

PRODUÇÃO DE BIODIESEL PARA DAR UM MELHOR DESTINO AOS ÓLEOS USADOS NOS RESTAURANTES DA CIDADE DE SÃO PAULO

S. C. SILVA-FILHO^{1,2}, T. A. F. SILVA¹, A. C. MIRANDA²; M. P. B. FERNANDES², H. H. FELÍCIO^c, J. C. C. SANTANA^{2*}, E. B. TAMBOURGI¹ A. B.

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Nove de Julho, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção
E-mail: jccurvelo@yahoo.com.br

RESUMO – Este trabalho objetivou o estudo cinético de produção do biodiesel a partir da mistura de óleos de fritura usados nos restaurantes da cidade de São Paulo. O estudo cinético foi realizado em reatores de 60 mL, a 40 a 80°C, usando uma relação volumétrica de 6:1 (óleo:álcool), com o NaOH a 0,1% dissolvido no álcool etílico como catalisador. Os dados obtidos das curvas cinéticas, após ajuste, demonstraram um comportamento de ordem um com a concentração dos óleos e as constantes cinéticas aumentaram com a temperatura. O rendimento estequiométrico da conversão dos óleos em ésteres estabilizou entre 88-89%. Verificou-se que quando se aumentava em 10°C a temperatura de reação, diminuía em 10 min o tempo final da reação. Ao se ampliar a escala para 3 L, notou-se uma queda de até 2% no rendimento, devido a presença de farinha no óleo, necessitando uma pré-filtração. Assim, demonstrou-se que é possível dar um destino ecologicamente correto a este rejeito.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Associação Brasileira de Entidades e Empresas de Gastronomia, Hospedagem e Turismo (ABRESI, 2013), a cidade de São Paulo, Brasil, tem mais de 30,2 mil restaurantes, com 52 tipos de culinária, que incluem pratos típicos de diversas etnias do mundo. No entanto, isto leva a um aumento do consumo de óleo comestível para satisfazer a necessidade destes restaurantes e, uma vez que não se conhece o destino final deste óleo, presume-se que a maior parte vai contaminar o solo, rios e lagos. Assim, ações devem ser tomadas para minimizar os impactos causados por possíveis descartes irregulares destes resíduos e é neste sentido que se propôs a obtenção de biodiesel a partir dos óleos de frituras usados nos restaurantes da cidade de São Paulo, fazendo-se um estudo cinético e de redução de impactos ambientais, baseado na contabilidade de custos ecológicos.

Os benefícios ambientais resultantes das emissões inerentes ao uso do biodiesel nos motores, frente ao diesel de petróleo, são evidentes, tais como: é livre de enxofre; não tóxico; é biodegradável; reduz emissão de gases poluentes; reduz o aquecimento global; é economicamente competitivo; pode ser produzido por pequenas empresas; sua produção pode ser regionalizada e

favorecer economicamente as pequenas comunidades; além disso, seu subproduto, a glicerina é facilmente absorvida pelo mercado alimentício, bélico farmacêutico e químico (Faccio, 2004; Giraçol *et al.*, 2011; Serrão e Ocácia, 2007).

A glicerina é um subproduto da reação de obtenção do biodiesel e de acordo com Giraçol *et al.* (2011) seu preço comercializado nos últimos anos foi de cerca de US\$ 2,20/kg. Como cada t de biodiesel produz mais do que 104,4 kg de glicerina, só esse subproduto agrega US\$ 230 a cada t de biodiesel produzida. Outra vantagem da produção do biodiesel é a sua associação à créditos de carbono, a qual pode ser convertida em vantagens econômicas, pelo acordo estabelecido no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes do MDL. O ganho decorrente da redução da emissão de CO₂, por queimar um combustível mais limpo é estimado em 2,5 t de CO₂/ t de biodiesel. No mercado europeu, os créditos de carbono são negociados por volta de US\$ 9,25/t (BIODIESELBR, 2009).

