

Eixo temático: Inovação e Sustentabilidade em Diferentes Setores

UMA REVISÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO RIO GRANDE DO SUL

A REVIEW ON BIODIESEL PRODUCTION IN RIO GRANDE DO SUL

Michel Brondani e Ronaldo Hoffmann

RESUMO

O presente trabalho visa sumarizar o processo de produção de biodiesel no Rio Grande do Sul (RS) por meio da comparação de resultados teóricos e práticos, abordando as principais matérias-primas (triglicerídeos, catalisador e álcool) usadas no processo industrial e seus efeitos na reação de transesterificação a fim de otimizar a produção. Para tal, visitas técnicas foram realizadas em indústrias produtoras de biodiesel com intuito de obter conhecimento do processo industrial e dessa forma adquirir propriedade para abordar o assunto. As visitas também tiveram o objetivo de buscar os dados necessários para comparar com os dados da literatura. Os resultados obtidos não fogem da realidade encontrada na literatura, ou seja, a tecnologia mais usada é a transesterificação alcalina com o uso de metilato de sódio como catalisador e metanol como álcool reagente, devido proporcionar melhores condições operacionais. A soja é a principal fonte de triglicerídeo devido a grande abundância, mesmo tendo pouco rendimento em óleo e sendo o custo mais elevado no processo.

Palavras-chave: triglicerídeos, catalisador, álcool, biodiesel.

ABSTRACT

The present work aims to summarize the process of biodiesel production in Rio Grande do Sul (RS) by comparing the theoretical results with practical, addressing the main raw materials (triglycerides, catalyst and alcohol) used in the process industrial and its effects on the reaction of transesterification in order to optimize production. To this end, technical visits were carried out in industries producing biodiesel in order to gain knowledge of the industrial process and thus acquire property to address the issue. The visits also aimed to get the necessary data to compare with literature data. The results did not escape from the fact found in the literature, ie, the most used technology is the alkaline transesterification using sodium methylate as catalyst and methanol as the alcohol reactant, owing to provide the best operating conditions. Soybean is the main source of triglycerides due to great abundance, even with little oil yield and cost higher in the process.

Keywords: triglycerides, catalyst, alcohol, biodiesel.

OBJETIVO

Verificar se os dados literários sobre produção de biodiesel são verificados no processo industrial de produção desse biocombustível no estado do Rio Grande do Sul (RS) e averiguar a influência das matérias-primas (triglicerídeos, álcool e catalisador) na reação de transesterificação e no conseqüente rendimento de biodiesel.

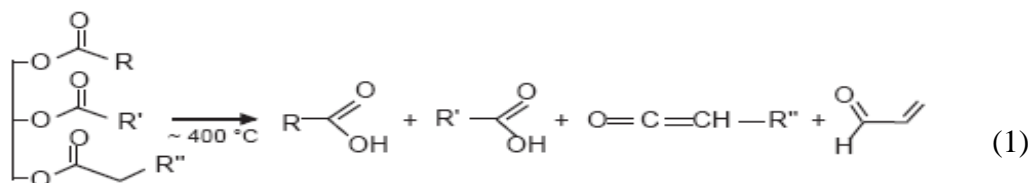
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da portaria nº255/2003, define “biodiesel como sendo um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais e designado B100”.

O problema da elevada viscosidade de óleos vegetais, que era o grande entrave ao seu uso como combustível é estudado por meio de quatro soluções: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel convencional e a microemulsificação, onde as duas últimas são pouco estudadas, KNOTHE *et al.* (2006).

O processo de craqueamento, também conhecido como pirólise promove a quebra das moléculas do óleo vegetal (triglicerídeos) em moléculas menores (hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) por aquecimento a altas temperaturas, segundo JARDINE *et al.* (2009). Ao atingir temperaturas próximas a 400°C, as ligações químicas dos triglicerídeos se rompem, formando moléculas menores, com características físico-químicas semelhantes às dos combustíveis fósseis, sendo ácidos carboxílicos indesejáveis, pois deixam o produto ácido podendo levar à corrosão dos motores.

