade de catalisador a ser adicionado ao álcool depende do tipo, características e parâmetros do processo, sendo normalmente empregado valores entre 0,5% a 1% em massa para catalisadores básicos, como o NaOH e o KOH.

Relação Álcool-Óleo: necessita-se de três partes de álcool para cada parte de óleo para que a reação possa ocorrer. No entanto recomendam-se relações com excesso de álcool, normalmente na proporção estequiométrica de 4:1; 6:1, 7,5:1, chegando até 20:1 [Bondioli, 2004].

Condições de Mistura da Reação: normalmente emprega-se agitação mecânica para a reação (pás móveis com diferentes configurações e rotações),

sendo também possível a utilização de outros meios como aeração, circulação forçada, ultra-som, etc [Vicente, 2004; Montefrio, 2010] .

3.3. Biodiesel de Óleos Residuais

Para assegurar que haja o desenvolvimento sustentável no setor e consolidação da indústria nacional, as matérias-primas alternativas à soja, que ainda é a maior fonte de produção de biodiesel no Brasil, necessitam ter lugar no mercado, e uma delas é o óleo de fritura usado.

A geração deste resíduo vem aumentando juntamente com o consumo de alimentos fritos e pré-fritos por grande parcela da população, que cada vez mais tem menos tempo para preparar os seus alimentos, tendo que optar por refeições rápidas. Além dos alimentos fritos atenderem essa necessidade, aguça o paladar de muitas pessoas tendo características organolépticas agradáveis [Castellanelli, 2008].

Não havendo uma utilização adequada para esse resíduo doméstico ou industrial, normalmente é descartado na rede de esgoto. Segundo a SABESP (2006), cada litro de óleo de fritura usado descartado contamina um milhão de litros de água, quantidade suficiente para atender a uma pessoa por vinte anos. Além disto, os óleos entopem a rede de esgoto sanitário e dificultam o tratamento, podendo levar ao colapso as estações.

No Brasil, o óleo de fritura usado é utilizado para a fabricação de sabões, ração animal e em menor volume para a produção de biodiesel [Pasqualetto, 2008]. Mas segundo o Boletim Mensal de Biodiesel de janeiro e fevereiro 2010, observa-se um aumento de 100% no uso de óleo de fritura usado de dezembro para janeiro.

Em Porto Alegre foi criado o Projeto de Coleta de Óleo de Fritura Usado pela Prefeitura por intermédio do DMLU (Departamento Municipal de Limpeza Urbana), e este estima que a população descarte por mês 1 L de óleo por família, sendo 450.000 habitações, o que geraria cerca de 400 toneladas de óleo por mês, o equivalente a 450.000 mil litros mensais. Em 2009, a cidade foi a vencedora do Prêmio Eco-Cidade 2009 da ABRELPE, e a premiação foi entregue na sessão de abertura da Conferência Internacional ISWA Beacon, no dia 05 de maio de 2009, durante a Resilimp - Feira Internacional de Resíduos Sólidos e Serviços Públicos, em São Paulo.

3.4. Caracterização do Biodiesel

Vários métodos podem ser usados para a determinação da qualidade do biodiesel, mas se tornou necessário regulamentar os métodos. No Brasil o responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização é a ANP, segundo a RESOLUÇÃO ANP nº 4 de 2/2/2010 - DOU 3.2.2010 – Retificada no DOU 22/2/2010. O Quadro 3.1 apresenta os métodos padronizados pela ABNT para análises e as especificações que o biodiesel deve atender (Tabela 3.1).

Quadro 3.1. Métodos de análises para caracterização do biodiesel segundo a ABNT.

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa

NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
-----------	--

Tabela 3.1. Especificações do biodiesel segundo a ABNT.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675-EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- -

					EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) *Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.*

(2) *O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.*

(3) *Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.*

(4) *O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.*

(5) *Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.*

(6) *Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.*

(7) *O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.*

(8) *Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção ética."*

Os métodos e as propriedades são comentados a seguir [Marques, 2008]:

- Massa específica a 20° C – massa por unidade de volume medida através de um hidrômetro, densímetro ou densímetro digital;
- Viscosidade cinemática 40° C – é a resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade;
- Água e sedimentos – provocam corrosão e o desenvolvimento de microorganismos;
- Contaminação total – é o material insolúvel obtido por filtração padrão, podendo causar entupimentos no filtro e injetores;
- Teor de éster – é a medida da pureza do biodiesel, expresso como fração em massa(%) realizado por cromatografia gasosa;
- Resíduo de carbono – o biodiesel é submetida à evaporação e à pirólise a 500° C sob atmosfera inerte, depois se pesa o resíduo sólido;
- Cinzas sulfatadas – carbonização e tratamento com ácido sulfúrico, indicando a concentração de aditivos contendo metais. Causa saturação nos filtros e desgaste em diversas partes no motor;
- Enxofre total – queimar uma amostra em um tudo de combustão, na presença de

uma atmosfera oxidante de modo a transformar todo o enxofre presente em SO₂, o qual é determinado por fluorescência de raio-X;

- Sódio + Potássio – presença de catalisador ou sabão no biodiesel, determinado por absorção atômica;
- Corrosividade ao cobre – mergulhar uma tira de metal no combustível por um tempo e temperatura especificados, e observar a ação corrosiva do líquido;
- Número de cetano – avalia a eficiência, sendo determinado em um motor de teste comparando seu desempenho com o de misturas de referência;
- Índice de acidez – expresso como a massa de KOH em mg necessária para neutralizar 1 g de amostra, determinado por titulação, medida do teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel;
- Glicerina livre, glicerina total, triacil, diacil e monoacilglicerídeos – ocorre como contaminante, sendo feita por cromatografia gasosa utilizando detector por ionização em chama com sistema de injeção *on-column*. Não voláteis, prejudicam a combustão e causam formação de depósitos e entupimentos no motor;
- Metanol ou etanol – é amostrado por *headspace* e quantificado por cromatografia gasosa com uma coluna capilar de fase estacionária metilpolisiloxano ou polietilenoglicol e detector por ionização de chama (FID), sua presença modifica propriedades como viscosidade, massa específica e ponto de fulgor;
- Índice de iodo – é uma medida do grau de insaturação dos ésteres graxos, ligada ao processo oxidativo que leva a degradação do biodiesel na armazenagem;
- Estabilidade a oxidação – é obtida fazendo-se uma corrente de ar atravessar o combustível, onde uma solução aquosa obtida tem sua condutividade monitorada.

3.5. Testes de Misturas de Biodiesel em Motores Convencionais

Para certificar-se sobre o desempenho do motor com diferentes misturas de biodiesel é necessária a realização de testes em bancada. Embora existam normas brasileiras que definam o desempenho e as potências dos motores Diesel, as

fábricas existentes no Brasil adotam as normas dos seus países de origem. Assim, Scania, Mercedes, MWM, Volvo e outras de origem européia, adotam as normas DIN 6270 e 6271 para as definições de potências dos motores que fabricam, enquanto as de origem americana, tais como Caterpillar, Cummins, General Motors e outras, adotam as normas ISO 8528, 3046, AS2789 e SAE BS 5514.

As normas brasileiras que tratam dos motores são: a) - NBR ISO 1585 – Veículos Rodoviários – Código de Ensaio de Motores – Potência Efetiva Líquida [NBR ISO 1585] e b) NBR ISO 3046/1 – Motores de Combustão Interna Alternativos – Desempenho – Parte 1: Condições-Padrão de Referência e Declarações de Potência e de Consumos de Combustível e Óleo Lubrificante [NBR ISO 3046/1].

Um dos primeiros estudos no Brasil empregando a adição de biodiesel, obtido a partir de óleo de fritura usado por transesterificação metálica em laboratório, ao diesel puro foi realizado no final dos anos 1999 no Paraná, onde se analisou o desempenho de alguns ônibus rodando com diferentes misturas de biodiesel. Trabalho posterior do grupo [Rabelo, 2001] analisou o desempenho de motor monocilindro, 4 tempos, injeção direta, 325 cm³, 5 kW (6,8 cv) a 2600 rpm em bancada dinamométrica elétrica. Para as diferentes misturas de biodiesel foram observados aumentos na potência (7,6%) quando comparado ao diesel convencional, comportamento também acompanhado pelo torque principalmente para baixas rotações (entre 1400 e 2000 rpm). Em relação ao consumo de combustível, observou-se que para rotações menores (abaixo 1900 rpm) o consumo de diesel é menor, mas à medida que essa aumenta de 1900 rpm, o biodiesel passa a ser mais econômico. Outra conclusão importante do trabalho foi admitir que o motor convencional não necessita de nenhum ajuste especial para operar com as misturas.

Estudo recente realizado em motor diesel 4 cilindros, 3778 cm³, potência máxima de 57 kW (78 cv) a 2300 rpm ensaiado em bancada dinamométrica hidráulica mostrou resultados com redução média de 3,5 e 6,0% na potência utilizando B50 e B100 em relação ao Diesel, enquanto que o torque sofreu redução de 2,9% e 6,2%, respectivamente (Tabela 3.2). O diesel utilizado nos ensaios foi obtido na rede de abastecimento automotiva, e o biodiesel utilizado foi produzido e caracterizado como biodiesel de óleo residual [Silva, 2004]. Praticamente não foram

observadas diferenças na média do consumo quando se comparou a utilização de óleo diesel mineral com o biodiesel puro (B100), porém, o consumo do B50 foi, em média, 7,6% superior ao do diesel mineral.

Tabela 3.2. Ensaio dinamométrico em motor – potência em plena carga com 100% diesel e 100% e 50% biodiesel [Adaptado de Silva, 2004].

Rotação [rpm]	Potência [kW]			Relação (%) Biodiesel/Diesel	
	Diesel (100%)	Biodiesel (100%)	Biodiesel (50%)	50/100	100/100
476	25,76	24,71	24,71	95,9	95,9
540	28,55	26,06	27,70	97,0	91,3
600	29,84	27,32	28,39	95,1	91,6
700	31,22	30,04	30,63	98,1	97,2
Média	28,84	27,03	27,86	96,5	94,0
	Torque [N.m]			Relação (%) Biodiesel/Diesel	
476	517	496	507	98,1	95,9
540	505	461	490	97,0	91,3
600	475	435	452	95,2	91,6
700	426	410	418	98,1	96,2
Média	480,75	450,5	466,75	97,1	93,8

Outro grupo de pesquisa desenvolveu estudo analisando a influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor diesel agrícola [Juliato, 2006]. Os ensaios foram realizados em dinamômetro elétrico de empresa empregando diferentes misturas de biodiesel (2%, 5%, 10% e 20%) de óleo de soja e denabo forrageiro em motor agrícola monocilindro de 4 tempos, 7,7 kW a 2400 rpm, de acordo com a norma NBR ISSO 1585, analisando parâmetros como potência efetiva, torque, consumo de combustível e emissão de poluentes. Não foram observadas diferenças significativas para os diferentes combustíveis e misturas analisadas (diminuição de potência e torque abaixo de 1%), sendo que as emissões de poluentes foram maiores para todas as misturas, principalmente óxidos de nitrogênio (NOx). Já o consumo de combustível mostrou-se maior para as adições de biodiesel.

