

BIODIESEL NO BRASIL: MATÉRIAS PRIMAS E TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

NEYDA DE LA CARIDAD OM TAPANES¹, DONATO ALEXANDRE GOMES ARANDA²,
RODOLFO SALAZAR PEREZ², YORDANKA REYES CRUZ²

¹Centro Universitario Estadual da Zona Oeste, UEZO

²Escola de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, EQ-UFRJ

ABSTRACT

Since the birth of the environmentalist movement, and, specially after the oil crisis in the 70s, alternative forms of energy have been discussed in order to substitute fossil fuels. One of these alternative fuels, Biodiesel, had its production and consume determined in the form of the law 11.097/05. In this paper, we discuss the current state of the art of Biodiesel in Brazil.

Keywords: biofuel, production, technologies.

INTRODUÇÃO

Desde o surgimento do movimento ambientalista e, principalmente, após a crise do petróleo da década de 1970, vem-se discutindo alternativas energéticas em substituição às fontes de origem fóssil. Nesse sentido foi criado o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), com o objetivo de incentivar a produção e o consumo de álcool como combustível no Brasil. Da mesma forma, a produção e o consumo de biodiesel no Brasil foram determinados por meio da Medida Provisória nº. 214/2004, convertida na Lei nº. 11.097/05. Essa lei, contida no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pode ser considerada como um marco na história do biodiesel no Brasil, uma vez que é a partir dela que o biodiesel encontra sustentáculo jurídico na legislação brasileira. A principal diretriz do programa é implan-

tar um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de diversas fontes oleaginosas, que promova a inclusão social, garantindo preços competitivos, produto de qualidade e abastecimento. A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional, de acordo com o PNPB []. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. O biodiesel, definido pela ANP é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna

com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Dentre as principais vantagens do biodiesel, podem ser mencionadas:

- Consumo equivalente ao Diesel; Dispensa qualquer tipo de conversão do motor
- 1000 vezes menos emissões de óxidos de enxofre;
- 50% menos emissões de CO e particulados (fumaça negra);
- 78% menos emissões de gases de efeito estufa;
- Maior lubrificidade, aumenta a vida útil do motor;
- Índice de cetano (qualidade da queima: 25 a 50 % maior)
- Mais biodegradável do que o açúcar;
- Menos venenoso do que o sal de cozinha. Carbono Não-Fóssil: 80% menos poluente
- Combustível Renovável

Existe a oportunidade da utilização de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel devido à variedade de sementes encontradas nas diversas regiões do país. (Figura 1). No obstante a soja, continua sendo a oleaginosa mais utilizada em escala industrial, ainda com os problemas gerados nas usinas de biodiesel, devido à baixa estabilidade à oxidação e ao teor de fósforo, que pode potencializar a formação de sabões e ácidos graxos, responsáveis pelo entupimento dos filtros e depósitos em injetores de motores.

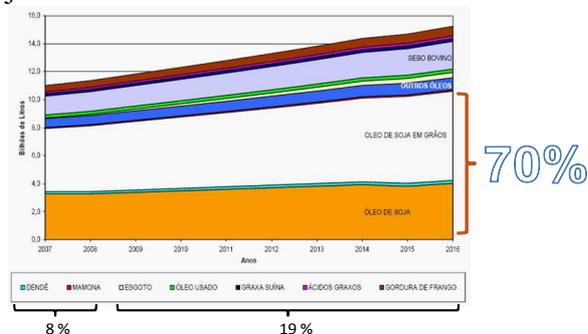


Figura 1. Principais matérias primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2012)

MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens:

- Óleos e Gorduras de origem vegetal
- Óleos e Gorduras de origem animal
- Óleos e Gorduras Residuais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, babaçu, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. Recentemente, tem sido investigado também o óleo proveniente de algas e fungos. As algas são os organismos vegetais de crescimento mais rápido na natureza e tem a capacidade de converter grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) em oxigênio. De acordo com a literatura o maior rendimento em óleo provem das algas (SANTOS 2007).

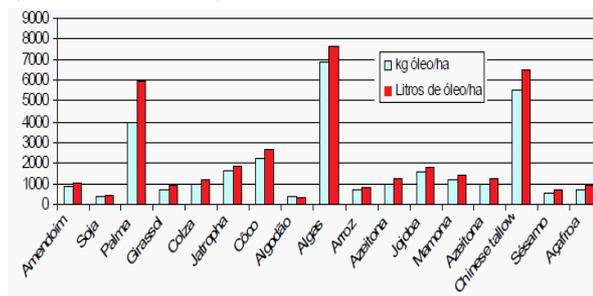


Figura 2. Produtividade em óleo de diferentes matérias primas de origem vegetal (SANTOS 2007).

