

Biodiesel de óleo cru refinado e de óleo fritura de girassol

Cristiano Fernando Lewandoski¹, Paulo de Lima Bueno¹, Danilo Leite¹, Jonas Gralick¹,
Reginaldo Ferreira Santos¹, Lucas da Silveira¹, Rodrigo Techio Bressan¹

¹Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua
Universitária, nº 2029, CEP: 85819-110, Cascavel-PR.

cristiano@aceletric.com

Resumo: Na busca de se tornar independente de combustíveis fósseis empresa e propriedades rurais está na busca de produzir biodiesel para o seu próprio consumo, sem incidência de impostos como PIS, COFINS e outros tributos. Pelo processo de transesterificação pode se converter óleos e gorduras podem ser transformado em combustível, no entanto, esse combustível necessita ter características mínimas para o desempenho adequado em motor. Este estudo teve como objetivo converter óleo cru refinado e de fritura de girassol e comparar as características de densidade, viscosidade, e índice de acidez dos óleos com as normas padronizadas. Comparando com as normas brasileira, americana e europeia se verificou conformidade dos biodieseis em relação aos parâmetros analisados.

Palavras-chave: Óleo de Girassol, óleo de fritura, biocombustível.

Biodiesel from crude oil and sunflower fry

Abstract: In the quest to become independent of Fossil Fuels Company and rural properties is in the quest to produce biodiesel for its own consumption, without levying taxes such as PIS, COFINS and other taxes. By the transesterification process can convert oils and fats can be turned into fuel, however, such fuel needs to have minimal characteristics for proper engine performance. This study aimed to convert refined crude oil and sunflower fry and compare the characteristics of density, viscosity, and acidity index of the two oils with the standardized standards. Comparing with the Brazilian, European and European standards, it was verified the compliance of the biodiesel in relation to the analyzed parameters.

Keywords: Sunflower oil, frying oil, biofuel.

Introdução

O Brasil é mundialmente conhecido pelo domínio da tecnologia e pelo uso do etanol para substituir total ou parcialmente a gasolina. Por sua posição geográfica e condições climáticas, a substituição do diesel, derivado do petróleo e gordura em biodiesel, é uma via importante, além disso, o biodiesel pode substituir o diesel sem que sejam necessárias alterações em motores, como no caso do etanol (FERREIRA, 2008).

O governo brasileiro lançou o Programa Nacional de produção e uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, com isso, os trabalhos se intensificaram, e convergiram na busca de soluções tecnológicas em toda cadeia produtiva do biodiesel. O PNPB permitiu à busca e adoção de rotas tecnológicas diversas e apropriadas a geração de empregos e ao desenvolvimento regional com ênfase na inclusão social (DELAI, et al., 2014).

Pela extensão territorial e a diversidade bioclimática o Brasil tem potencial para a exploração de plantas oleaginosas diversas para o destino de combustíveis. O país chegou a ter aproximadamente 70 industriais produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP, isso equivale a capacidade de produção de cerca de 13 mil m³ por dia de biodiesel. Em 2010 a Autorização para Comercialização do biodiesel já chegava a casa dos 11.823,83 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (LOBÔ, et al., 2016).

Para a obtenção do biodiesel a reação da transesterificação pode ser aproveitada, por meio dela pode-se obter um éster via outro éster, ou seja, parte-se do óleo vegetal em presença de um catalizador em uma reação com álcool, para a produção de biodiesel, um combustível renovável e não corrosivo (CAVALCANTE, 2015; MARULANDA-BUITRAGO, 2016).

A mistura de ésteres metílicos (porque utiliza-se o metanol) forma o biodiesel, o qual pode ser obtido a partir de qualquer óleo vegetal, óleos de frituras ou gorduras animais, já que a transesterificação é um processo rápido o qual se realiza em condições normais de pressão e temperatura (RUSCHEL, 2016).

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma espécie anual, pertence a família da *Asteraceae* e tem sua origem do continente norte-americano. A cultura tem tolerância a climas frios e com deficiência hídrica, sua maturação é rápida e pode ser uma opção ao milho no período da safrinha (PINTO. FONTANA, 2001; SOUSA, 2008).