Assim, este trabalho teve como objetivo a cinética de produção do biodiesel a partir da mistura de óleos de fritura usados nos restaurantes da cidade de São Paulo, fazendo-se um ajuste dos dados aos modelos cinéticos comuns, para depois ampliar a escala e verificar se o rendimento mantém-se próximo do encontrado no estudo cinético.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção dos dados cinéticos

O óleo de fritura usado neste trabalho foi coletado em 53 restaurantes da cidade de São Paulo-SP. Durante a coleta dos óleos perguntou-se aos gerentes, através de um questionário, quanto e quais óleos eles usavam e se haveria a possibilidade deles doarem após o uso e para que tipo de empresas doariam o rejeito (Giraçol *et al.*, 2011). Utilizou-se um reator com camisa de aquecimento e volume total de 100 mL, no qual foram misturados 50 mL de óleo e 8,33 mL de álcool, dando um volume de reagentes dentro do reator foi de 58,33 mL. As reações ocorreram nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C sob agitação constante por até 120 min. Usou-se a razão volumétrica de 6:1 de óleo/álcool etílico e 0,1% NaOH (m/v) como catalisador (solubilizado no álcool). A medição do teor de biodiesel formado foi feita de 10 em 10 min. Depois, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi adicionada a água deionizada para facilitar a separação da glicerina e excesso de álcool. Deixou-se o recipiente em repouso para a separação das fases. E separou-se o biodiesel do óleo que não reagiu usando a técnica de extração com éter de petróleo em um extrator tipo soxhlet (Barakos *et al.*, 2008; Benjumea *et al.*, 2008; Giraçol *et al.*, 2011; Lin e Lin, 2007).

2.2. Ampliação de escala do processo

Ampliou-se a escala do processo para 3L, mantendo-se a relação de 6 parte de álcool etílico para cada uma de óleo, a 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), com 0,1% de NaOH e sob agitação constante por 60 min. A temperatura foi escolhida por ser a mais utilizada nos trabalhos encontrados e como não se notou diferença entre os rendimentos, evitando-se o gasto com energia e tempo excessivo de processo. Então fez-se a separação das fase e determinação do conteúdo de biodiesel. O

rendimento foi calculado com base nas massas moleculares médias do óleo de fritura 835 g/mol e da mistura do Ester, 881 g/mol, e foi calculado como mostrado na Equação 1. Lembrando-se que da relação entre as massas molares do produto com o reagente dá um rendimento teórico de 105,5% (Barakos *et al.*, 2008; Benjumea *et al.*, 2008; Giraçol *et al.*, 2011; Lin e Lin, 2007). A caracterização foi feita de acordo com os métodos da AOCS (1985).

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{V_{\text{Biodiesel}} \cdot d_{\text{Biodiesel}} \cdot MM_{\text{Oleo}}}{V_{\text{Oleo}} \cdot d_{\text{Oleo}} \cdot MM_{\text{Ester}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde V é o volume, ρ é a massa específica e MM são as massas moleculares.

2.3. Cinética da reação de transesterificação

Com os dados obtidos no reator foi possível testar modelo de cinética de reação homogênea, para verificar qual deles mais se ajustava aos dados experimentais. Então, a partir do modelo ajustado, se obtém a constante cinética, k. O melhor ajuste foi dado pelo valor da correlação (R), o qual deve ser o mais próximo possível da unidade (Barros Neto *et al.*, 2007). Inicialmente buscaram-se na literatura modelo cinéticos para uma reação bimolecular e irreversível ($A + B \rightarrow C + D$), que mais se adequassem ao tipo de reação do óleo com o álcool para formar o biodiesel. Trata-se de um reator descontínuo, de volume constante. Modelos de ordem zero com o óleo, primeira ordem com o óleo, e de segunda ordem com o óleo foram testados (Levenspiel, 2000). Assumindo-se que A seja o biodiesel e B o álcool, pode-se analisar os modelos possíveis, como: para a ordem zero com o componente A, na qual se supõe independência com a concentração dos reagentes (o modelo pode ser obtido para qualquer um dos componentes), têm-se:

$$-r = \frac{dC_A}{dt} = -k \Rightarrow \text{Integrando-se tem: } \int_A^{A_0} dC_A = -kdt \Rightarrow C_A = -kt + C_{A0} \quad (2)$$