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhante às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados

com o glicerol. Desta forma, devido às semelhanças com os óleos vegetais fixos, as gorduras animais também podem ser transformadas em biodiesel. Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, que podem ser obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (SBRT 2007).

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal. Na reação de transesterificação o triglicerídeo reage com um álcool simples (metanol ou etanol), formando ésteres (metílico ou etílico), que constituem o biodiesel, e glicerol. Como triglicerídeos, podem ser usados óleos de diversas oleaginosas, de acordo com a maior disponibilidade de cada região, e também gorduras animais. O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. Pode ser utilizada catálise ácida, básica ou enzimática, ou utilizando fluidos supercríticos (KUSDIANA & SAKA 2001), sendo a catálise básica a mais utilizada para a produção industrial. A seguir, na Figura 3 se mostra a reação de transesterificação total.

Na indústria esta reação pode ser implementada através de processos contínuos ou em bateladas. A opção por um ou por outro dependerá do volume de produção da planta. No processo em batelada, o óleo é carregado no reator,

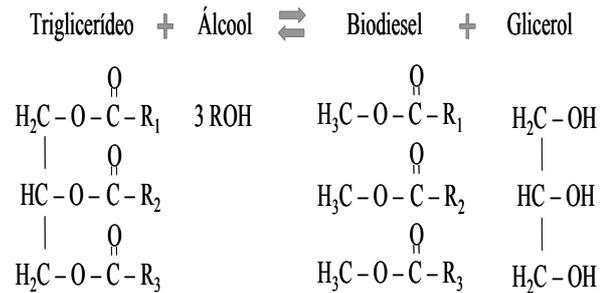


Figura 3. Reação total de transesterificação.

seguido do álcool e do catalisador. O sistema é agitado e aquecido durante o tempo de reação. Os parâmetros operacionais dependem da qualidade da matéria prima, do tipo de álcool e catalisador utilizado. Finalizada a reação, a agitação é cessada. Em alguns processos a mistura repousa no reator proporcionando uma separação inicial dos ésteres e da glicerina, posteriormente é bombeada para um tanque de decantação ou separada através de uma centrífuga (CLEMENTS et al 2004). O álcool é separado da glicerina e do éster através de evaporação. Os ésteres são neutralizados, lavados com água levemente aquecida e ácida para a remoção de resíduos de álcool e sais, e depois são submetidos a um processo de secagem. A glicerina é neutralizada e lavada com água. Ao éster resultante ou biodiesel podem ser acrescidos aditivos que servem para ajustar as características do produto às especificações normalizadas. É importante lembrar que dependendo do álcool e da matéria-prima utilizada; o processo descrito anteriormente pode ser modificado principalmente no estágio de reciclagem do álcool; onde o processo torna-se um pouco mais complexo quando se usa etanol devido à formação de um azeótropo.

O processo contínuo de transesterificação é uma variação do processo por batelada descrito anteriormente. A diferença é a configuração de reatores em série com volumes variáveis. Esta prática permite que a mistura permaneça por um longo período no primeiro estágio; resultando numa grande escala de reação. Depois que a glicerina produzida é decantada, a mistura segue para os estágios subsequentes onde mais

álcool é acrescentado. O número de estágios varia de acordo com o volume de produção desejado. O tempo de permanência da mistura em cada estágio é decrescente na medida em que a mesma avança no processo. A partir do segundo estágio o incremento da velocidade do processo é significativo. Por isso que este processo é indicado para plantas com grandes volumes de produção.

As técnicas de separação da glicerina, álcool e resíduos são as mesmas descritas para o processo de batelada.

CRAQUEAMENTO

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores convencionais. Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador, portanto, o craqueamento pode ser térmico ou catalítico.

O craqueamento de óleos vegetais e gorduras vêm sendo estudada a cerca de cem anos, especialmente em áreas carentes de produção de petróleo. Os primeiros experimentos de pirólise utilizando óleo vegetal foram realizados durante a primeira guerra mundial com o objetivo de sintetizar petróleo (CHANG & WAN 1947, FUKUNDA et al 2001).

Parafinas, olefinas e ácidos carboxílicos, além dos ésteres, são os principais produtos da decomposição de triglicerídeos, como demonstrado na Figura 4, com um rendimento de aproximadamente 60%. Considerando que os produtos são similares ao petróleo, a remoção de oxigênio durante o craqueamento elimina parte dos benefícios ambientais associados à utilização de compostos oxigenados.