A cultura do girassol é uma planta com alto potencial energético, na extração de seu óleo sobra a torta como resíduo, por ser rica em proteína e praticamente não conter elementos tóxicos, pode ser aproveitada para a ração animal. Pelas qualidades superiores, o óleo pode ser aproveitado para consumo humano, fins industriais e até mesmo para a produção de biodiesel. O girassol é, uma cultura que apresenta características favoráveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo (VENTURA; ALVES 2010).

O óleo de girassol pode ser extraído por vários processos, prensagem mecânica, extração com solventes ou, ainda, pelo uso combinado dos dois processos. Se Considerar por prensagem pode se retirar em torno de 35% do óleo presente, a combinação com o uso de

solvente se torna muitas vezes interessante para uma extração mais eficaz (SOUZA et al., 2009).

Durante o processo de fritura do óleo de girassol estão expostos à ação de três agentes que contribuem para diminuir sua qualidade e modificar sua estrutura: a umidade proveniente dos alimentos, que é a causa da alteração hidrolítica; o oxigênio do ar, que entra na massa de óleo através da superfície do recipiente possibilitando a alteração oxidativa e, finalmente, a elevada temperatura em que ocorre a operação, por volta de 180°C, que provoca a alteração térmica (DOBARGANES, 1989)

Embora, mais de 80% do biodiesel produzido no Brasil seja proveniente da soja, o presente tem como objetivo avaliar o processo de transesterificação de óleo de girassol para a produção de biodiesel e comparar o biodiesel de óleo cru refinado e óleo de fritura de girassol, comparando com as normas padrão recomendada para biodiesel.

Material e métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Biocombustível da Universidade Estadual do Oeste do Paraná na cidade de Cascavel, com as coordenadas geográficas 24° 57' 21" S e 53° 27' 19" W e altitude média de 781 metros. Foram utilizado óleo de girassol e o óleo de fritura de girassol.

Para a realização da reação de transesterificação utilizou-se 50 gramas de cada óleo. O óleo foi aquecido, em banho-maria, até a temperatura de 60° C, com agitação eletromagnética. Depois de atingida a temperatura adicionou-se uma solução de 0,25 gramas de hidróxido de sódio e 13,65 mL de metanol, sendo que o hidróxido de sódio estava dissolvido antes da introdução no óleo. Com a solução preparada e o óleo aquecido, adicionou-se lentamente a solução sobre o óleo, mantendo a agitação pelo período de 50 minutos.

Decorrido o tempo de reação, o produto reacional foi transferido para um funil de separação por decantação, onde foi deixado em repouso até a total separação da glicerina do biodiesel, e sequencialmente retira-se a glicerina. Após isso, lavou se o biodiesel com água destilada. Para a lavagem foi adicionado 10% (v/v) de água destilada agitando levemente, e em seguida deixou-se decantar novamente até a retirada da água, medindo-se o pH da água de lavagem.

Para a determinação da densidade do biodiesel, utilizou-se um balão volumétrico de 10 ml devidamente calibrado. Realizando-se a medição do volume e massa da amostra para

cálculo com uma simples equação em que $D = (m/v)$, onde D representa a densidade (g/mL), m se refere à massa da amostra em gramas; e v representa o volume da amostra em mL.

A viscosidade foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C, no qual consiste em medir o tempo necessário para que um volume de líquido flua pelo capilar sob a ação da gravidade e multiplicado este tempo pela constante do viscosímetro.

O procedimento consistiu em, inicialmente, ligar o equipamento para aquecimento e estabilização da temperatura a 40°C. Após, colocou-se uma amostra de 40 mL de biodiesel no tubo viscosimétrico, e em seguida faz-se a sucção da amostra até o atingir o menisco, e inverteu-se o tubo para retirar o material em excesso. O tubo com a amostra foi imerso no banho termostático a 40 °C preso a uma garra num suporte de modo que o viscosímetro ficasse perfeitamente na vertical.