Já no estudo de Conde [Conde, 2007] foram investigadas as influências de diferentes misturas de biodiesel metílico de óleo de soja e oliva em motor diesel

convencional de um trator de 4 cilindros, 4100 cm³, sistema de injeção com bomba rotativa, 56 kW (75 cv) a 2200 rpm. Neste caso, o dinamômetro hidráulico foi acoplado diretamente ao eixo de transmissão do trator, segundo a norma NBR ISO 1585. Os resultados mostraram uma redução de 10,7% no torque empregando as misturas B100 de óleo de soja e/ou oliva, e um aumento de até 30% na potência quando comparado ao diesel convencional, além de menor consumo (13%) na rotação de trabalho do trator.

Tem-se verificado nos trabalhos utilizando misturas de biodiesel, que a queda de potência nem sempre ocorre linearmente com o aumento da mistura. Estudos de desempenho de motor empregando biodiesel obtido a partir de óleo de girassol foram realizados por Corrêa e grupo [Corrêa, 2008]. Os ensaios foram conduzidos em bancada dinamométrica em um motor de 46 kW a 2450 rpm, 4 cilindros e injeção direta, utilizando diesel puro adquirido na rede de abastecimento e adicionando-se biodiesel produzido por transesterificação etílica do óleo de girassol. Como se tratava de um motor novo, o mesmo foi amaciado durante 50 horas em regime de cargas variadas, sendo posteriormente levantadas as curvas de desempenho com os diferentes combustíveis (B5, B10, B20 e B100). Os ensaios de desempenho tiveram duração de 2 horas com o motor operando a plena carga (aceleração máxima da bomba injetora) e nas rotações desejadas para as leituras de torque, potência e consumo. Também se analisou o comportamento do motor durante 96 horas de operação com os diferentes combustíveis e cargas variáveis somente com biodiesel (100%), bem como o óleo lubrificante. Em todos os casos não foram observadas diferenças maiores que 2,2% entre as potências e torques das diferentes misturas, o que foi atribuído ao menor poder calorífico do biodiesel em relação ao diesel fóssil. Em relação ao consumo, observou-se um aumento de 7,3% quando se comparou B10 e B100.

Testes realizados mostraram a viabilidade de operação de um motor ciclo diesel com biocombustível de óleo de soja obtido por transesterificação etílica em diferentes misturas (B2, B5, B10, B20, B50, B75 e B100) com o diesel. Houve perda de torque com a utilização do biocombustível 100%, sendo 10,7% menor em relação ao diesel na rotação de trabalho. O diesel fóssil obteve resultados de potência reduzida melhor que o biodiesel de soja, sendo 6,1% maior que o biodiesel na

rotação de trabalho [Castellanelli, 2008]. O melhor desempenho foi observado para a mistura B20.

Para Volpato (2009), em um motor de 4 cilindros, 4 tempos, sistema de injeção com bomba rotativa, 4100 cm³, 56 kW (75 cv) a 2200 rpm, de um trator agrícola, a redução média na potência foi de 6,1% e do torque de 10,7%, enquanto a diminuição de consumo específico foi de 14,6% com B100 a 540 rpm.

4. METODOLOGIA

A metodologia a ser empregada na mini-usina piloto segue o fluxograma apresentado na Figura 4.1, consistindo do recebimento e preparação do óleo de fritura usado, preparação do metanol e catalisador, reação em batelada para obtenção do biodiesel, separação do co-produto glicerina, recuperação do metanol em excesso no biodiesel e glicerina, e finalmente armazenamento e caracterização do biodiesel.

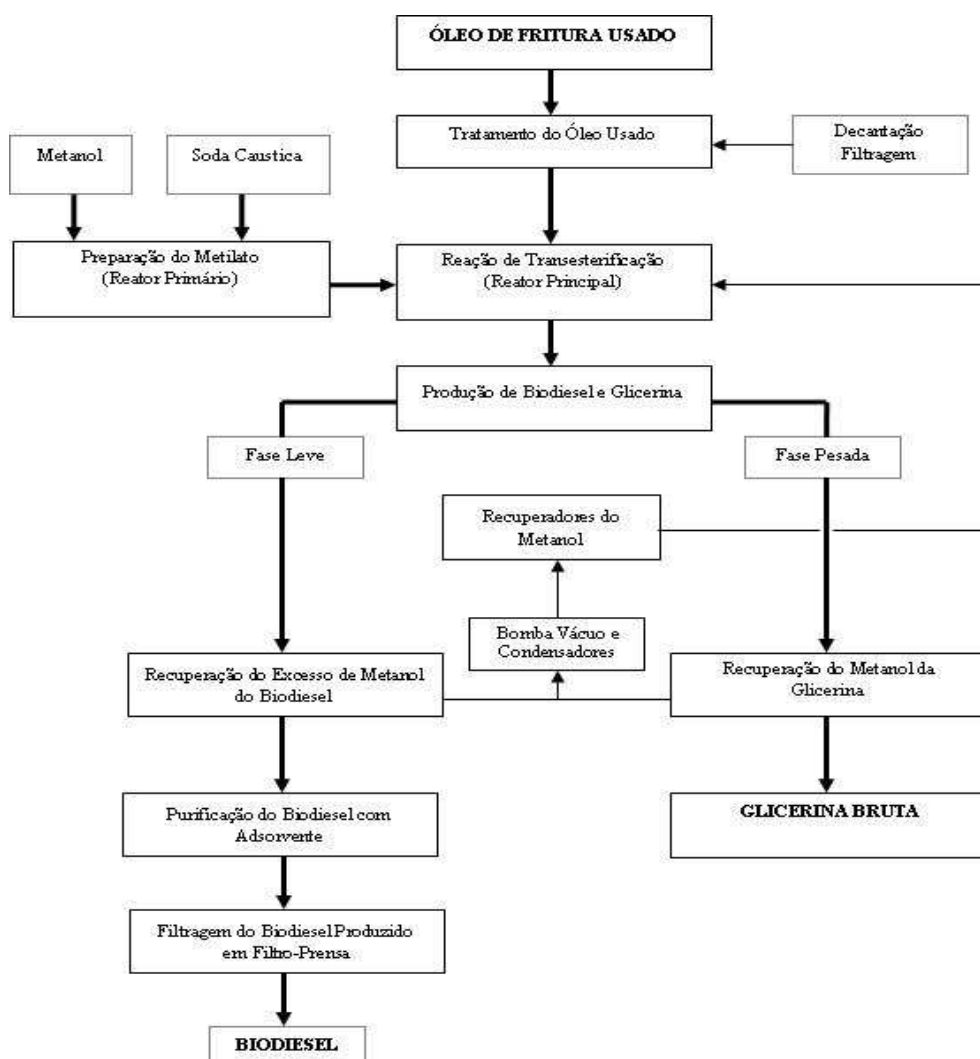


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia a ser adotada neste trabalho.

O procedimento operacional empregado neste trabalho é em batelada, descrito a seguir:

- O óleo de fritura usado depois de purificado e verificada sua acidez, e estando menor que 4%, é colocado no reator principal para a neutralização dos ácidos graxos livres e aquecido até 60°C.
- Paralelamente, é preparada em um segundo reator, a mistura de metanol (agente transesterificante) e o catalisador NaOH (1% em massa de óleo) estabelecendo um equilíbrio ácido-base, na proporção de 6:1 álcool-óleo.
- A mistura metóxido (álcool-catalisador) é transferida ao reator principal com óleo, e conduzida a 60°C e concluída em torno de 30 minutos .
- Após a reação, o biodiesel (na fase superior) é separado do glicerol (na fase inferior) por decantação.
- O glicerol é transferido para um outro reator e o álcool dos reatores principal e de glicerol é recuperado.
- O biodiesel é então submetido a lavagem química com o adsorvente Magnesol® (1% em massa de biodiesel) para remover as impurezas do glicerol, catalisador e álcool.
- Posteriormente, o biodiesel é filtrado para a retirada do Magnesol® (e impurezas retidas nele) e armazenado [Vicente et al, 2006, Faccini, 2008].

As imagens da Figura 4.2 apresentam a mini-usina piloto instalada no Centro Social Marista de Porto Alegre, destacando a vista frontal, vista lateral e superior.



Figura 4.2. Vistas gerais da mini-usina piloto de biodiesel.

A seguir (Figuras 4.3 a 4.7) apresentam-se fotos de detalhes dos componentes e partes da mini-usina piloto, a citar: sistema de pré-tratamento do óleo recebido (decantador), reator para mistura do álcool e catalisador, reator para transesterificação, reator de glicerina, condensadores e reservatórios do álcool recuperado, bomba de vácuo, filtro-prensa e painel de controle.



Figura 4.3. Sistema de pré-tratamento do óleo de fritura usado.



Figura 4.4. Detalhes da mini-usina piloto de biodiesel.



Figura 4.5. Detalhes de componentes da mini-usina piloto de biodiesel.



Figura 4.6. Detalhes dos reatores da mini-usina piloto de biodiesel.