Embora o produto final possua propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, o processo de craqueamento ainda possui custo elevado. Além disso, geram-se moléculas oxigenadas de elevada acidez

exigindo novas reações para especificar o produto.

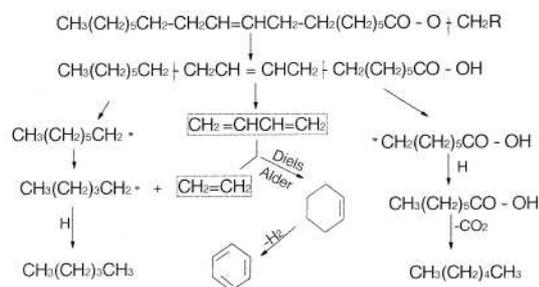


Figura 4. Reações que ocorrem no craqueamento de triglicerídeos

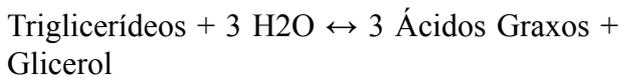
HIDROESTERIFICAÇÃO

O processo de hidroesterificação é a mais moderna alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros). Essas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel independente da acidez e da umidade que possuem.

Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação. A transesterificação industrial ocorre por catálise alcalina gerando inevitavelmente sabões, exigindo invariavelmente matérias-primas semi-refinadas (mais caras). Esse problema afeta o rendimento dessas plantas bem como a dificuldade de separação biodiesel/glicerina. Para resolver esse problema, a transesterificação faz uso de grandes quantidades de ácidos para quebra de emulsão, o que gera um custo operacional elevado.

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura (ou óleo) com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos. Trata-se de um processo conhecido no mundo e mesmo no Brasil, onde existem atualmente três plantas em operação. Nessas plantas atinge-se conversões superiores a 99%. Independente da acidez e da umidade (que é reagente do processo) da matéria-prima, o produto final de hidrólise

possui acidez superior a 99%. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta proposadamente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a glicerina advinda da transesterificação. Matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício a partir da hidroesterificação. Isso jamais ocorre na transesterificação, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na glicerina.



Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são então esterificados com metanol ou etanol, obtendo-se o metil éster com elevada pureza. O próprio álcool “neutraliza” a acidez presente. Não existe contato de glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação). Atualmente, a fábrica de biodiesel da Agropalma (Belém-PA) já opera com esterificação. Apenas água é gerada como subproduto. Essa água retorna para o processo de hidrólise. Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triglicerídeos). Gera-se um biodiesel da mais elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e elevado consumo de compostos químicos.

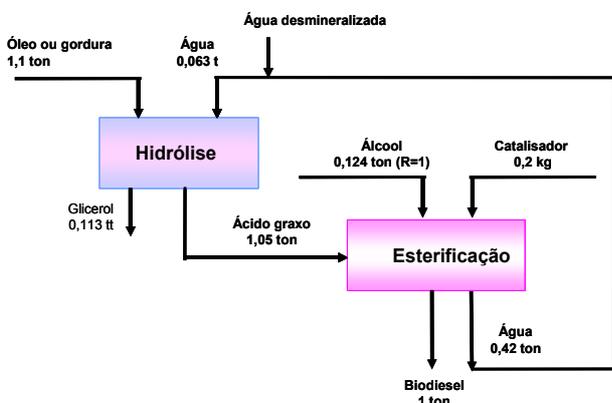


Figura 5. Balanço de materiais da hidroesterificação por tonelada de biodiesel.

H-BIO

A Petrobras desenvolveu um processo denominado H-BIO que insere óleos vegetais no processo de refino de diesel mineral. O novo combustível produzido é gerado num processo de Hidrotratamento (HDT). A Figura 6 ilustra o processo.

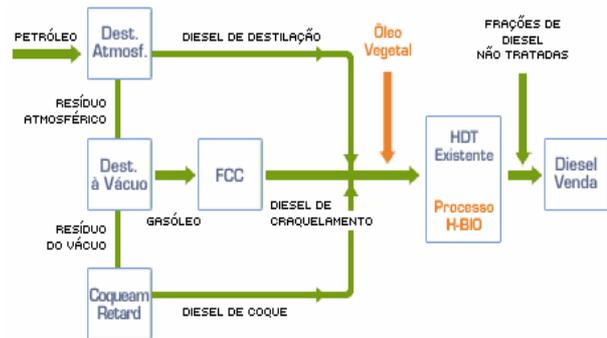


Figura 6. Diagrama de blocos do processo H-BIO típico em refinaria de petróleo (PETROBRAS 2007)

Basicamente, de acordo com o diagrama de blocos acima, o óleo vegetal ou animal é misturado com frações de diesel de petróleo para ser hidroconvertido em unidades HDT, que são empregadas nas refinarias, principalmente para a redução do teor de enxofre e melhoria da qualidade do óleo diesel, ajustando as características do combustível às especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleo de origem renovável, em um reator de HDT, sob condições controladas de alta temperatura e pressão de hidrogênio. Assim, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no óleo diesel de petróleo. Esses compostos contribuem para a melhoria de algumas propriedades na qualidade do óleo diesel final: aumento do número de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, redução da densidade e do teor de enxofre.

