

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso (IFMT)

Campus Cuiabá

Produção de Biodiesel

PROF. DR. DANILO LUIZ FLUMIGNAN
dflumig@yahoo.com.br

As fontes de energia renováveis vem ganhando importância principalmente por serem uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis.



- ☹ Reservas Finitas
- ☹ Natureza Não Renovável
- ☹ Alto Teor de Enxofre
- ☹ Alto preço econômico.
- ☹ Ecologicamente incorreto.



Dentre as fontes, os ÓLEOS VEGETAIS e GORDURAS têm merecido grande destaque.

O que é Biodiesel?

- Ésteres de ácidos graxos
- Obtido por transesterificação e esterificação
- Usado como aditivo
- Não pode ser usado diretamente nos motores a diesel
- Balanço de emissão de carbono é nulo
- Pode ser produzidos em baixas escalas
- Biodegradável
- Produz baixos níveis de CO e NO

Propriedades do biodiesel e do óleo diesel

Propriedade	Biodiesel	Diesel
Calor de Combustão (MJ/kg)	40,5	45,2
Ponto de Inflamabilidade (°C)	124	82
Ponto de Névoa (°C)	-2	-14
Ponto de Orvalho (°C)	-10	-21
Viscosidade (cS a 40°C)	6,17	2,98
Número de Cetano	59,7	49,2

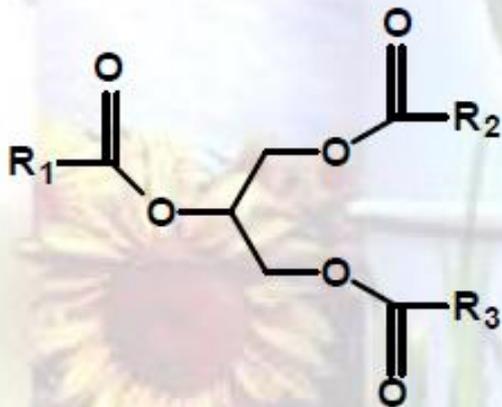
Fonte: análises da Phoenix Chemical Lab e da Universidade de Idaho

Óleos Vegetais e Gorduras

Encontrados nas sementes de diversas plantas;
constituídos principalmente de **triglicerídeos**



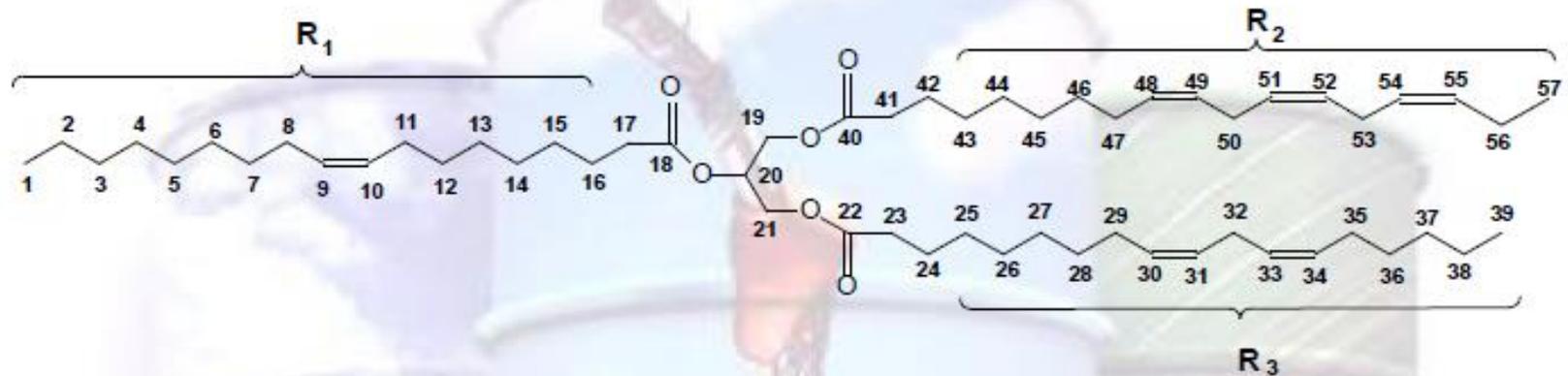
ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos
de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol



R_1 , R_2 e R_3 são ácidos carboxílicos
de cadeia longa (ácidos graxos)

- ☺ Não possui Enxofre
- ☺ Natureza Renovável
- ☺ Elevado Poder Calorífico

Composição dos Óleos Vegetais e Gorduras



Óleos: triglicerídeos líquidos a temperatura ambiente.