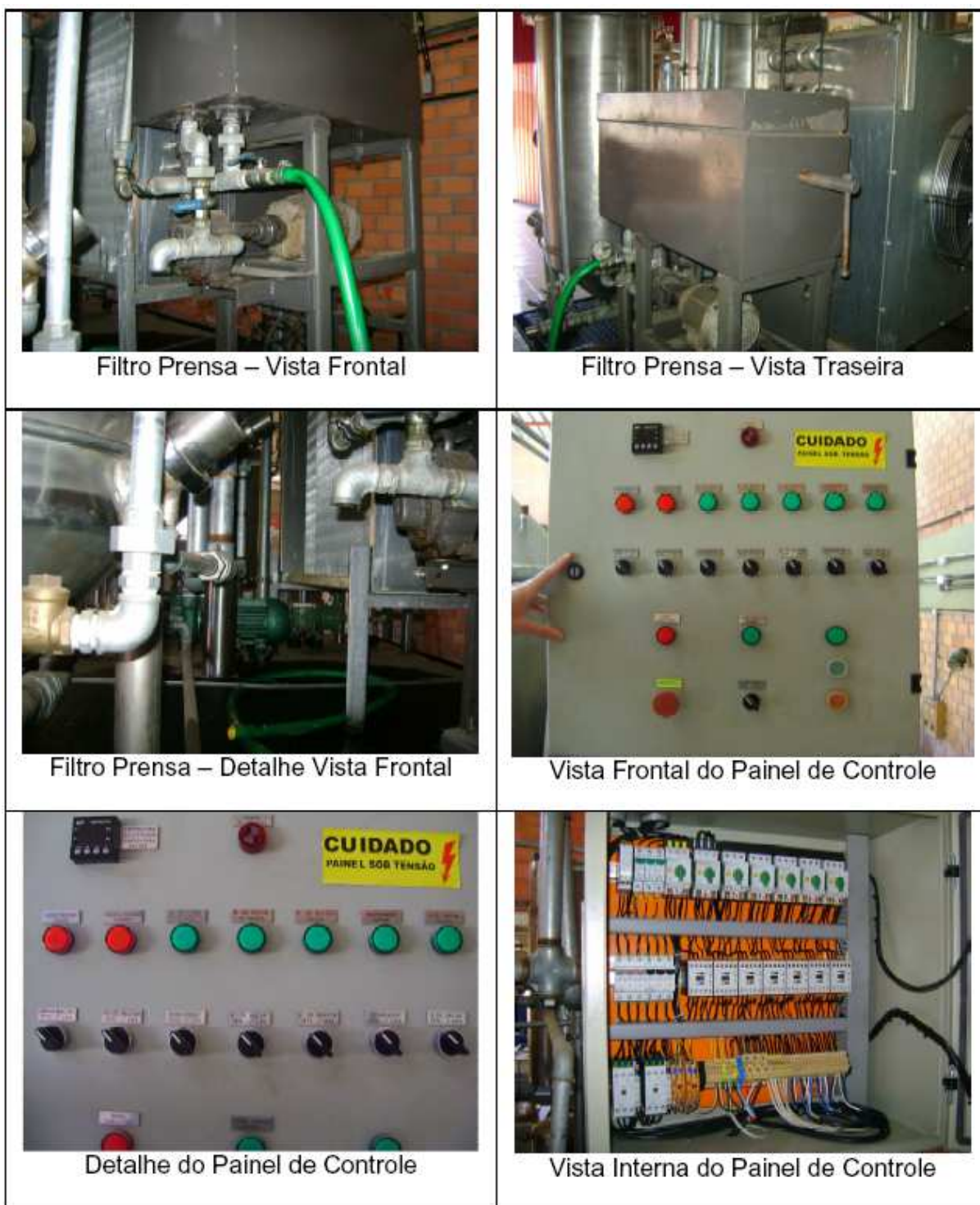


Figura 4.7. Filtro-prensa e painel de controle da mini-usina piloto de biodiesel.

A seguir apresenta-se o detalhamento mecânico dos principais componentes e dispositivos da mini-usina, bem como o procedimento operacional a ser empregado nas etapas de produção de biodiesel.

4.1. Detalhamento Mecânico

A Figura 4.8 apresenta um esquema representativo do fluxo operacional da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura empregando a rota metílica, bem como os componentes da usina piloto, composta basicamente por 3 reatores, onde no reator 2 ocorre o aquecimento do óleo e a reação de transesterificação, no reator 1 o preparo do metilado, e no reator 3 a estocagem do glicerol, 2 recuperadores de metanol, 1 filtro prensa.

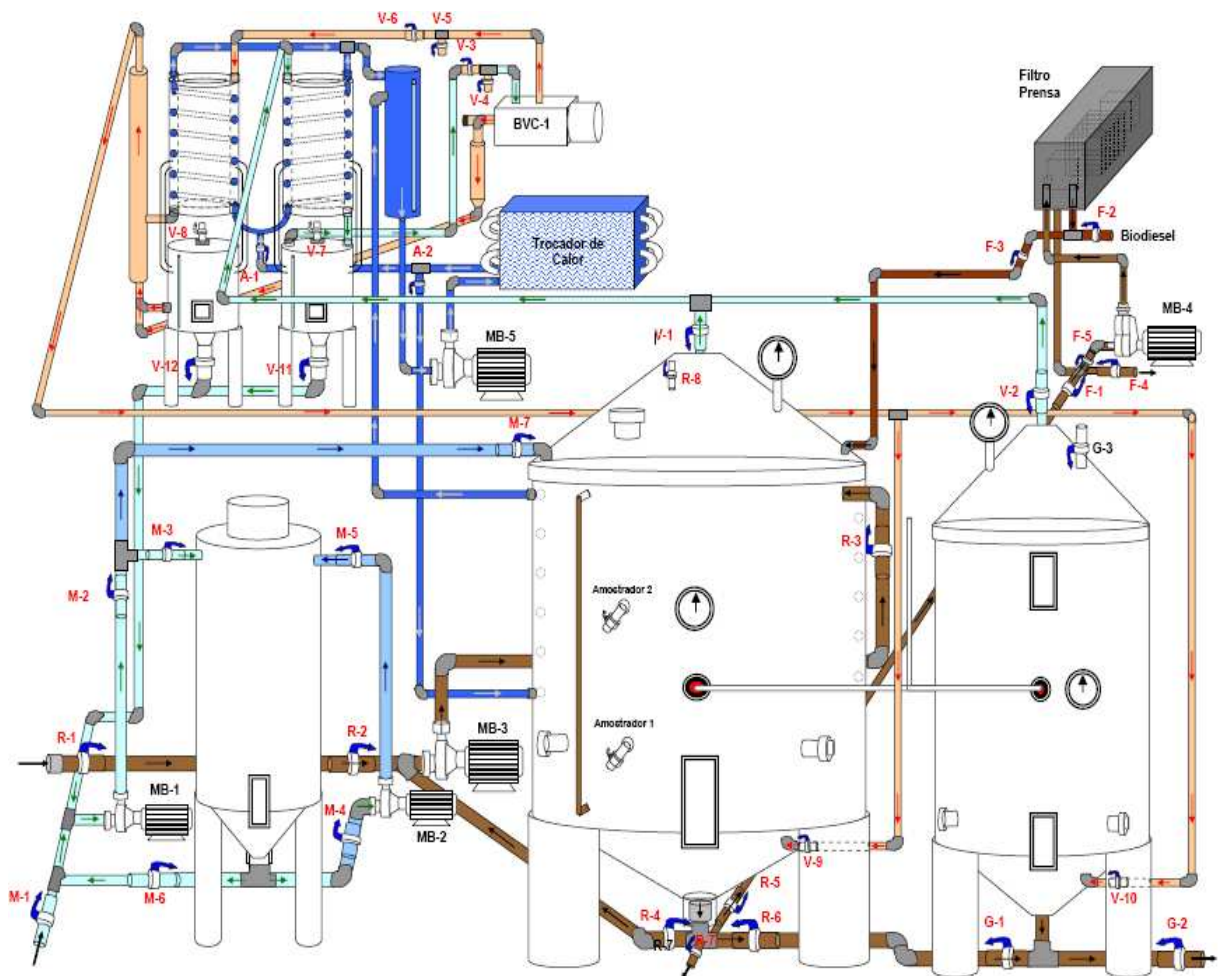


Figura 4.8. Esquema representativo do fluxo produtivo na mini-usina de biodiesel.

4.2. Detalhamento Operacional

O processo que foi utilizado é o de transesterificação de óleo de fritura usado em reator a 60°C em batelada, após filtragem e decantação do óleo recebido.

O reator 2 (o principal) foi carregado com 310 L de óleo e colocado para aquecimento até 60°C, sob agitação.

No reator 1 foi adicionado 75 L de álcool metílico (metanol) já em excesso e adicionado 2,7 kg de hidróxido de sódio (NaOH) de alto grau de pureza, sendo esta quantidade calculada para ser utilizada como catalisador da reação com o óleo (1% em massa do óleo).

Após a completa dissolução do hidróxido de sódio em meio ao álcool metílico (agora metilato ou metóxido), este foi adicionado ao reator 2, quando o óleo atingiu a temperatura de 60°C, em uma proporção (75% e 25% do volume de metilato) determinada para a reação ser realizada em duas etapas no reator [Sabudak, 2010].

A adição do metilato no reator foi realizada sob agitação. Para isso, o reator dispõe de um sistema de mistura por moto-bomba, responsável pelo fluxo da solução no reator. O tempo de reação foi estimado, sendo estabelecidos tempos em torno de 30 minutos. Após o processo de agitação, a glicerina mais densa que o biodiesel decanta, sendo então retirada do reator 2 pela base ficando armazenada no reator 3, e procede-se da mesma maneira para a segunda reação. Como o processo realiza-se com excesso de metanol para acelerar a reação e garantir a quebra total das moléculas do óleo, este foi recuperado do biodiesel por evaporação e condensação e armazenado nos tanques de recuperação para ser reutilizado. O excesso de álcool na reação está dividido entre o biodiesel e a glicerina, e recupera-se o excesso de metanol da glicerina da mesma forma que no biodiesel.

Após a retirada do excesso de metanol, é adicionado um adsorvente para a purificação do biodiesel no reator 2 (1% em massa de biodiesel a ser purificado), retirando a glicerina restante, sabões e metanol que estejam no meio do produto final. Para a retirada do purificador, filtra-se o biodiesel após esta operação e o armazena em tanques. Todo o processo deve levar em torno de 6 horas de operação por batelada.

A Figura 4.9 mostra os materiais empregados na produção de biodiesel como

metanol, soda caustica, adsorvente, bem como o biodiesel produzido.



Figura 4.9. Reagentes utilizados: metanol, soda caustica, adsorvente e biodiesel produzido.

4.3. Rotina para a Produção do Biodiesel

O óleo é coletado nas bombonas de 60 litros, que são encaminhadas ao Projeto Social Eco-Óleo, sendo posteriormente destinado à rota de pré-tratamento, na qual é submetido a uma filtração primária por peneiras; uma grossa e depois outra fina. O decantador tem sistema de aquecimento, onde o óleo é pré-aquecido,

depois submetido ao filtro prensa com papel filtrante de 5 microns e por último armazenado. O procedimento operacional é resumido a seguir:

- Preparação do Metilato Considerando Volume de 310 Litros de Óleo de Fritura;
- Carregamento do Óleo no Reator Principal;
- Reação de Processamento no Reator Principal;
- Retirada do Glicerol;
- Recuperação do Metanol;
- Purificação do Biodiesel com Magnesol®;
- Filtragem e Armazenamento do Biodiesel.

As análises básicas realizadas são: aspecto visual e índice acidez do óleo de fritura, sendo que se for evidenciado um índice de acidez até 4%, o óleo pode ser submetido direto a reação de transesterificação [Dabdoub et al 2009].