Simplificando os passos apresentados para a Equação 2; a seguir estão apresentados os modelos para a reação de primeira (Equação 3) e segunda (Equação 4) ordens:

$$\ln C_A = kt - \ln C_{A0} \quad (3) \quad \text{e} \quad \frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A0}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1, a seguir, apresenta as curvas de cinética de reação do óleo de fritura usado nos restaurantes durante o processo de obtenção do biodiesel sob a catálise do NaOH e nas diversas temperaturas pesquisadas neste trabalho. Nota-se que para as temperaturas de 70 e 80°C a reação é mais rápida que para as demais temperaturas, sendo que para as temperaturas de 40 e 50°C, a reação é inicialmente muito lenta. Entretanto, todas as temperaturas levaram uma transformação total do óleo presente no meio reacional.

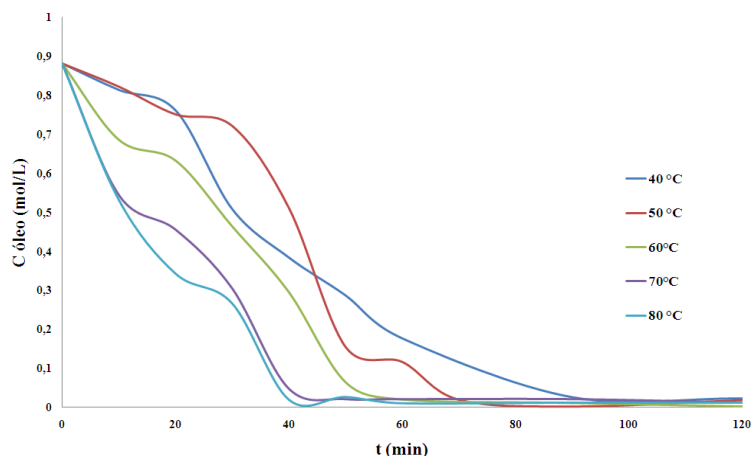


Figura 1. Curva de reação do óleo de fritura usado nos restaurantes para a produção de biodiesel nas diversas temperaturas e usando-se 0,1% NaOH.

A Figura 2 demonstra a variação da conversão do óleo em biodiesel com o tempo de reação do processo e para cada temperatura estudada neste trabalho. Como se nota, todas as temperaturas permitiram atingir ao máximo possível de conversão do óleo em biodiesel, diferenciando apenas no tempo para que se possa atingir à máxima conversão. A conversão do óleo em biodiesel ficou entre 88 e 90%. Foi percebido que ao se elevar a temperatura em 10°C reduziu-se o tempo para a máxima conversão em 10 min. Sendo de 40 min para 80°C, 50 min para 70°C, 60 min para 60°C, 70 min para 50°C e de 80 min para 40°C.

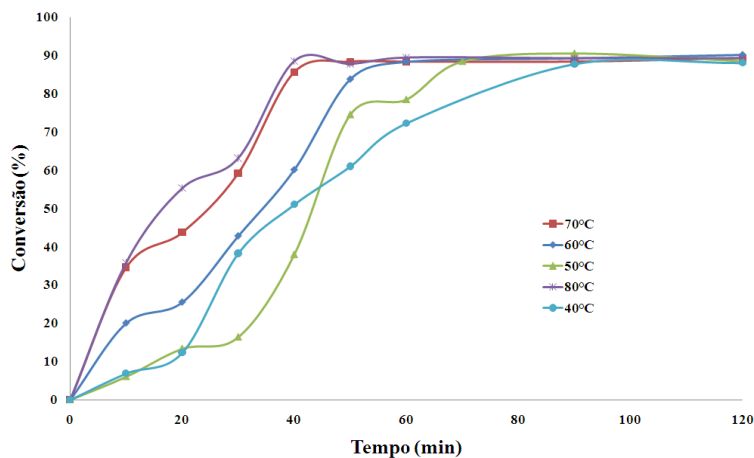


Figura 2. Curvas de conversão do óleo em biodiesel com o tempo e a temperatura do processo.