Ácidos graxos insaturados

Gorduras: triglicerídeos sólidos a temperatura ambiente.



Ácidos graxos saturados

Óleos Vegetais como Combustível

Seriam os óleos os substitutos ideais do óleo diesel de petróleo?

Os óleos vegetais apresentam algumas desvantagens:

- Alta viscosidade e baixa volatilidade
 - Combustão incompleta;
 - Formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção;
 - Diminuição da eficiência de lubrificação;
 - Obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção;
- ⇒ Formação de acroleína pela decomposição térmica do glicerol.



Biodiesel no Mundo

- Os biocombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento de escala industrial.
- No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foi a Europa.
- União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel.

Biodiesel no Brasil

- O país tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável.
- A ANP estima que a atual produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais.
- O atual nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que necessitará de, aproximadamente, 750 (milhões litros) em sua fase inicial. Ou seja, a capacidade produtiva atual supre somente 17% da demanda.

Potencialidade para produção e consumo brasileiro



- | | | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------------|
| Algodão
Cotton | Babaçu
Cana
Sugar Cane | Dendê
Palm Oil | Macaúba
Mamona
Castor | Soja
Soy |
| Amendoim
Peanut | | Girassol
Sunflower | | |

Matérias-Primas

Produtividade média por hectare

Oleaginosa	Litros por hectare
Babaçu	1.500 a 2.000
dendê/palma	5.500 a 8.000
pinhão manso	3.000 a 3.600
Pequi	2.600 a 3.200
macaúba	3.500 a 4.000
Soja	400 a 650
girassol	800 a 1.000
mamona	400 a 1.000
amendoim	800 a 1.200
Algodão	250 a 500
colza/canola	650 a 1000



Vantagens do biodiesel:

- A queima do biodiesel gera baixos índices de poluição, não colaborando para o aquecimento global.
- Gera emprego e renda no campo, diminuindo o êxodo rural.
- Trata-se de uma fonte de energia renovável, dependendo da plantação de grãos oleoginosos no campo.
- Deixa as economias dos países menos dependentes dos produtores de petróleo.
- Produzido em larga escala e com uso de tecnologias, o custo de produção pode ser mais baixo do que os derivados de petróleo.
- Tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão.
- Ampliação da vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis.

Desvantagens do biodiesel:

- Se o consumo mundial for em larga escala, serão necessárias plantações em grandes áreas agrícolas. Em países que não fiscalizam adequadamente seus recursos florestais, poderemos ter um alto grau de desmatamento de florestas para dar espaço para a plantação de grãos. Ou seja, diminuição das reservas florestais do nosso planeta.
- Com o uso de grãos para a produção do biodiesel, poderemos ter o **aumento no preço dos produtos** derivados deste tipo de matéria-prima ou que utilizam eles em alguma fase de produção. Exemplos: leite de soja, óleos, carne, rações para animais, ovos entre outros.
- A grande produção do subproduto da transesterificação, a grande **quantidade de glicerina** que terá no mercado.



Matérias Primas

- As **matérias-primas** para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos .
- Algumas fontes para extração de **óleo vegetal** que podem ser utilizadas: mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrajeiro.
- Entre as **gorduras animais**, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, são exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.
- Os **óleos de frituras** representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano.

Processo de Produção de Biodiesel

- Os **métodos para a obtenção de biodiesel** podem diferenciar na escolha da matéria-prima e da via de obtenção, as quais podem ser:
 - Transesterificação
 - Catálise Básica ou Catálise Ácida
 - Catálise Homogênea e Heterogênea
 - Esterificação
 - Catálise Ácida
 - Hidroesterificação
 - Fluido Supercrítico
 - Craqueamento ou Pirólise
 - Catálise Enzimática.