4.4. Análises do Óleo para Produção do Biodiesel e do Biodiesel Produzido

Para a determinação do índice de acidez dos óleos utilizados (teor de ácidos graxos livres, dado em %AGL em ácido oleico), foi empregado o método Cd 3^a 63 da AOCS (AOCS, 1995) O índice de acidez (IA) é definido como o número de miligramas de hidróxido necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1g de amostra de óleo de fritura usado, feito por titulação. O IA é calculado conforme a descrição abaixo:

$$IA = 56,1 \times M \times V / \text{mamostra}$$

Onde,

M= molaridade titulante (NaOH);

V= volume gasto de NaOH

m= massa de óleo

A determinação do teor de ésteres graxos nas amostras de biodiesel foi realizada no Departamento de Engenharia e Processos da Fundação de Ciência e Tecnologia do RS (CIENTEC). Equipamento (Tabela 4.1): cromatógrafo gasoso

GC2010 equipado com detector por ionização em chama (FID), segundo a norma EN 14103 – Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents. Utilizando como padrão o heptadecanoato de metila da AccuStandard.

Tabela 4.1. Condições da análise cromatográfica.

Equipamento	GC2010 Shimadzu
Modo de injeção	automático AOC – 20i+s splitless (SPL1)
Split	split
Temperatura do injetor (°C)	250
Controle de vazão	velocidade linear
Vazão coluna (mL min ⁻¹)	2,0
Temperatura inicial de forno (°C)	160
Tempo na temperatura inicial (min)	2
Taxa e aquecimento (°C min ⁻¹)	4
Temperatura final de forno (°C)	230
Tempo na temperatura final (min)	1
Coluna	HP-CARBOWAX 30 m x 320 µm x 0,25 µm
Detector:	FID
Temperatura do detector (°C):	250
Gás de arraste:	He
Volume injetado (µL)	1,0 µL

4.5. Testes em Motor Diesel em Bancada Dinamométrica

Para os testes de desempenho foi utilizado um motor ciclo diesel modelo MWM HS 2.8L de 2800 cm³, 4 cilindros em linha, taxa de compressão 17,8:1, potência máxima 97 kW a 3800 rpm e torque máximo 355 N.m a 1600 rpm, com aplicação em caminhonetes, SUVs e Vans, doado pela empresa MWM International de Porto Alegre. Mais detalhes podem ser vistos na Tabela 4.2.

O motor dispõe de turbo-alimentador constituído de turbina e um compressor de ar rotativos situados em lados opostos de um mesmo eixo, e responsáveis por melhorar as condições de injeção dos gases nos cilindros. O motor já se encontrava amaciado antes dos ensaios, já que sua quilometragem inicial era de 2500 km

rodados em condições normais. Antes de todos os testes, o motor passou por uma inspeção visual nos principais componentes, bem como foi realizada a troca do filtro e do óleo lubrificante.

Tabela 4.2. Informações técnicas do Motor MWM 2.8L [MWM International].

Modelo do Motor	Power Stroke HS 2.8L (wastegate)
Emissões	Euro II
Cilindros	4 cilindros, em linha, 4 tempos
Válvulas/Cilindro	4
Cilindrada	2,8 litros (2800 cm ³)
Diâmetro x Curso	93 x 102,5 mm
Sistema de Combustão	Injeção direta
Sistema de Injeção	Bomba rotativa
Aspiração	Turbo Intercooler
Potência Máxima	97kW (133 cv) @ 3800 rpm
Torque Máximo	355 N.m (36,2 kgf.m) @ 1600 rpm
Rotação Máxima Livre	4640 rpm
Rotação Marcha Lenta	800 rpm
Arrefecimento	líquido
Peso Seco	205 kg

Nos ensaios realizados neste trabalho foi utilizado um dinamômetro hidráulico, dispositivo destinado a absorção e medição de potência produzida por uma fonte capaz de acioná-lo, e no caso, um motor de combustão interna. Para que funcione, é necessário o suprimento de um fluxo de água contínuo para absorver a energia mecânica e trocar o calor gerado no processo. Eles são construídos para realizar testes de carga em motores automotivos diesel, gasolina e etanol, mas podem também ser empregados em outras aplicações apropriadas [Cláudio, 2010].

Os testes foram realizados em dinamômetro modelo MP 600, tipo Froude da MotorPower, com potência máxima de 447 kW e torque máximo de 650 N.m a 9000 rpm (Figura 4.10a) instalado no Laboratório e Componentes Automotivos da FENG-PUCRS, e equipado com sistema eletrônico de aquisição de dados, software Microhard Dinacontrol. O software fornece dados como rpm, pressão e temperatura do óleo, temperatura da água e do escape, pressão do combustível, fatores atmosféricos, torque e potência (Figura 4.10b). O consumo de combustível foi

determinado por meio da massa do reservatório de combustível antes e após os ensaios, representado em massa por tempo.

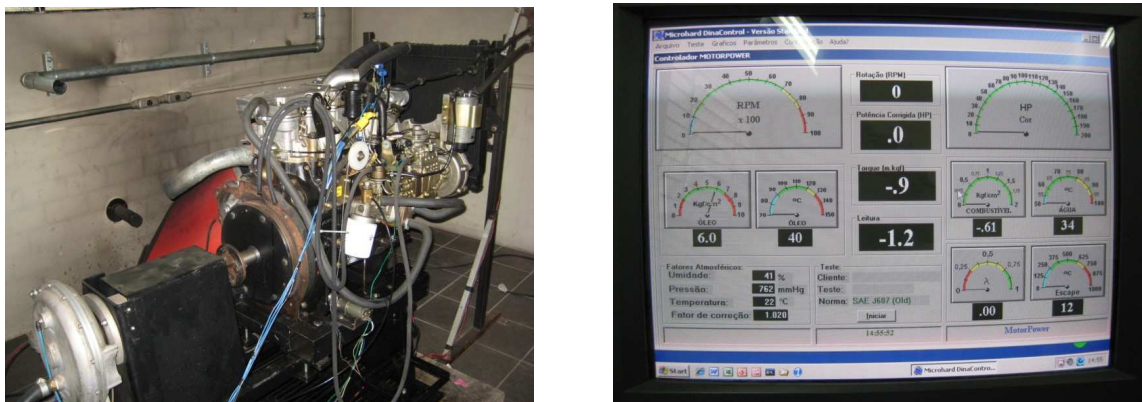


Figura 4.10. (a) motor acoplado ao dinamômetro; (b) tela do software para aquisição de dados.

O diesel utilizado nos ensaios como referência foi obtido na rede de abastecimento automotiva (denominado B5). O biodiesel adicionado ao diesel foi produzido na mini-usina alocada no CESMAR (Centro Social Marista de Porto Alegre) com teor de ésteres de 93,2%, e a quantidade adicionada levou em consideração o percentual inicial de 5% já existente no diesel comercial (denominado B20). Os combustíveis foram acondicionados em bombonas de 50 L. A Figura 4.11 mostra um fluxograma resumido das etapas da metodologia empregada.

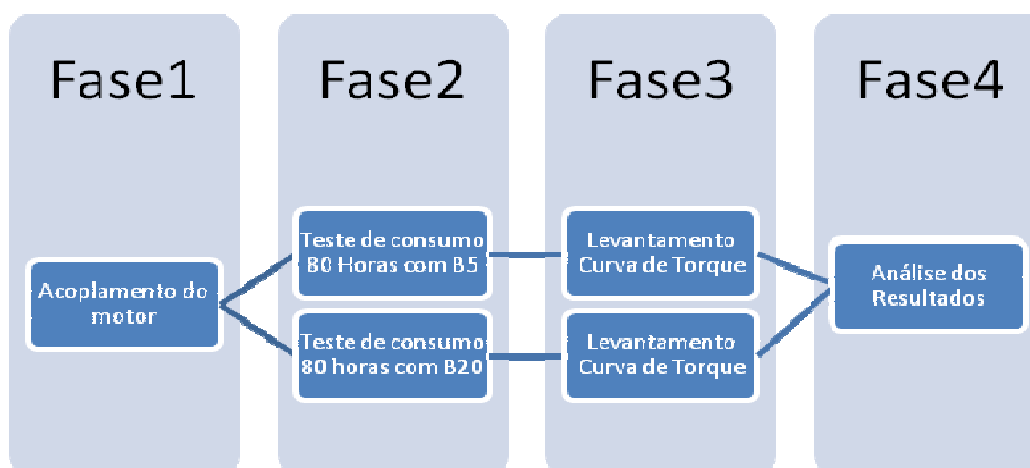


Figura 4.11. Fluxograma dos ensaios de desempenho de motor.

Para determinação da potência líquida efetiva e do consumo de combustível foram realizados testes com cada mistura (B5 e B20) de acordo com a NBR ISO 1585, recomendada para ensaios de motores de combustão interna (ignição por centelha ou ignição por compressão) de veículos automotores de passageiros ou cargas, naturalmente aspirados ou sobrealimentados.

O consumo de combustível foi contabilizado após o motor entrar na temperatura, rotação e pressão de operação durante um período de 80 horas, rodados em intervalos de 8 horas por dia. O volume de combustível consumido foi dividido pelo número de horas de teste, sendo o resultado expressado em unidade de volume (litros) por tempo (horas) de teste.

O procedimento adotado para os testes de potência e torque consistiu das seguintes etapas: acionamento do motor e estabilização em marcha lenta (800 rpm) por período de 5 minutos, aceleração gradativa até o máximo que a bomba injetora permite devido a sua regulação na posição fixa de plena carga (2900 rpm), acompanhado de aumento da carga até a objetivada. Após atingir a rotação desejada, a mesma era mantida por um período de 5 minutos para verificação dos dados. Os testes foram realizados em períodos de 8 horas durante 5 dias para cada condição de mistura (B5 e B20), partindo-se das maiores para as menores rotações (1800 rpm) em intervalos de 200 rpm.

Foram monitorados parâmetros como temperatura e pressão do ar de admissão para o motor (conduto de admissão de ar) e do escape (próximo ao coletor), temperatura e pressão do óleo lubrificante e do combustível e temperatura do líquido de arrefecimento, e nenhum dado foi considerado até que o torque, a rotação e as temperaturas estivessem sido mantidas constantes por pelo menos 1 minuto nas condições desejadas. Durante os ensaios, as condições da bancada dinamométrica eram de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pressão barométrica de 100 kPa, umidade relativa de 30%, de acordo com a norma NBR ISO 3046/1.

A Figura 4.12 apresenta imagens do motor e do banco dinamométrico utilizados nos testes.