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros encontrados após estes ajustes, bem como as suas correlações. Após se testar os modelos de cinética de ordens zero e de primeira e segunda ordem foram verificados que o modelo de ordem zero, como mostrado na Equação 5 foi o que mais se ajustou aos dados experimentais; como confirmado pelos valores das correlações (R), apresentados na mesma tabela, os quais estão devem estar o mais próximo possível de um

(Barros Neto *et al.*, 2007). Nota-se que o valor da constante cinética aumentou com a temperatura. Já as concentrações iniciais do óleo ($C_{0, \text{óleo}}$) variaram para cima e para baixo, mas ficaram próximas da concentração inicial real de 0,8815 mol/L, a qual foi usada em todos os ensaios deste trabalho.

$$C_{\text{óleo}} = -kt + C_{0, \text{óleo}} \quad (5)$$

Tabela 1. Dados dos modelos cinéticos ajustados

T (°C)	k (mol/min)	$C_{0, \text{óleo}}$ Calculado (g/mol)	R
40	0,0105	0,8751	0,9733
50	0,0137	0,9790	0,9626
60	0,0149	0,8812	0,9906
70	0,0170	0,8004	0,9766
80	0,0199	0,8063	0,9870

A partir dos dados de k (mol/s) e T (K), como pede a Lei de Arrhenius (Padilha *et al.*, 2009), disponíveis na Tabela 1, foi obtida a Figura 4, que representa o método de obtenção da energia de ativação da reação de transesterificação do óleo de fritura usado nos restaurantes da cidade de São Paulo para a obtenção do biodiesel. Como o ajuste do modelo também foi considerado bom, já que o valor do R ficou próximo da unidade, logo este modelo é seguro para predizermos o valor da energia de ativação desta reação. A partir do valor da constante angular, -1657,4 multiplicada pela constante dos gases ideais ($R_{\text{gas}} = 8,3145 \text{ J/K.mol}$) se obteve um valor de 13,8 kJ/mol, com sendo a energia de ativação deste processo.

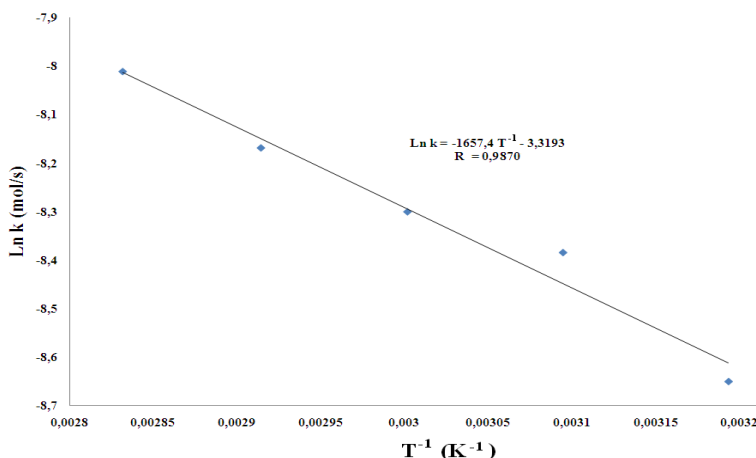


Figura 3. Determinação da energia de ativação da reação de obtenção do biodiesel de óleo usado em restaurantes da cidade de São Paulo.

Uma ampliação de escala foi realizada para verificar se as condições experimentais do estudo cinético seriam mantidas. Como boa parte das referencia indicam a temperatura de 60°C para a transesterificação do óleo, esta foi usada em 12 ensaios com um volume total de 3 L. A Figura 4 mostra uma foto de algumas amostras de biodiesel obtidas neste trabalho. AS amostras

nos tubos 1 e 5 (primeiros à esquerda das Figuras 4.a e 4.b) são amostras de biodiesel de óleo de fritura de restaurante, enquanto que as demais são destes mesmos biodieséis após um processo de filtração. Como se nota, as amostras à esquerda contêm uma quantidade significativa de farinha em fase de decantação, a qual deixa os biodieséis turvos. Após dois meses nota-se que a farinha decanta completamente, o que acarretaria na decantação de farinha nos tanques de armazenamento de combustíveis, ao se permanecer por um longo tempo de armazenamento. Além disto, como a presença de farinha no combustível pode significar a perda de poder calorífico e a possibilidade de entupimento dos bicos injetores e conseqüentemente, o mau funcionamento dos motores. Assim, uma etapa de filtração do biodiesel foi necessária.