Aproximadamente 15 minutos depois com a temperatura estabilizada, então se retirou a pipeta para o líquido fluir. Quando o biodiesel ficou no menisco de referência, iniciou-se a cronometragem do tempo até que foi atingido o outro ponto de referência. Esse tempo foi convertido em segundos e aplicado na seguinte fórmula:

$$V = t * k; \text{ onde:}$$

V = Viscosidade mL/s; t = tempo em segundos; k = constante do viscosímetro a 40°C: 0,036

Já a determinação de acidez foi realizada pelo método de titulação em um Erlenmeyer de 125 mL se adicionou 2g da amostra de biodiesel e 25 ml de éter-álcool (2.1) seguido de 2 gotas de fenolftaleína. A solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea. Anotou-se o valor de NaOH utilizado realizando triplicata.

Para realizar a determinação da acidez foi utilizada uma pipeta digital, pois é mais precisa que a bureta. O aparelho usado neste procedimento de neutralização apresentava duas mangueiras acopladas no mesmo, e para manuseá-las, movimentava-se a alavanca para a esquerda para que ela aspire ao hidróxido de sódio.

Antes de iniciar o processo se retirou as bolhas presentes nas mangueiras, pois estas bolhas podem causar erro na neutralização. Foram pesados em balança digital 2 g do biodiesel, após a pesagem adicionou-se no béquer 25 ml de éter. Adicionaram-se ainda duas gotas de fenolftaleína, que serviu como indicador do ponto de viragem. Colocou-se esta solução na pipeta digital e titulou-se com NaOH 0,1 mol até a viragem. A solução ao entrar em contato com o hidróxido de sódio quando atingiu o ponto de virada ficou levemente

rosada, apontando que a solução estava neutra. Todas as normas estabelecem limites máximos de acidez de 0,5 %. O índice de acidez foi calculado a partir da fórmula: $I = (v * f * 5,61) / P$ em que: I = índice de acidez (%); v = volume de NaOH gastos na titulação; f = fator da solução de NaOH; P = massa em gramas da amostra; 5,61 = equivalente grama do KOH

Para discussão dos resultados obtidos foram adotados os parâmetros dispostos através da Resolução Brasileira nº 07 de 2008 (RANP 07/08), a norma americana, elaborada pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*) e o estabelecidos na norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN) pela União Européia (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009).

Resultados e Discussão

A partir das análises feitas na transesterificação dos óleos em biodiesel obteve-se os resultados mostrados na Tabela 1. A densidade obtida para os óleos estudados ficaram em torno de 0,88 g/cm³ sendo similar aos valores encontrados na literatura 0,83 g/cm³ (LOPES et al., 2011).

Tabela 1. Características do biodiesel obtidas a partir de óleo cru refinado e de fritura de girassol.

Característica	Unidade	Óleo de girassol refinado cru	Óleo de fritura de girassol
Volume de glicerina	mL	6,60	7,10
Volume de biodiesel	mL	60,00	57,90
Teor de Glicerina, máx	% massa	0,0911	0,1396
pH água de lavagem	Adimensional	11	11
Massa específica	Kg/m ³	853,03	853,99
Densidade	g/ml	0,8833	0,8802
Viscosidade	mL/s	3,8765	2,7955
Índice de acidez	%m/m	0,0765	0,0743

Pode se afirmar que a propriedade de fluidez de um combustível é de fundamental importância para o funcionamento de motores diesel em função da injeção por compressão. A densidade e a viscosidade exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. O que pode se verificar é que o biodiesel tanto de óleo cru como de fritura de girassol se assemelham as do óleo diesel mineral, significando que, não é necessário adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores (BEZERRA, 2005).

As unidades de referência obtidas para comparando com as normas Brasileiras, Americana e da União Europeia, os biodiesel obtidos a partir dos óleos de girassol e óleo de

fritura de girassol são diferentes comparados aos parâmetros estabelecidos em relação ao Índice de Acidez Máximo, sendo que a Resolução Brasileira nº 07 de 2008 (RANP 07/08), a norma americana ASTM e a norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização permitem 0,5 mg KOH/g e pelo método utilizado obtém-se o resultado por percentual de massa.

Tabela 2. Parâmetros de qualidade exigidos ao biodiesel pelas normas Brasileiras, Americanas e Europeias.

Característica	Unidade	Brasil	Europa	Estados Unidos
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Índ. de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Massa específica	kg/m ³	850-900	860-900	---
Teor de Glicerina, máx.	% massa	0,24	0,24	0,24

Fonte: (CRUZ; LÔBO; FERREIRA, 2009 adaptado pelo autor).