Em termos ambientais, apesar da utilização de fontes renováveis, o diesel obtido pelo processo H-BIO não é capaz de reduzir as emissões de monóxido de carbono e material particulado. O diesel refinado pelo processo

H-BIO: não possuir enxofre e oxigênio. Isso causa a produção de um combustível com lubrificidade menor que o diesel tradicional (ARANDA 2006). Pode-se dizer que o processo H-BIO só é viável para grandes refinarias de petróleo que possuem unidades de HDT com capacidade ociosa e que processem óleos e gorduras mais baratas que o petróleo. Para produtores de óleos vegetais é inviável a instalação de plantas de HDT para produção de H-BIO.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os impactos do PNPB são significativos e abrangem vários aspectos:

Inclusão social: 105.000 famílias beneficiadas com o Programa Nacional de agricultura familiar (Pronaf) e o selo de combustível. A concessão do direito de uso do Selo Combustível Social permite ao produtor de biodiesel ter acesso as alíquotas de PIS/Pasep e Cofins com coeficientes de redução diferenciados para o biodiesel, que varia de acordo com a matéria prima adquirida e região da aquisição, incentivos comerciais e de financiamento. Como contrapartida destes benefícios o produtor assume adquirir um percentual mínimo de matéria prima dos agricultores familiares no ano de produção de biodiesel (Portaria nº 60 de 06 de setembro de 2012)

Empregos: Geração de 1370.000 empregos na cadeia de produção que vá desde a lavoura, processamento, transporte até os postos de combustíveis.

Ambiental: Redução de 57% da emissão de poluentes

Industria: Aumento do número de indústrias de produção de biodiesel, com 93 usinas em 16 estados.

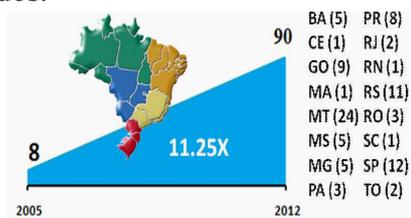


Figura 7. Usinas instaladas e em funcionamento no Brasil, 2012

Investimentos: Em 2011, o Brasil se manteve entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com 2,7 bilhões de litros e US\$ 6,5 bilhões movimentados pelo setor. Atualmente o setor prevê investimentos de R\$ 28 bilhões até 2020.

O consumo de biodiesel no Brasil encerrou 2012 em menos da metade da capacidade de produção do país, a Associação dos Produtores de Biodiesel (Aprobio), estima que em 2013 seja regulamentada a mistura de 7% de biodiesel ao diesel, 10% em 2014 e a expectativa é que a adição do biodiesel ao diesel chegue a 20% até 2020. Estas mudanças dependem do estabelecimento, pelo governo, de um novo marco regulatório no setor. A agilidade nesse marco será decisiva para que o Brasil possa propiciar e atrair ainda mais profusão tecnológica e consolidar sua liderança mundial nos biocombustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PETROBRAS 2007. Processo H-BIO: tecnologia para a produção de óleo diesel renovável, 2006. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>>. Acesso em: 05 Nov. 2007.

ARANDA, D.G. 2006. A diferença entre o H-Bio e o Biodiesel. Disponível em: http://mbdobraasil.com.br/modules.php?name=News&new_topic=2, Acesso em Outubro 2006.

CHANG, C. C.; WAN, W. S. 1947. China's motor fuels from tung oil. In Chemical Abstracts 42: 1037h. Industrial Engineering Chemical, n. 39, p.1543-1548

CLEMENTS, D. et al. 2004. Biodiesel production technology. NREL-National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36244.

FUKUNDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, n. 5, p. 405-416

KUSDIANA, D., SAKA, S. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, Fuel, v. 80, n. 5, p. 693-698.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Brasília. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 20 dezembro 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA 2012. Plano Decenal de Expansão de Energia
SANTOS A.F.X.G. 2007. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel. Dissertação de mestrado, Universidade técnica de Lisboa.

SBRT (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas). Fabricação do biodiesel a partir de sebo. Jun 2006. Disponível em: <http://www.sbirt.ibict.br>. Acesso Dezembro 2007.