Figura 4.12. Fotos do motor instalado no dinamômetro e detalhes dos mostradores do equipamento e do software de controle e monitoramento [Ruschel, 2009].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Testes para a Produção do Biodiesel

Após a instalação da mini-usina piloto no CESMAR, foi realizada uma primeira reação (1) com óleo de fritura e sem anotação dos parâmetros.

As análises realizadas por cromatografia gasosa indicaram um teor de ésteres de 63%, pois a metodologia adotada nesta batelada não foi adequada, já que a mesma foi realizada para verificar o funcionamento dos equipamentos e componentes da mini-usina.

Posteriormente foram realizadas mais 4 bateladas:

- (2) – B100/H₂SO₄ (2009), condições: índice de acidez do óleo de fritura usado 1,80% em relação ao ácido oléico, uma etapa de 30 minutos sendo com o volume máximo do reator de metanol, temperatura de reação 60 °C, purificação com H₂SO₄ e H₂O.

- (3) – B100/H₂O (2009); condições: índice de acidez do óleo de fritura usado 2,15% em relação ao ácido oléico, uma etapa de 30 minutos sendo com o volume máximo do reator de metanol, temperatura de reação 60 °C, purificação com H₂O.

- (4) – B100/ 1 etapa, magnesol, 01/2010, condições: índice de acidez do óleo de fritura usado 2,08% em relação ao ácido oléico, uma etapa de 60 minutos sendo com o volume máximo do reator de metanol, temperatura de reação 60 °C, purificação com 1% de Magnesol®.

- (5) – B100/ 2 etapas, magnesol, 03/2010, condições: índice de acidez do óleo de fritura usado 2,35% em relação ao ácido oléico, duas etapas de 30 minutos

sendo cada uma com metade do volume do reator de metanol, temperatura de reação 60 °C, purificação 1% de Magnesol®.

A Figura 5.1 apresenta a mini-usina na condição atual, bem como amostras coletadas para análises nas reações realizadas com a metodologia proposta neste trabalho.



Figura 5.1. Imagem da mini-usina piloto e das amostras coletadas para análises.

A etapa de purificação do biodiesel, foi realizada com água, H_2SO_4 e com adsorvente magnesol, são retirados resíduos de glicerina, sabões, ácidos graxos e álcool residual.

A purificação realizada com lavagem do produto com água, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminante tendo que ser tratada.

Já a purificação com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi realizada para eliminar os traços de sabões residuais existentes, e posteriormente foi lavado com H_2O .

O principal resíduo do processo empregando Magnesol, substância utilizada para a purificação do biodiesel e que pode ser acondicionado em um aterro sanitário, será composto de sabões, glicerina e água, todos produtos

biodegradáveis, pois o adsorvente utilizado é também empregado para a purificação de produtos na linha humana.

Como co-produto obtém-se a glicerina bruta, que tem mercado e pode ser acondicionada em tonéis para posterior venda. Pode-se também utilizar o resíduo do processo e o co-produto glicerol para a geração de metano em processo de biodigestão em conjunto com rejeitos orgânicos, possibilitando a obtenção de gás combustível para suprir a necessidade energética da própria mini-usina.

5.2. Análises de Caracterização do Biodiesel

A seguir na Tabela 5.1 são apresentadas as condições operacionais e os resultados dos teores de ésteres das amostras analisadas.

Tabela 5.1. Resultados de teor de ésteres das bateladas.

BATELADA	1	2	3	4	5
I.A %	-	1,80	2,15	2,08	2,35
Nº ETAPAS	1	1	1	1	2
TEMPO(MIN)	30	30	30	60	30
PURIFICAÇÃO	-	H ₂ SO ₄ / H ₂ O	H ₂ O	Magnesol®	Magnesol®
TEOR DE ÉSTERES(%)	63	93,2	88,6	89,9	91,3

Nota: todas as bateladas foram realizadas a temperatura de 60°C.

As bateladas (2) e (5) apresentaram o maior percentual de teor de ésteres, do que as demais. Como apresentado, o óleo de fritura utilizado na reação (2) apresentou Índice de acidez relativamente baixo quando comparado com a reação (5), porém nesta última o procedimento operacional foi diferente, sendo a reação realizada em duas etapas para carregamento do álcool e catalisador, o que favorece a conversão em biodiesel. Em todas as reações não foi obtido o valor referência de 96,5% de teor de ésteres, possivelmente pelo fato do reator só ter agitação a ar, implicando em menos choques das moléculas e dificultando a formação de um percentual maior de ésteres, sendo necessário aumentar o tempo de reação ou inserir agitação mecânica.

Conforme a literatura (Einloft et al 2008), os ensaios comumente realizados em bancada são realizados sob agitação mecânica, controles de temperatura, facilidade no manuseio da quantidade de matéria-prima, recuperação do metanol e purificação do biodiesel tem mostrado um alto teor de ésteres na reação transesterificação para produção de biodiesel.

A composição das amostras de biodiesel foi determinada através dos cromatogramas resultantes da cromatografia gasosa (CG-DIC). Os ésteres foram determinados por ordem de eluição e comparação com padrões autênticos. A Figura 5.2 mostra o cromatograma de uma amostra de biodiesel de óleo de frituras usados.

Os principais componentes são palmitato, estearato, oleato e linoleato de metila. Os tempos de retenção variam de cromatograma para cromatograma porque as análises foram realizadas em dias diferentes.

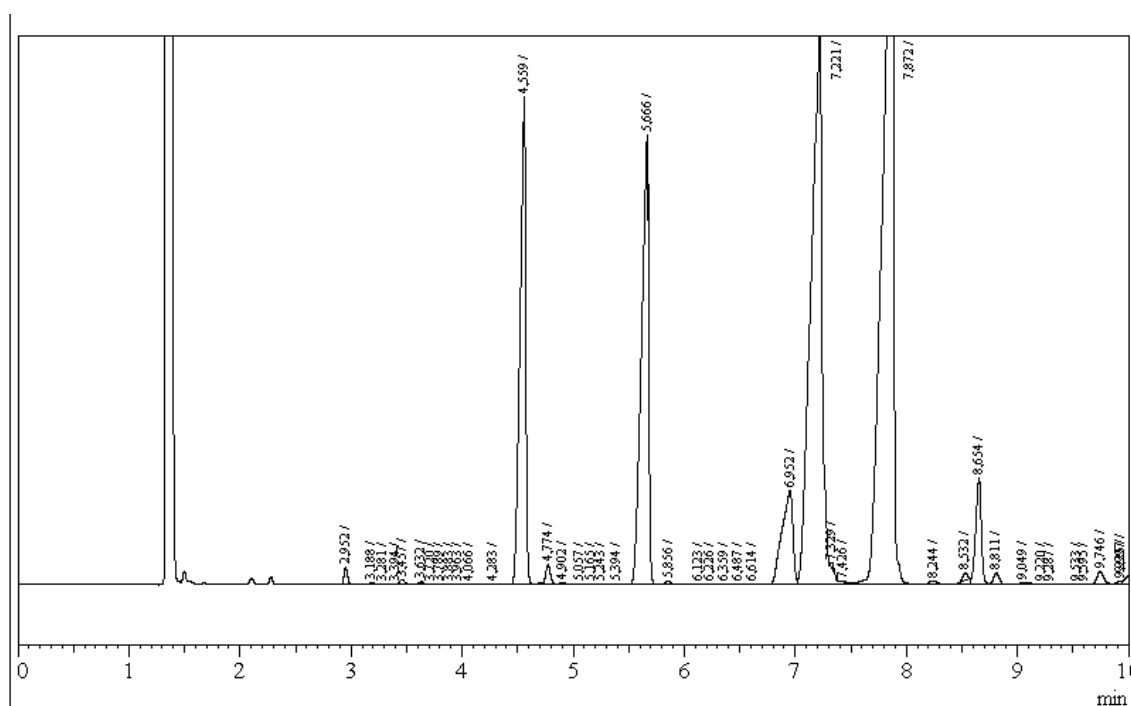


Tabela 5.2. Comparação entre a composição dos principais ésteres graxos das bateladas de biodiesel feitas experimentalmente com óleos de frituras usados e a de biodiesel de soja da literatura.

Matéria-Prima da literatura e Experimental	Composição do Biodiesel (% de éster graxo)				
	palmítico C16:0	esteárico C18:0	oléico C18:1	linoléico C18:2	linolênico C18:3
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11
Batelada 2	13,7	5,2	31,4	40,9	2,9
Batelada 3	14,0	5,1	31,8	39,7	3,0
Batelada 4	14,8	4,5	32,4	39,6	3,0
Batelada 5	14,4	4,5	32,0	40,3	3,2

Verificou-se nas bateladas realizadas, que os componentes majoritários são oleato e linoleato de metila, conforme a literatura baseada nos valores para óleo de soja [Dermibas, 2008].

5.3. Testes em Motor Diesel em Bancada Dinamométrica

De acordo com as análises realizadas no biodiesel produzido nas diferentes bateladas, selecionou-se o biodiesel que apresentou teor de ésteres de 93,2% para ser adicionado ao diesel comercial (B5) para obtenção do B20. O consumo mínimo de combustível observado utilizando B5 foi de 1,6 L/hr e o consumo máximo foi de 1,73 L/hr, já com o B20 o consumo mínimo foi de 1,2 L/hr e o máximo foi de 1,63 L/hr para o motor operando a 800 rpm e isento de carga . A Tabela 5.2 apresenta as médias obtidas após 80 horas de ensaios.

Tabela 5.3. Consumo médio de combustível após os testes de consumo.

Consumo Médio (L/h)	
B5	1,7
B20	1,5

Os resultados obtidos concordam com dados relatados na literatura [Rabelo, 2001; Conde, 2007; Volpato, 2009], onde a adição de biodiesel ao diesel comercial diminui o consumo de combustível em condições normais de operação (baixas cargas) e rotações mais altas, porém discordando de outros [Silva, 2004; Côrrea, 2008; Castellaneli, 2008], que apontam fatores como menor poder calorífico e

deficiência na atomização devido a diferenças nas viscosidades como os responsáveis pelo aumento de consumo.

Para os testes de potência e torque, observou-se uma boa concordância entre os dois combustíveis, com pequena diminuição de desempenho para o B20, sendo que as diferenças entre as potências foram de no máximo 4% até 2200 rpm, e após esta faixa de rotação, a variação sofreu um incremento, e acima de 2600 rpm acentuou-se (Figura 5.2). A maior diferença apresentada ocorreu em 2800 rpm, sendo de aproximadamente 12%. Como o torque e a potência são fatores relacionados entre si, o torque também apresentou uma diferença maior acima de 2600 rpm (Figura 5.3). Isto acontece devido o início da atuação do turbo compressor que traz consigo a necessidade da injeção de mais combustível para compensar o menor poder calorífico do biodiesel [MWM International], além do menor poder calorífico atribuído às misturas com biodiesel e da alteração da viscosidade, influenciando nas características de atomização do combustível [Castellanelli, 2008].