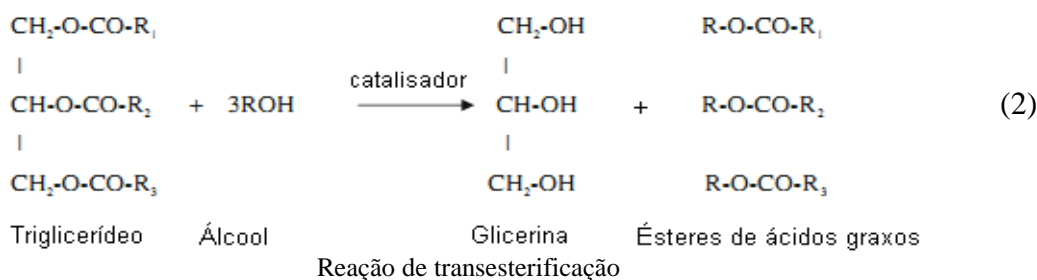
Para a quebra das grandes moléculas em moléculas menores e redução da temperatura do processo são utilizados catalisadores, razão da denominação craqueamento catalítico.



Reação de craqueamento térmico.

Fonte: QUIRINO (2006 apud JARDINI *et al.* 2009)

A reação de transesterificação é o método mais utilizado para produção de biodiesel, segundo GUPTA *et al.* (2010) e KNOTHE *et al.* (2006), devido principalmente às brandas condições de operação.



Fonte: adaptado de LEUNG *et al.* (2010)

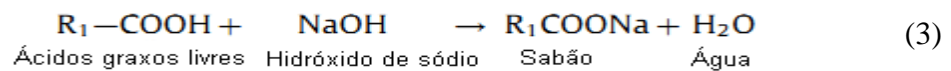
Onde R_1 , R_2 , R_3 , são hidrocarbonetos de cadeia longa, por vezes chamada de cadeia de ácidos graxos.

Alguns fatores influenciam na reação de transesterificação, resultando em redução da conversão em biodiesel. Os principais fatores são:

UMIDADE E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

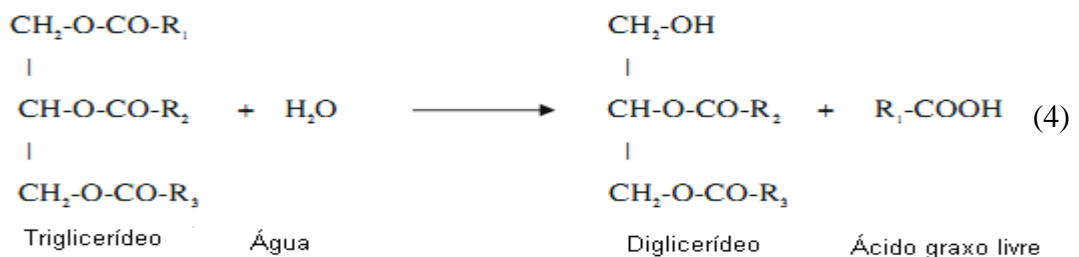
O grau de pureza da matéria-prima, tanto animal quanto vegetal, é fundamental para o seu desempenho na conversão a biodiesel. A presença de ácidos graxos livres favorece a reação de saponificação levando a um aumento na viscosidade e formação de sabões que dificultam a separação da glicerina do éster de ácido graxo, enquanto que a umidade promove a reação de hidrólise produzindo ácidos graxos livres, consumindo o catalisador, aumentando o tempo de reação e reduzindo a conversão em biodiesel.

Estudos citados por MA *et al.* (1999) enfatizam a importância de o óleo estar seco e livre de ácidos graxos livres (<0,5%).



Reação de saponificação.

Fonte: adaptado de LEUNG *et al.* (2010)



Reação de hidrólise.

Fonte: adaptado de LEUNG *et al.* (2010)

RAZÃO MOLAR

MEHER *et al.* (2006) citam que a razão estequiométrica para a transesterificação requer três moles de álcool para um mol de triglicerídeo (3:1) para rendimento de três moles de éster de ácido graxo e um mol de glicerina.

A relação molar de álcool metílico para os triglicerídeos na maioria das investigações em rota alcalina é de 6:1, segundo FREEDMAN *et al.* (1986 apud MA *et al.* 1999).

EFEITO DO CATALISADOR

O catalisador alcalino é o mais utilizado na indústria, uma vez que apresenta uma temperatura de operação mais baixa e aceleram a reação cerca de 4000 vezes a mais que os ácidos, segundo JARDINE *et al.* (2009), além do fato de que a razão molar utilizada é menor do que em comparação com catalisadores ácidos.

Como grande desvantagem da catálise básica destaca-se sua grande sensibilidade a pureza dos reagentes no que diz respeito ao conteúdo de água e ácidos graxos livres.