QUEM DEFINE A ROTA CATALÍTICA

- Óleos vegetais;
- Gorduras animais;
- Óleos residuais;
- Ácidos graxos;

Diferentes teores de ácidos
graxos livres



ROTA CATALÍTICA



Soja



Sebo de animais



Óleos e gorduras residuais

Óleos Vegetais e Gorduras como Matérias-Primas

Transesterificação de óleos ou gorduras

Esterificação de ácidos graxos



BIODIESEL

Características físico-químicas do biodiesel e do óleo diesel são muito semelhantes

Biodiesel: Processos Obtenção

ESTERIFICAÇÃO

Esterificação: reação que exige álcool e catalisador, produzindo como resultado biodiesel e água. **PRODUZ ÉSTERES**

MATÉRIA-PRIMA: ÁCIDOS GRAXOS

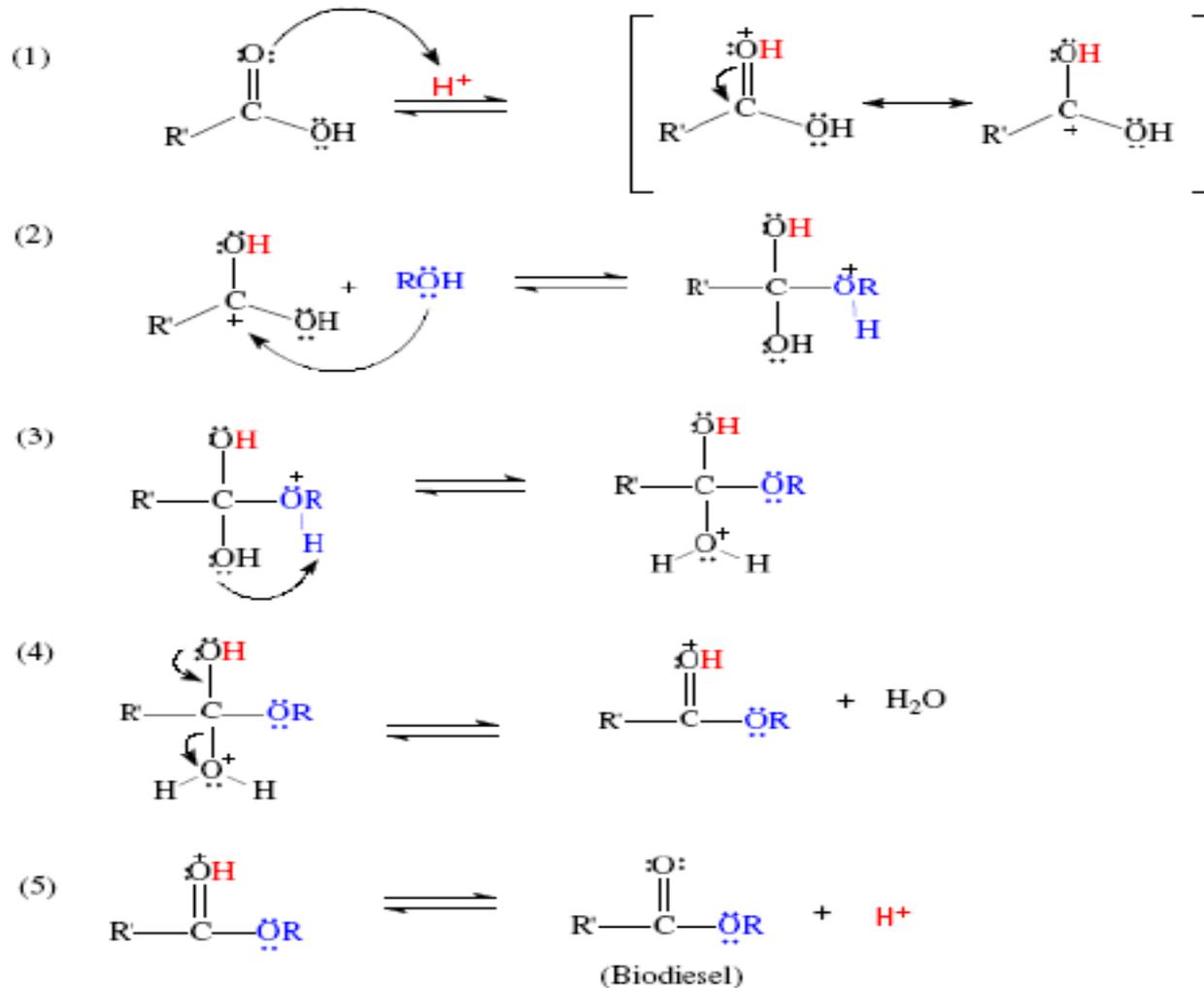
Rotas Catalíticas

Esterificação de ácidos graxos

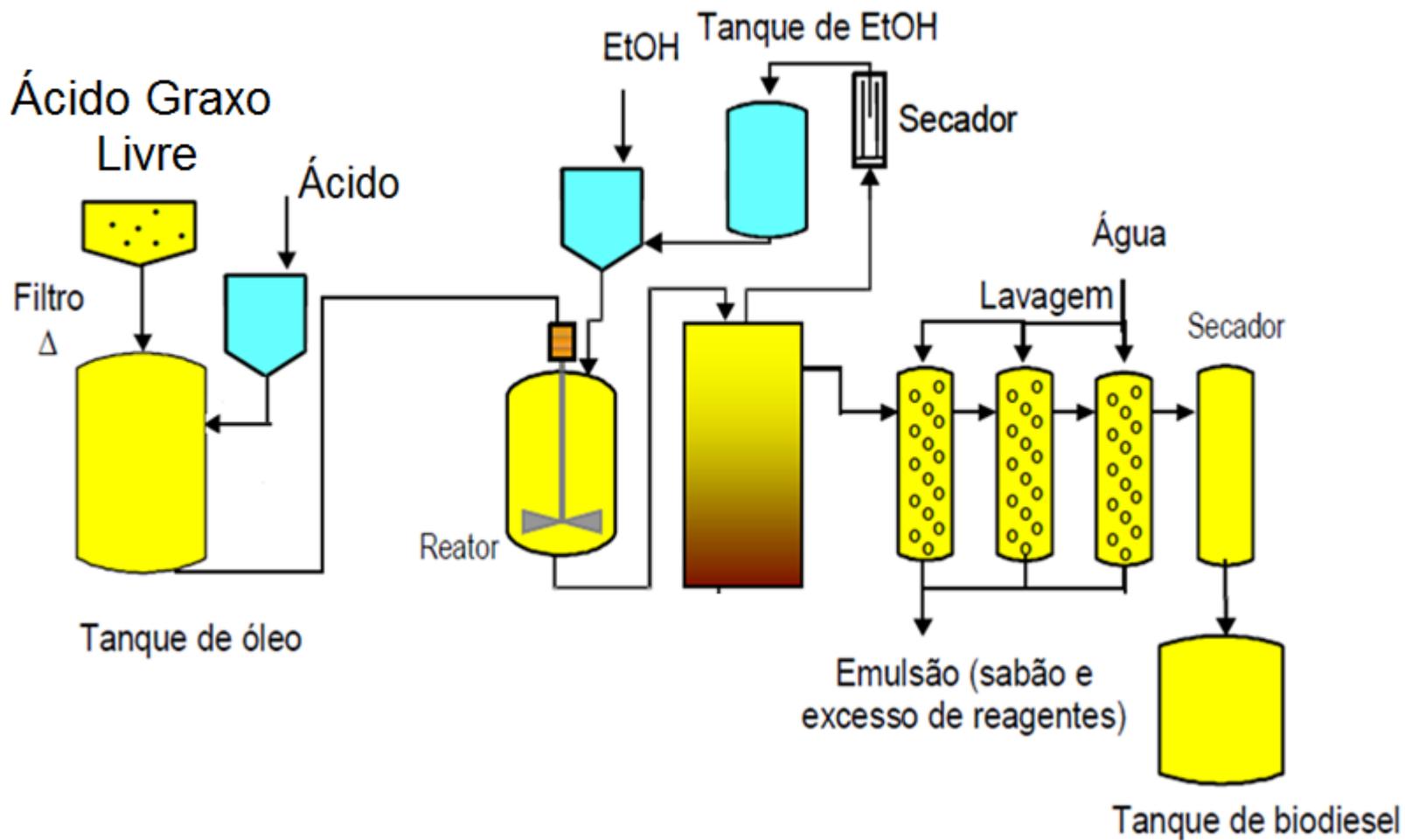


Catálise ácida

Mecanismo de Esterificação – Catálise Ácida



Fluxograma Industrial de Esterificação



Biodiesel: Processos Obtenção

TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação: reação que exige álcool e catalisador, produzindo como resultado biodiesel e glicerina. **PRODUZ ÉSTERES**