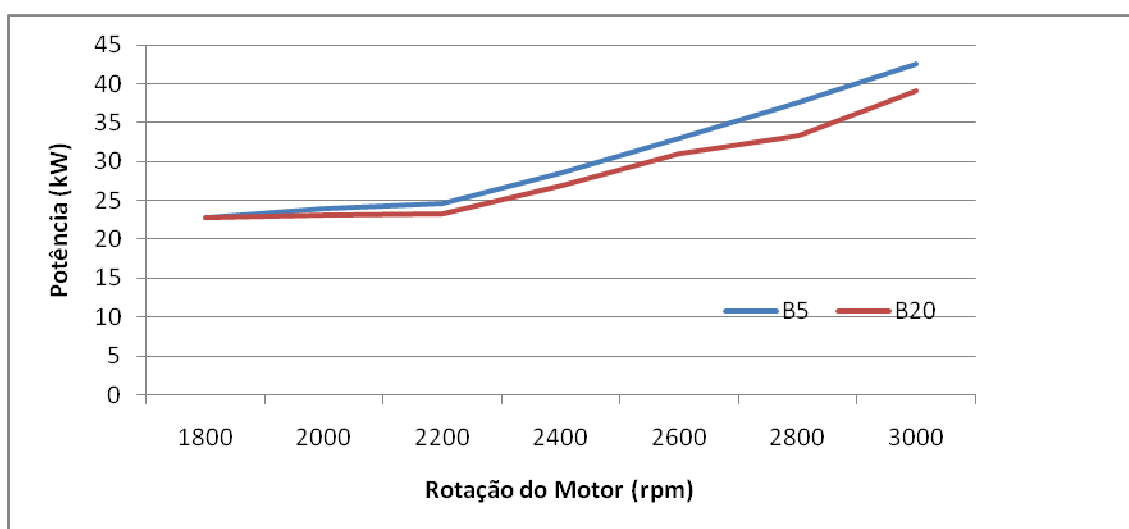


Figura 5.3. Relação de potência x rotação com B5 e B20.

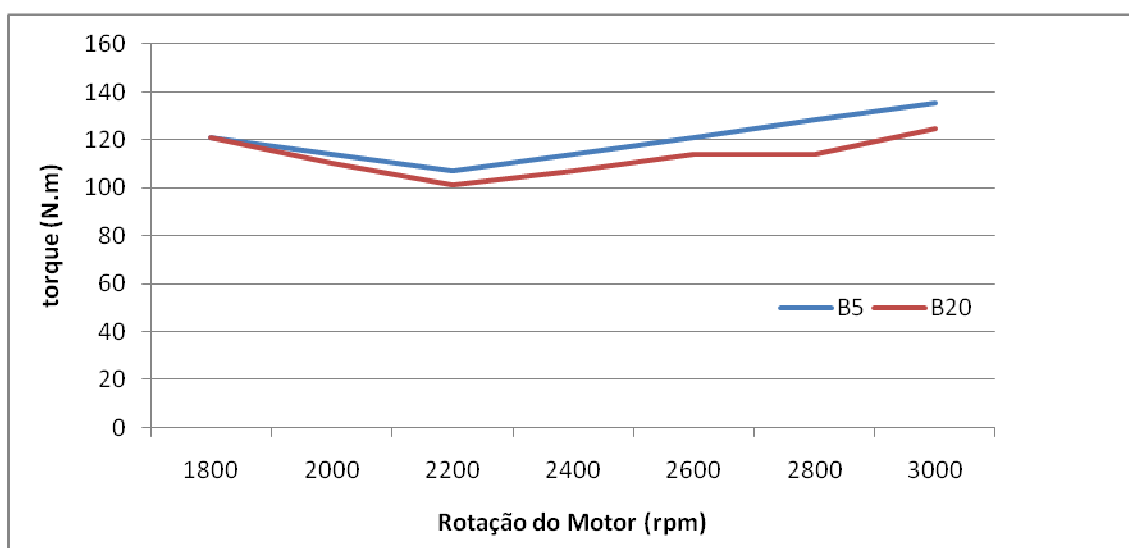


Figura 5.4. Relação de torque x rotação com B5 e B20.

A rotação do motor não apresentou diferenças significativas, demonstrando que a condição de ensaio foi constante para os dois combustíveis ensaiados. A queda na potência (Tabela 5.3) e no torque (Tabela 5.4) já era esperada, conforme cita a literatura pesquisada. A temperatura do motor durante os ensaios ficou homogênea, demonstrando que o teste e a mistura de combustível foram compatíveis com a capacidade do motor.

Tabela 5.4. Comparativo de potência para cada rotação.

	B5	B20	Relação B20 - B5
rpm	Pot (kW)	Pot (kW)	Pot (kW)
1800	22,8	22,8	0
2000	23,8	23,1	- 4
2200	24,6	23,3	- 4
2400	28,6	26,8	- 6
2600	32,9	31,0	- 6
2800	37,5	33,4	- 12
3000	42,5	39,1	- 8

Tabela 5.5. Comparativo de torque para cada rotação.

	B5	B20	Relação B20 - B5
rpm	Torque (N.m)	Torque (N.m)	Torque (N.m)
1800	121,0	121,0	0
2000	113,9	110,3	- 3
2200	106,8	101,1	- 5
2400	113,9	106,9	- 6
2600	121,1	113,9	- 6
2800	128,1	113,9	- 12
3000	135,3	124,6	- 8

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos decorrentes dos testes para produção de biodiesel em mini-usina piloto permitiram que fossem extraídas as seguintes conclusões:

- A implementação da mini-usina foi realizada com êxito, sendo que os procedimentos adotados mostraram-se de maneira simples e segura, sendo confeccionado o manual de operação da mini-usina (Anexo B);

- A rotina experimental empregada na mini-usina, oriunda de práticas realizadas em laboratório, demonstrou-se viável e eficiente;

- A qualidade do biodiesel foi considerada satisfatória pelo percentual de ésteres obtido acima dos 90%, sendo necessário estabelecer o tempo de reação ou modificar o sistema de agitação para se chegar aos 96,5% requerido pela ANP;

- Os melhores resultados para teor de ésteres foram das bateladas 2 (93,2%) e 5 (91,3 %), sendo definido o procedimento operacional de duas etapas para a reação no caso de óleos com índice de acidez acima de 2% em relação ao ácido oleico;

- De forma geral, pode-se dizer que o B5 e o B20 apresentaram desempenho semelhante quando testado em motor ciclo diesel convencional, visto que, não houve diferença significativa no consumo, e o B5 foi apenas sensivelmente superior tratando-se de torque e potência.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

-Estruturar um controle para determinar a qualidade do óleo de fritura coletado;

-Analisar a qualidade do biodiesel produzido com outros parâmetros operacionais, como volumes, tempos e temperaturas;

- Realizar ensaios completos da amostra de biodiesel conforme a legislação;

- Inserir agitação mecânica no equipamento;

- Comparar o procedimento de purificação com água e adsorvente no equipamento;

- Utilizar diferentes matérias-primas para produção de biodiesel;

- Testar novas misturas de diesel e biodiesel em motor ciclo diesel.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.C.S; AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY; Official Methods, 3a edição, Agência Nacional do Petróleo – Fev 2010 – disponível em: <http://www.anp.gov.br/>

BARROS, A.A.C.; WUST, E.; MEIER, H.F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Eng. Sanit. Ambient.**, vol.13, nº3, p.255-262, jul/set 2008.

Boletim Mensal do Biodiesel, Fevereiro, 2010, ANP.

Boletim Mensal do Biodiesel, Janeiro, 2011, ANP.

Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, Nº 21, Setembro, 2009, MME.

Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, Nº 22, Outubro, 2009, MME.

Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, Nº 36, Dezembro, 2010, MME.

BONDIOLI, P., The preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions. **Topics in Catalysis**, v.27, n.104, p.77-82, 2004.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS.** Santa Maria – RS. 111 páginas. Mestre em Engenharia de Produção. Centro de Tecnologia , UFSM, Brasil, 2008.

CASTELLANELLI, Marcio. Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.28 n.1 2008.

CLAUDIO, José. Dinamômetros Hidráulicos. Disponível em: [<http://www.](http://www.)

joseclaudio.eng.br/dinos.html>. Acesso em 28 de novembro de 2010.

CONDE, Alexon Prado. **Desempenho de Motor Ciclo Diesel Alimentado com Biodiesel de Óleo de Soja e Oliva**. Dissertação (Mestrado), Orientador: Carlos E.S. Volpato. Lavras: Universidade Federal de Lavras (UFLA), 66p., 2007.

CONDE, P. A. **Desempenho de motor ciclo a diesel alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva**. Lavras – MG. 66 páginas. Mestre em Engenharia Agrícola – Máquinas e Automação Agrícola. Pós Graduação em Engenharia Agrícola, UFLA, Brasil, 2007.

CORRÊA, Ila Maria; MAZIERO, José V. Gonzalez; ÚNGARO, Maria Regina; BERNARDI, José Augusto; STORINO, Moisés. Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de Girassol. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.3, p.923-928, 2008.

D.O.U.(Diário Oficial da União) 14/01/2005 - LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005 – Brasil.

DA CRUZ, R.S, LÔBO, I.P., FERREIRA, S.L.C, Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Quim. Nova**, v.32, nº, p.1596-1608, 2009.

DA CUNHA, M.E.; KRAUSE, L.C.; MORAES, M.S.A.; FACCINI, C.S.; JACQUES, R.A.; ALMEIDA, S.R.; RODRIGUES, M.R.A.; CARAMÃO, E.B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v.90, p.570-575, 2009. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/fuproc/>>. Acesso em: janeiro 2010.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, v.32, nº3, p.776-792, 2009.

DE FREITAS, C. R. Óleo de Cozinha. **Biodieselbr**. Ano 1, n 4, 16-23, abr/maio 2008.

DEMIRBAS, A. Biodiesel Production From vegetables Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.31, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines Biodiesel fuels**. London. 2008 Springer-Verlag.

DOS SANTOS, F.G.; DA COSTA, R.S.; DULLIUS, J.E.L.; PEREIRA, J.E.R. A produção de biodiesel a partir de óleo de fritura e inclusão social. In: **6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleo, Gorduras e Biodiesel: “Biodiesel: Inovação Tecnológica”**, 2009, Montes Claros - MG. Anais. p. 1812-1819.