JARDINE *et al.* (2009) também relatam que a quantidade de catalisador usada é cerca de 0,5 % em relação ao peso de óleo como valor ideal.

TEMPERATURA DE REAÇÃO

Para a transesterificação com razão de óleo de soja/metanol (6:1) usando 1% de NaOH, três diferentes temperaturas foram estudadas por FREEDMAN *et al.* (1984, apud MA *et al.* 1999), onde após 0,1 horas o rendimento em ésteres foi de 94, 87 e 64% para 60, 45 e 32°C, respectivamente. Após 1 hora a formação de ésteres era idêntica para 60 e 45°C e apenas um pouco menor para a 32°C evidenciando a necessidade do controle da temperatura.

A temperatura da reação deve ser menor do que o ponto de ebulição do álcool, a fim de garantir que o álcool não se vaporize, resultando em perda de álcool e conversão em biodiesel, pois o excesso de álcool será menor, não deslocando o equilíbrio da reação para formação dos produtos.

TEMPO DE REAÇÃO

A reação é mais lenta nos primeiros minutos, durante a mistura e dispersão dos reagentes com o catalisador e o álcool usados no processo, segundo MA *et al.* (1999). Após a mistura, a reação ocorre de maneira mais rápida onde a conversão máxima é atingida.

Normalmente, o rendimento atinge um máximo em um tempo de reação de 90 minutos e depois permanece relativamente constante com um aumento no tempo de reação. Além disso, um excesso no tempo de reação levará a uma redução no rendimento do produto devido à reação de transesterificação no sentido inverso, resultando em uma perda de ésteres.

RINALDI *et al.* (2007) dizem que a transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa, em geral, os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e monoglicerídeos. Entretanto, a conversão de monoglicerídeos em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação.

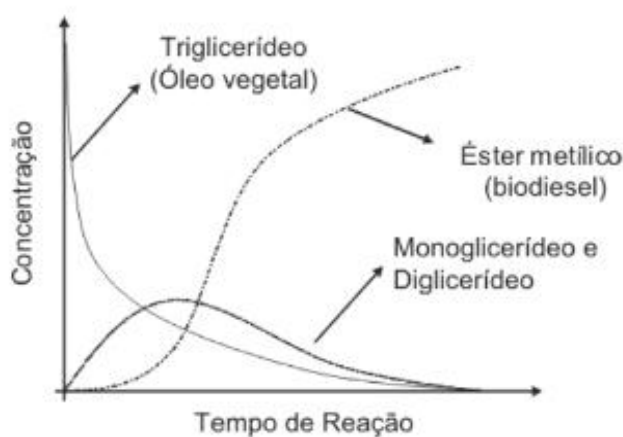


Figura 1 - Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo.

FONTE: KNOTHE *et al.* (2005 apud RINALDI *et al.* 2007)

METODOLOGIA

O estudo foi fruto da vivência obtida durante o estágio obrigatório desenvolvido no período de 08/08/2011 a 31/10/2011 na Universidade Federal de Santa Maria.

O estudo inicial se baseou na busca teórica em referências pertinentes sobre produção de biodiesel enquanto que a segunda etapa foi desenvolvida por meio de visitas técnicas a duas das seis indústrias produtoras de biodiesel do RS e que estavam devidamente autorizadas pela ANP.

A aquisição de dados práticos foi por meio de questionário aplicado e vivência industrial, enquanto que os resultados se deram pela comparação e análise dos resultados teóricos com os práticos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No RS, a fonte de triglicérido mais abundante e utilizada é o óleo de soja, apresentada na tabela a seguir e elaborada a partir de dados da ANP.

Tabela 1 - Distribuição das matérias-primas triglicéridas para produção de biodiesel na região sul.