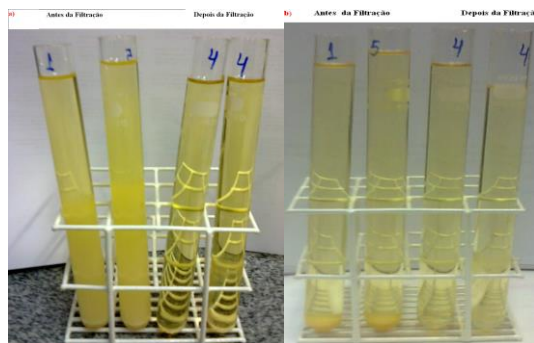


Figura 4. Amostras de biodieséis obtidas a partir do óleo de restaurantes a 60°C e 0,1% de NaOH. a) uma semana após a produção, b) dois meses após a produção do biodiesel.

A Tabela 2 mostra os resultados para o biodiesel obtido neste trabalho, após a ampliação da escala para um volume total de 3 L. Como se nota, o rendimento médio foi de 86,91%, que se encontra dentro da faixa de conversão (55-90 %) citada por Diya'uddeen *et al.* (2012). Após as filtrações, notaram-se as perdas de massa e de volume das amostras de biodiesel, as quais tiveram uma média de 1,18 mL/100 mL e 0,4916 g/100 mL de biodiesel, o que reduziu o rendimento ao se comparar com os obtidos na fase de estudo cinético. Estas perdas também influenciaram no aumento na densidade do biodiesel, já que a massa retida foi de farinha que possui densidade menor do que o biodiesel puro.

Tabela 2. Resultados para o biodiesel obtido na escala ampliada antes e depois da filtração.

Amostras	Densidade (g/cm ³) $\pm\sigma$		Rendimento (%) $\pm\sigma$	Perdas (%) $\pm\sigma$	
	Antes	Depois		Volume	Massa
Óleo de Fritura Usado	0,8637 \pm 0,0143	-	-	-	-
Biodiesel	0,8902 \pm 0,0444	0,9130 \pm 0,0212	86,91 \pm 6,22	1,18 \pm 0,62	0,4916 \pm 0,3698

Um questionário foi aplicado aos gerentes, durante a coleta de amostras de óleos usados nos restaurantes, com o intuito tirar as seguintes dúvidas: verificar a quantidade e o tipo de óleo usado mensalmente; se os restaurantes doariam estes rejeitos e para qual tipo de empresa ou órgão eles doariam este rejeito. Como visto na Figura 5.a, a maior composição do óleo usado pelos restaurantes é derivada do óleo de soja, seguido pela banha. Como é um óleo bastante

complexo, um estudo com as amostras reais é essencial para que se possam estimar os rendimentos reais. Da Figura 5.b se consegue perceber que a maioria dos restaurantes consomem mais de 20 L por semana. Como também se coletou valores reais (além das faixas), pôde-se calcular um valor médio 120,3 L de óleo usado por mês. Como, de acordo com a ABRESI (2013) há 30,2 mil restaurantes na cidade de São Paulo, o que possibilita uma geração de 3,7 milhões de litros de óleo usado em um mês. O que pode render em até 3,2 milhões de litros de biodiesel por mês.

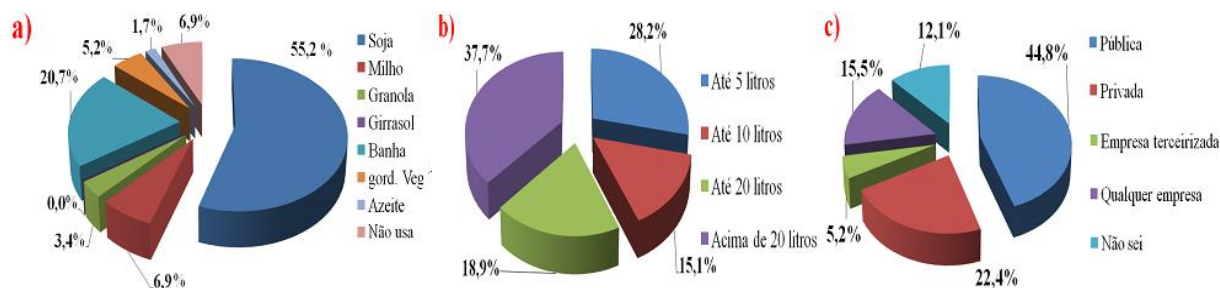


Figura 5. Resultados obtidos após a aplicação do questionário aos gerentes dos restaurantes