DURÃES, O. M. F. Agroenergia para biodiesel. **Biocombustíveis - Produção e Mercado no Brasil**. Passo Fundo: O Nacional, 2009, 56p.

EINLOFT, S., MAGALHÃES, T., DONATO, A., DULLIUS, J., LIGABUE, R., Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. **Energy & Fuels**. 22,2008, 671-674.

FACCINI, S. C. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. Porto Alegre - RS. 68 páginas. Mestre em Química. Instituto de Química, UFRGS, Brasil,2008.

FERRARI, R.A., OLIVEIRA, V.S., SCABIO,A., Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química. **Química Nova**, v.28, nº1, p.19-23, 2005.

GAMBA, M. **Produção de Biodiesel Através de Catálise Enzimática em Líquido Iônico**. Porto Alegre-RS, Mestre em Química.Instituto de Química, UFRGS, Brasil, 2009.

GERMANY, José Claudio.Apresentação ppt na **1ª Semana Acadêmica Interdisciplinar PUCRS**- 2006.

GOLDEMBERG, J.;**Biomassa e Energia**. Química Nova, v.32, nº3, p.582-587, 2009.

Instituto Ecológico Aqualung, Informativo, N 83, Ano XIV, Jan-Fev 2009 – Descentralização das Fontes de Produção de Energia Bloco Limpeza 2009, disponível em: <http://www.institutoaqualung.com.br/info%2083.pdf>

JULIATO, A.. **Análise da influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor diesel agrícola.** Piracicaba – SP. 115 páginas. Mestre em Agronomia.

JULIATO, Ângelo, **Análise da Influência de Diferentes Misturas de Biodiesel no Desempenho e Emissões de Poluentes de um Motor Diesel Agrícola.** Dissertação (Mestrado), Orientador: Tomaz Caetano Cannavan Ripoli. Piracicaba: Universidade de São Paulo (ESALQ-USP), 159p., 2006.

Knothe, G.; Gerpen V.J.; Krahl, J.; Ramos, P.L (tradução). **Manual de Biodiesel.** São Paulo. Edgard Blucher, 2006.

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K., Waste Cooking Oil: An Economical Source for Biodiesel – A Review. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.45, p. 2901-2913, 2006.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p.1083-1095, 2010. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/apenergy/>>. Acesso em: janeiro 2010.

MAGALHÃES, T.O. **Síntese e Caracterização de Biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados.** Porto Alegre-RS, Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PGETEMA, PUCRS, Brasil, 2008.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F., Possible Methods for Biodiesel Production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11, p.1300-1311, 2007.

MARQUES, M.V.; FOUNTOURA, L.A.M., DA SILVA, C.F.G.; NACIUK, F.F. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica** , nº33, p.72-87, fevereiro/março 2008.

Ministério de Minas e Energia – Fev 2010 – disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme>.

MONTEFRIO, M.J.; XINWEN, T.; OBBARD, J.P. Recovery and Pré-treatment of Fats, oil and Grease from Grease Interceptors for Biodiesel Production. **Applied Energy**, v.87, p.3155-3161, 2010.

MWM International, Ficha técnica motor 2.8L Power Stroke. **MWM International Motores**. Disponível em <<http://www.nav-international.com.br/pages/produtos/>>. Acesso em 12 de outubro de 2010.

NBR ISO 1585 – Veículos Rodoviários – Código de Ensaio de Motores – Potência Efetiva Líquida. **ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Junho, 1996.

NBR ISSO 3046/1 – Motores de Combustão Interna Alternativos – Desempenho – Parte 1: Condições-Padrão de Referência e Declarações de Potência e de Consumos de Combustível e Óleo Lubrificante. **ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Julho, 1995.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23(4), p.531-537, 2000.

OLIVEIRA, F.C.C.; SAUREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, nº28, p.3-8, maio 2008.

PASQUALETTO, A. ; BARBOSA, G.N. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. Anais do XXXI **Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental**. Santiago do Chile : AIDIS, 2008

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.16, n.6B, p.1313-1320, 2005.

PRADO, R.G.; JUNIOR, A.P.; BIANCHI, M.L. Preparação e caracterização de catalisador para esterificação de ácidos graxos. In: **6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleo, Gorduras e Biodiesel: “Biodiesel: Inovação Tecnológica”**, 2009, Montes Claros - MG. Anais. p. 1447-1457.

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A.; NETO, P.R.C.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química**

Nova, v.32, n³, p.793-808, 2009.

RABELO, Ivan Darwiche, **Estudo do Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em Fritura**. Dissertação (Mestrado), Orientador: Kazuo Hatakeyama. Curitiba: Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), 99p., 2001.

RAMOS, L.P., ZAGONEL, G.F., ROSSI, L. F.S., NETO, P.R.C., Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**. v.23, n⁴, p.531-537, 2000.

RUSCHEL, K.; COSTA, R.S.; DULLIUS, J.E.; LIGABUE, R.A.; EINLOFT, S.M.O.; RAHDE, S.B.; SANTOS, C.A.. Testes em Motores: Biodiesel Produzido a Partir de Óleo de Fritura. **3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – RBTB**, 2009.

SABESP, 2006 – www.sabesp.com.br – sustentabilidade PROL

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, p.1-5, 2010 Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/wasman/>>. Acesso em: janeiro 2010.

SILVA, Fábio M., LOPES, Afonso; CASTRO NETO, Pedro; DABDOUB, Miguel J.; SALVADOR, Nilson; SILVA, Rouverson P. Avaliação do Desempenho do Motor de Combustão Alimentado com Diesel e Biodiesel. **Anais do Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Varginha, 4p, 2004.

SUAREZ, P.A.Z.; MENENGHETTI, S.M.P., 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química Nova**, v.30, n⁸, p.2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENENGHETTI, S.M.P., MENENGHETTI, M.R., WOLF, C.R., Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v.30, n³, p.667-676, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, n^o3, p.768-775, 2009.

VICENTE, A.J.; BRENDAIS, J.A.; ALVES, J.A.F. Empreendedorismo Social: reciclagem de resíduos como fonte de inclusão socioeconômico e de preservação d meio ambiente. **Revista da Micro e Pequena Empresa**, Campo Limpo Paulista, v.3, n^o3, p.134-146, 2010.

VICHI, F.M; MANSOR, M.T.C., Energia, Meio Ambiente e Economia: O Brasil no Contexto Mundial. **Química Nova**, v.32, n^o3, p.757-767, 2009.

VOLPATO, Carlos Eduardo Silva; CONDE, Carlos Eduardo Silva; BARBOSA, Jackson Antonio ; SALVADOR, Nilson, Desempenho de Motor Diesel Quatro Tempos Alimentado com Biodiesel de Óleo de Soja (B 100). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, n.4, p.1125-1130, 2009.

ANEXO A

Projeto Social ECO-ÓLEO

O Projeto Social Eco-Óleo foi criado pela empresa Pró Meio Ambiente e ASCOMK objetivando estruturar a logística de captação de óleo de fritura com cunho socioambiental para a produção de biodiesel, envolvendo o Centro Social Marista de Porto Alegre CESMAR, as Faculdades de Química, Serviço Social, Engenharia e Educação da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS); a empresas RS BIO, e a Prefeitura Municipal de Porto Alegre. O objetivo é mitigar os efeitos do óleo de cozinha no meio ambiente. Através de mini-usina piloto de biodiesel, cedida pela empresa RS BIO, será possível produzir biodiesel a partir do óleo de cozinha descartado, visando dar o um destino adequado para o resíduo de óleo de fritura. Obtendo biodiesel conforme as especificações da ANP, e fazendo o uso do mesmo para testes em frotas cativas e em banco dinâmometrico.

Além de disponibilizar uma bombona de 60 litros para as empresas que tiverem interesse em aderir à campanha, o projeto organiza palestras e capacitações para explicar a importância da reciclagem do óleo de cozinha e fornecer informações sobre o processo de produção de biodiesel.

As Figuras A.1 a A.10 apresentam-se as peças gráficas do Projeto Social Eco Óleo.



Figura A.1. Adesivo bombona.



Figura A.2. Adesivo de responsabilidade socioambiental.



Figura A.3. Certificado de Responsabilidade Social.

Reproveite o óleo de cozinha.

O óleo de cozinha utilizado em frituras em casa e nos restaurantes geralmente é descartado no saco de lixo e nos ralos das pias. Poucos sabem que o acúmulo desse óleo nas caixas de gordura da pia ou no solo prejudica o meio ambiente.

As principais consequências do descarte indevido são a contaminação do solo, a ocorrência de enchentes, entupimentos, refluxo de esgoto, rompimento das redes de coleta, poluição das águas e redução do oxigênio em rios e lagos, prejudicando os animais marinhos.

O Projeto Social Eco-Óleo, uma parceria do Centro Social Marista Cesmar e das Faculdades de Química e Serviço Social da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), pretende minimizar os efeitos do óleo de cozinha no meio ambiente. A partir de uma miniusina instalada no Cesmar, será possível produzir biodiesel com os litros de óleo recolhidos. O biodiesel é um combustível menos poluente, que ajuda a prevenir doenças respiratórias tão comuns nos dias de hoje.

Para participar é simples. Traga de casa o óleo de cozinha usado em algum recipiente (garrafa, potes, etc.). Depois, deposite-o na bombona localizada na sua escola.

Eco-Óleo Projeto Social
Preparar para lutar. Participar. O meio ambiente agradece.

RSBI União de Biodiesel
PROJETO SOCIAL ECO-ÓLEO
PUCRS VIVA ESSE MUNDO
MARISTA Cesmar
COLÉGIO MARISTA Rosário

Informações: Centro Social Marista Cesmar - Estrada Antônio Severino, 1.493 - Bairro Mario Quintana Porto Alegre/RS - Fone: (51) 3366 3817 - cesmar@maristas.org.br - www.maristas.org.br

Figura A.4. Banner.

Reproveite o óleo de cozinha.

O Colégio Marista Rosário, preocupado com o meio ambiente, aderiu ao Projeto Social Eco-Óleo e está recolhendo óleos de cozinha usados.

A maneira de participar é simples: em casa, coloque o óleo de cozinha usado em algum recipiente (garrafa, potes, etc.). Quando ele estiver cheio, leve até a bombona localizada ao lado da Sala dos Professores.

Toda a comunidade educativa pode colaborar!

Eco-Óleo Projeto Social
RSBI União de Biodiesel
PROJETO SOCIAL ECO-ÓLEO
PUCRS VIVA ESSE MUNDO
MARISTA Cesmar
COLÉGIO MARISTA Rosário

Informações: Centro Social Marista Cesmar - Estrada Antônio Severino, 1.493 - Bairro Mario Quintana Porto Alegre/RS - Fone: (51) 3366 3817 - cesmar@maristas.org.br - www.maristas.org.br

Figura A.5. Cartaz.