Matérias-primas triglicéridas para produção de biodiesel				
Perfil: região Sul				
Matéria-prima (%) / MÊS	jan/12	fev/12	mar/12	Média
Gordura de porco	0,86	0,52	1,02	0,80
Gordura de frango	0,09	0,13	0,08	0,10
Óleo de fritura	0,05	0,06	0,09	0,07
Óleo de algodão	3,18	1,72	2,01	2,30
Gordura bovina	15,03	23,27	22,8	20,37
Óleo de soja	79,82	73,48	72,89	75,40
Outros materiais graxos	0,97	0,81	1,12	0,97
Total (%)	100	100	100	100
Fonte:	ANP			Autor

A exclusividade do óleo de soja (75,40%) se deve por causa da tradição do plantio da soja em grandes propriedades com favorecimento do clima regional e tecnologia apropriada. Mesmo possuindo um teor de óleo em seu grão baixo (18%) e rendimento baixo (entre 0,2 e 0,4 ton. óleo/ha) a extração do óleo é viável devido ao farelo de soja oriundo da extração do óleo que é comercializado. A gordura bovina vem ganhando espaço com 20,37%, mas entraves como pouca oferta em relação à demanda faz com que ainda seja pouco valorizada, além do fato de requerer pré- etapa para derretimento da gordura (sólida) e probabilidade de contaminação já que é oriunda de abatedouros, geralmente.

Cerca de 90% do custo da produção de biodiesel são com a aquisição, extração e purificação do óleo de soja, segundo as informações das indústrias visitadas, pois como já foi mencionado, a soja é a maior fonte de triglicérido disponível e representa o maior consumo, em massa, do processo.

O metanol é o álcool mais utilizado por não ser competitivo como combustível, por ser mais barato e necessitar de menor quantidade que o etanol (seu principal concorrente). Salienta-se ainda como fator negativo para o etanol, a formação de mistura azeotrópica, que acarreta transtornos na etapa de recuperação do excesso de álcool, causando menor rendimento em recuperação.

A relação molar metanol/óleo usada em média nas localidades visitadas fica na faixa entre 5:1 - 12:1, relação um tanto superior à razão molar teórica. Essa necessidade se deve ao fato da reação ser reversível, portanto a maior quantidade de metanol desloca o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos.

O catalisador mais usado segue o padrão teórico, ou seja, uso de catalisador com destaque para o metilato de sódio, sendo a quantidade usada variável de acordo com o desenvolvimento do processo.

O tempo e temperatura de reação seguem o padrão citado na literatura, ou seja, 90 minutos em média e temperatura entre 55°C e 60°C, respectivamente, pois a temperatura de ebulição do metanol é 65°C.

É importante citar que ocorre a recuperação do excesso de metanol usado por meio de colunas de retificação de metanol, pois a não recuperação acarreta em custos econômicos e também em problemas ambientais já que o metanol é tóxico. A recuperação verificada chega até 90% de eficiência.

A glicerina que é considerada um subproduto (cerca de 10% dos produtos gerados) é purificada e vendida, pois tem aplicabilidade no mercado.

CONCLUSÃO

Por meio da conciliação da teoria com a prática, pode-se afirmar que, para produção de biodiesel no estado do RS, a principal tecnologia utilizada é a reação de transesterificação com o uso de metilato de sódio como catalisador, metanol como reagente e o óleo de soja como fonte de triglicerídeos.

O principal motivo pelo uso do óleo de soja é a grande abundância do produto no estado, enquanto que a opção pelo uso de metanol pode ser atribuída principalmente por ser mais barato. No que diz respeito ao catalisador, dentre os principais usados, o metilato de sódio leva vantagem pelo fato de apresentar maior conversão e pureza em biodiesel.

A produção usando a rota alcalina é mais atrativa sob o ponto de vista industrial, por ser mais rápida e econômica, apesar de exigir condições de matérias-primas com alto teor de pureza. Outra vantagem diz respeito às condições de operações, que são mais brandas como temperatura baixa (entre 55°C e 60°C) e pressão atmosférica, salientando a importância de conhecer tais condições, pois dessa forma o processo será de forma mais eficiente no sentido de conversão em biodiesel e na operacionalidade.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), www.anp.gov.br, acesso dia: 20/06/2012.

GUPTA, R. B.; DEMIRBAS, A. **Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants**. Cambridge University Press, New York, USA, 2010, 230 p.

JARDINE, G. J.; DISPÁTO, I.; PERES, R. M. **Considerações sobre Biodiesel com Biocombustível Alternativo ao Diesel**. Brasil. Documentos 93, Embrapa, 2009.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification**. China. Applied Energy, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V., KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Editora Edgard Blücher, 1º edição, 2006, 333 p.

MA, F.; HANNA, A. M. **Biodiesel production: a review**. EUA. Biosource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review**. Índia. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248-268, 2006.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, V. A.; SCHUCHARDT, U.
Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Brasil. Química Nova, v. 30, n. 05, p. 1374-1380, 2007.