Pela Figura 5.c, nota-se que há uma preferência maior por empresas públicas para que sejam coletados os óleos residuais dos restaurantes. Isto indica que há um promissor campo para que os órgãos públicos invistam na coleta deste óleo residual, podendo reduzir o seu impacto ambiental e ainda gerar um combustível que pode ser utilizado em sua frota de ônibus.

Além disto, durante um ano serão produzidas 34176 t de biodiesel, como para cada tonelada de biodiesel estão associados 2,5 créditos de carbono (CC), logo é possível se obter 85 t de CC e um lucro de US\$ 793 mil por ano. Além disto, ainda pode-se vender as 3,568 t de glicerina para as indústrias farmacêutica e de cosméticos, o que dará mais US\$ 7,850 milhões por ano. Possibilitando mais uma fonte de lucro, além da melhora da imagem da cidade, já que reduziu ou eliminou a contaminação do solo e/ou da água pelo descarte irregular deste rejeito.

4. CONCLUSÕES

O rendimento estequiométrico da conversão dos óleos em ésteres estabilizou entre 88-89%. Verificou-se que quando se aumentava em 10°C a temperatura de reação, diminuía em 10 min o tempo para alcançar o final da reação. Sendo o que o menor tempo para o final da reação foi de 40 min obtido a 80°C e o maior tempo foi de 80 min obtido a 40°C. O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de ordem zero com os reagentes e que a constante cinética aumentou com a temperatura. A energia de ativação da reação de conversão do óleo de restaurante m biodiesel foi obtida como sendo 13,8 kJ/mol. E, ao se ampliar a escala, notou-se uma queda de até 2% no rendimento, devido a presença de farinha no óleo, necessitando uma pré-filtração. Assim, demonstrou-se que é possível dar um destino ecologicamente correto ao rejeito dos restaurantes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UNINOVE pela bolsa e suporte financeiro à pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

ABRESI – Associação Brasileira de Entidades e Empresas de Gastronomia, Hospedagem e Turismo. *Dados da cidade de São Paulo*. Disponível em <<http://visitesaopaulo.com/dados-da-cidade.asp>> acessado em 2013.

AOCS – American Oil Chemists Society. *Official and Tentative Methods*. 3ª ed., Chicago, vol.1, 1985.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 3ª edição, Coleção Livros Textos, Campinas: EDUNICAMP, 2007.

BIODIESELBR. *Tudo sobre biodiesel*. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>> acessado em Setembro de 2009.

DIYA'UDDEEN B. H., ABDUL AZIZ A. R., DAUD W.M.A.W., CHAKRABARTI M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. *Process Safety Environ. Protec.* v.90, p.164–179, 2012.

FACCIO, C. *Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Rural Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI, Campos Erechim. RS, Brasil, 86p, 2004.

GIRAÇOL, J.; PASSARINI, K.C.; SILVA FILHO, S.C.; CALARGE, F.A; TAMBOURGI, E.B. SANTANA, J.C.C. Reduction in ecological cost through biofuel production from cooking oils: an ecological solution for the city of Campinas, Brazil. *J. Clean. Prod.* v.19, p.1324-1329, 2011.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3ª Ed. São Pulo: Edgar Blucher, 2000.

LIN, C.-Y.; LIN, H.-A. Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation. *Fuel Proces. Technol.* v.88, p.35–41, 2007.

PADILHA, G.S.; CURVELO-SANTANA, J.C.; ALEGRE, R.M.; TAMBOURGI, E.B. Expanded bed adsorption of an alkaline lipase from *Pseudomona cepacia*. *J. Chrom B.*, v.877, p.521-526, 2007.

SERRÃO, A.A.; OCÁCIA, G.C. Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Liberato*, v.10, n.10, p.36-41, 2007.