Eco-Óleo Projeto Social

O óleo de cozinha utilizado em frituras em casa e nos restaurantes geralmente é descartado no saco de lixo e nos ralos das pias. Poucos sabem que o acúmulo desse óleo nas caixas de gordura da pia ou no solo prejudica o meio ambiente.

As principais consequências do descarte indevido são a contaminação do solo, a ocorrência de enchentes, entupimentos, refluxo de esgoto, rompimento das redes de coleta, poluição das águas e redução do oxigênio em rios e lagos, prejudicando os animais marinhos.

O Projeto Social Eco-Óleo, uma parceria do Centro Social Marista Cesmar e das Faculdades de Química e Serviço Social da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), pretende minimizar os efeitos do óleo de cozinha no meio ambiente. A partir de uma miniusina instalada no Cesmar, será possível produzir biodiesel com os litros de óleo recolhidos. O biodiesel é um combustível menos poluente, que ajuda a prevenir doenças respiratórias tão comuns nos dias de hoje.

Eco-Óleo Projeto Social
RSBI União de Biodiesel
PROJETO SOCIAL ECO-ÓLEO
PUCRS VIVA ESSE MUNDO
MARISTA Cesmar

Figura A.6. Flyer - Frente.

Reproveite o óleo de cozinha.

Com postos de coleta espalhados em empresas e escolas, ficará mais fácil de colaborar com esta iniciativa. Em casa, coloque o óleo de cozinha usado em algum recipiente (garrafa, potes, etc.). Quando ele estiver cheio, leve até a bombona localizada na sua empresa/escola. A capacidade dessa bombona é de 50 litros.

Entre nesta campanha com o **Zé Oleozinho!**

Eco-Óleo Projeto Social
RSBI União de Biodiesel
PROJETO SOCIAL ECO-ÓLEO
PUCRS VIVA ESSE MUNDO
MARISTA Cesmar

Informações: Centro Social Marista Cesmar - Estrada Antônio Severino, 1.493 - Bairro Mario Quintana Porto Alegre/RS - Fone: (51) 3366 3817 - cesmar@maristas.org.br - www.maristas.org.br

Figura A.7. Flyer - Verso.



Figura A.8. Camisa.

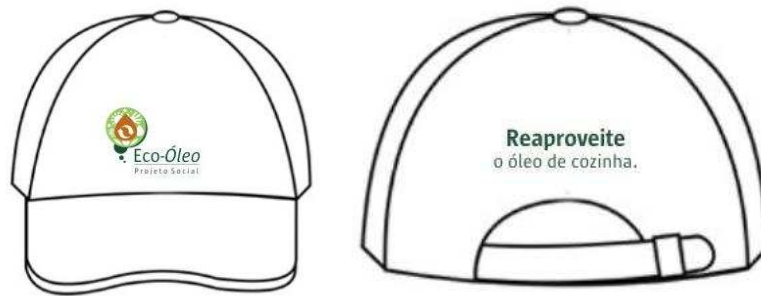


Figura A.9. Boné.



Figura A.10. Desenho para colorir e Mascote.

ANEXO B

Descrição dos Componentes e Dispositivos da Mini-Usina Piloto

Válvulas e registros

M – linha de metanol – M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-7

R – linha do reator: R-1, R-2, R-3, R-4, R-5, R-6, R-7, R-8

G – linha de glicerina – G-1, G-2, G-3

V – linha da bomba de vácuo – V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7, V-8, V-9, V-10

A – linha de água de refrigeração – A-1, A-2

F – linha do filtro-prensa – F-1, F-2, F-4, F-4

Moto-bombas:

MB1 - moto-bomba de metanol

MB2 - moto-bomba de agitação do condicionador de metilato

MB3 - moto-bomba do reator

MB4 - moto-bomba do filtro-prensa

MB5 - moto-bomba do sistema de refrigeração

Bomba de Vácuo/Compressor:

BVC- bomba de sucção e aspiração

Filtro-Prensa:

FP – filtro prensa de 16 placas

Preparação do Metilato Considerando Volume de 310 Litros de Óleo de Fritura

1. Abrir as válvulas (registros): **M-1** , **M-2** e **M-3**;
2. Fechar as demais válvulas: **M-4** , **M-5** e **M-6**;
3. Fechar a válvula de transferência para o reator **M-7**;
4. Acionar a moto-bomba **MB-1** e carregar o reservatório de metanol com o volume determinado;
5. Desligar a moto-bomba **MB-1** quando atingir o volume na marca,
6. Fechar as válvulas **M-1** , **M-2** e **M-3**;
7. Adicionar a quantidade de soda como catalisador, mais o volume de soda determinada pela acidez e calculada;
8. Abrir as válvulas **M-4** e **M-5**;
9. Acionar a moto-bomba **MB-2** para circulação no reservatório;
10. Deixar agitar até que a soda caustica seja dissolvida totalmente;
11. Desligar a moto-bomba **MB-2**;
12. Fechar as válvulas **M-4** e **M-5**.

Carregamento do Óleo no Reator Principal

1. Abrir as válvulas (registros): **R-1** , **R-2** e **R-3** e **R-8**;
2. Fechar as demais válvulas: **R-4** , **R-5** , **R-6** e **R-7**;
3. Acionar a moto-bomba **MB-3** e carregar o reator de óleo com o volume determinado (310 Litros);
4. Desligar a moto-bomba **MB-3** quando atingir o volume na marca,
5. Fechar as válvulas **R-1** e **R-2**;
6. Abrir a válvula **R-4**;
7. Acionar a moto-bomba **MB-3** para mistura do óleo carregado;
8. Desligar a moto-bomba **MB-3** após 5 minutos,
9. Retirar uma **amostra** no primeiro amostrador após agitação;
10. Determinar a acidez do óleo conforme metodologia.

Reação de Processamento no Reator Principal

1. Ligar o aquecimento para temperatura de 60°C;
2. Acionar a moto-bomba **MB-3** para mistura do óleo carregado;
3. Quando for atingida a temperatura de 60°C, adicionar a solução de metilato de sódio preparado;
4. No recipiente de metilato fechar as válvulas **M-3** e **M-4**;
5. No recipiente de metilato abrir as válvulas **M-6** , **M-2** e **M-7**;
6. Acionar a moto-bomba **MB-1** para transferência do metilato para o reator;
7. Verificar se a válvula de alívio **R-8** está aberta;

8. Depois de transferido todo o metilato, desligar a moto-bomba **MB-1** e fechar a válvula **M-7**;
9. Deixar agitar por 30 minutos;
10. Parar a agitação;
11. Deixar repousar por 30 minutos;
12. Após 30 minutos retirar uma **amostra** no primeiro amostrador e realizar o teste de solubilidade para acompanhar a reação;
13. A cada 15 minutos, após a retirada da primeira amostra, ir retirando **amostras** para acompanhar a solubilidade até que a amostra, apresente uma única fase homogênea (teste semi qualitativo);

Retirada do Glicerol

1. Quando a amostra não apresentar mais separação, fechar a válvula **G-2** e abrir as válvulas **R-6**, **G-1** e **G-3**;
2. Após a transferência, fechar as válvulas **R-6** e **G-1**;
3. Para esgotar o reservatório, abrir a válvula **G-2** com a válvula **G-1** fechada.

Recuperação do Metanol

1. Para começar a recuperar o metanol do biodiesel, aquecer o reator até 70°C;
2. Fechar a válvula de alívio **R-8**;

3. Abrir as válvulas das linhas da bomba vácuo/compressor e reator: **V-1** , **V-3** , **V-6**;
4. Fechar as válvulas : **V-2** , **V-4** , **V-5** , **V-7** e **V-8**;
5. Abrir a água de resfriamento de recuperação do metanol, da bateria dos condensadores e do tanque de aspiração;
6. Abrir a válvula **A-1**;
7. Fechar a válvula **A-2**;
8. Acionar a moto-bomba **MB-5**;
9. Acionar a bomba vácuo/compressor **BVC-1** para operar com pressão de 300mmHg
10. Em caso de aumento do vácuo, regular a pressão utilizando o **R-8**;
11. Acompanhar pelos reservatórios dos recuperadores o volume do metanol, durante 1 hora;
12. Finalizada a etapa, desligar a bomba vácuo/compressor **BVC-1**;
13. Desligar a moto-bomba **MB-5** do sistema de resfriamento;
14. Após a recuperação do metanol do biodiesel, transferir a recuperação para a glicerina, abrindo a válvula **V-2** e fechando a **V-1** do reator e a válvula **G-3** do reservatório, e subindo o aquecimento deste tanque até 70°C e mantendo esta temperatura;
15. Deixar recuperar da glicerina o tempo necessário acompanhando o volume pelos tanques de recuperação do metanol;
16. Cuidar para não aspirar glicerina para dentro da bomba.

OBS: Terminada a recuperação do metanol da glicerina, fechar o registro em cima do reservatório de glicerina **V-2** e abrir os registros da bomba **BVC-1** durante 10 minutos para que o metanol não fique dentro da bomba.

Purificação do Biodiesel com Magnesol®

Após separação da glicerina e recuperação do metanol é feita a purificação por via seca, através de lavagem química em batelada, o adsorvente silicato de magnésio $MgO_2 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$, (Magnesol®) em percentual de 1% (m/m) deste em relação a massa medida de biodiesel. O Magnesol® é colocado no reator principal

quando esta se encontra sob temperatura entre 60 e 75°C e agitação, por cerca de 1h [Faccini,2008].

Filtragem e Armazenamento do Biodiesel

1. Para transferir o biodiesel do reator principal para o tanque de armazenamento abrir a válvula **R-5** debaixo do reator e a válvula **F-1**;
2. Acionar a moto-bomba de transferência do filtro prensa **MB-4**;
3. Acionar a agitação do reator principal e abrindo as válvulas **R-3** e **R-4** e acionando a moto-bomba **MB-3**;
4. Verificar os papéis de filtro e acompanhar a filtragem;
5. Retirar uma **amostra** e fazer teste de acidez;
6. Verificar o pH e anotar no mapa de produção todos os parâmetros medidos: acidez, pH, tempo de processo, volume de soda utilizado para neutralizar a acidez do óleo;
8. Sempre que for carregar biodiesel, retirar uma **amostra** individual para cada cliente e guardar como contra prova. Anotar numa etiqueta nome do cliente, volume carregado, acidez, pH e data do carregamento.

OBS: Transferir o metanol recuperado para o tanque de metanol para ser utilizado na próxima reação.