Em relação a massa específica a ASTM D6751 não define limites mínimos e máximos, contudo o biodiesel de girassol obteve um valor de 853,03 kg/m³ e o biodiesel de óleo de fritura de girassol 853,99 kg/m³, todos dentro dos valores indicados pelas normas do Brasil e da União Européia como pode ser visto na Tabela 2.

Como evidencia a Tabela 1, o teor de glicerina foi de 0,0911 para o biodiesel de óleo de girassol e 0,1396 no biodiesel de óleo de fritura de girassol, todos em relação ao percentual de massa da glicerina no biodiesel. A ANP 07/2008 e a EN 14214 estabelecem teor máximo de 0,24 % da massa e a ASTM D6751 0,24, desta forma estes resultados estão dentro do limite máximo.

Conclusão

Os óleos de girassol cru refinado bem como o óleo de fritura de girassol se mostraram adequado à produção de biodiesel, via transesterificação etílica, utilizando soda como catalisador, com elevada conversão em biodiesel. O processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo de girassol pode ser realizado de maneira relativamente simples. Em relação aos parâmetros comparados com as normas (densidade e teor de glicerina) combustíveis ficaram dentro dos parâmetros exigidos pelas normas.

Referências

- BEZERRA, L. A. **Previsão de Propriedades Físico-químicas da Mistura Biodiesel de Soja-Diesel Mineral Utilizando mid/pls**. Relatório de Estágio Curricular, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro Químico. Recife – PE, 2005.
- CRUZ, R.S.; LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 6, n. 32, p.1596-1608, jul. 2009.
- DELAI, J.M.; SANTOS, R.F.; SANTOS, M.A.; ANZOATEGUI, R.; CARMO, E.R. Biodiesel: uma análise da produção no Brasil. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 3, n. 1, p. 109-123, 2014.
- DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; **Grasas y Aceites** 1989, 40, 35.
- FERREIRA, V.R.S . Análise da participação da agricultura familiar no programa Nacional de Produção de Biodiesel -PNPB no Estado de Goiás.2008 191 f. Dissertação (Mestrado) - **Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto**, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- LÔBO, I. P. et alli. Produção de biodiesel a partir do óleo de mamona em planta piloto Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/produção/plantapiloto31.pdf> Acesso em: 07.mai/2016
- LÓPEZ, I. et al. Effect of the use of olive–pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: Preliminary exergy analysis. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 85, p.227-233, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.084>.
- LOPES, A.; LIMA, L.P.; OLIVEIRA, M.C.G.; NEVES, M.C.T.; KOIKE, G.H.A. Densidade de biodiesel de girassol em função da temperatura e proporções de mistura density of biodiesel. Semana de Tecnologia do Curso de Biocombustíveis da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal. Suplemento. **Ciência & Tecnologia**: FATEC-JB, Jaboticabal, v.3, 2011.
- MARULANDA-BUITRAGO, P.; MARULANDA-CARDONA, V.. Supercritical Transesterification Of Beef Tallow For Biodiesel Production In A Batch Reactor. C.T.F **Cienc. Tecnol. Futuro**, Bucaramanga , v. 6, n. 2, p. 57-68, July 2016.
- PINTO, J.H.E; FONTANA, A. Canola e Girassol na alimentação animal. In: **SIMPÓSIO SOBRE INGREDIENTES NA ALIMENTAÇÃO ANIMAL**, 2001, Campinas. Anais... Campinas: 2001. p 109-134.
- RUSCHEL, C. F. C. et al .Otimização Do Processo De Transesterificação Em Duas Etapas Para Produção De Biodiesel Através Do Planejamento Experimental Doehlert. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 267-272, Apr. 2016. 2016.

SOUZA, N.; MOTA, S., et al. Produtividade da mamona irrigada com esgoto doméstico tratado. Fortaleza, CE, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662010000500004>. Acesso em: 29 outubro. 2016.

VENTURA, D. ; ALVES, K. , et al. **Análise comparativa entre o biodiesel de girassol e o biodiesel de mamona**. Campina Grande, PB, 2010. Disponível em:<<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/855023/1/BID06.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2016.