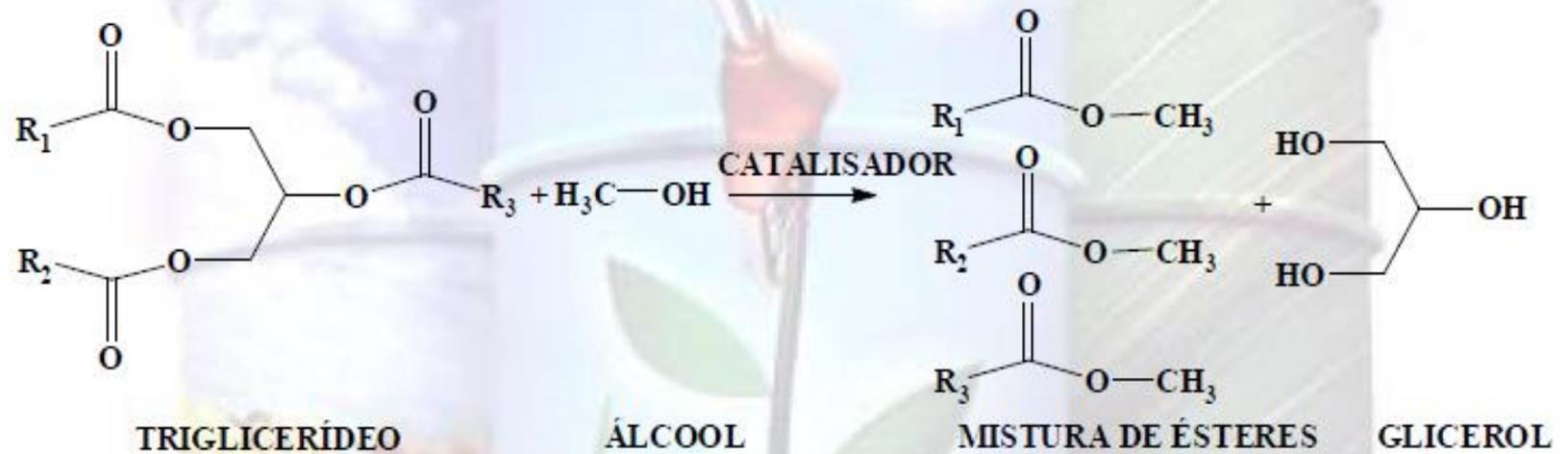
MATÉRIA-PRIMA: TRIGLICERÍDEOS

Processo de Produção de Biodiesel

- O processo para a transformação do óleo vegetal ou da gordura animal em biodiesel chama-se **TRANSESTERIFICAÇÃO**.
- A **transesterificação** é um processo de conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos e glicerina, através da reação com álcoois, podendo ter a presença de um ácido ou de uma base forte ou enzima.
- Especificamente, para o caso da **produção de biodiesel**, os triglicerídeos usados são gorduras animais ou óleos vegetais, os álcoois são etílicos ou metílicos, as bases são hidróxido de sódio ou potássio, o ácido é o sulfúrico e a enzima é a lipase, gerando-se como produto final os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina.

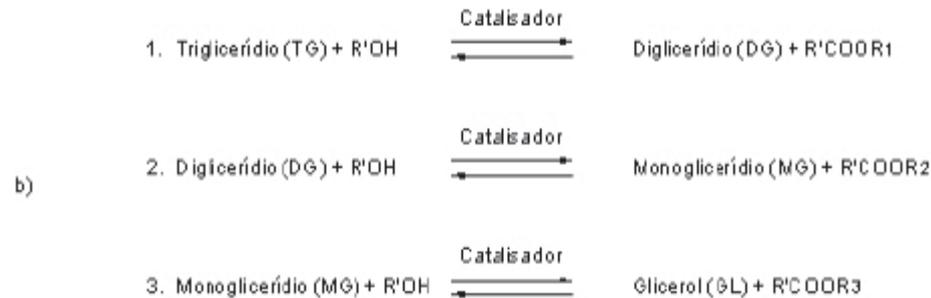
Rotas Catalíticas

Transesterificação de triglicerídeos



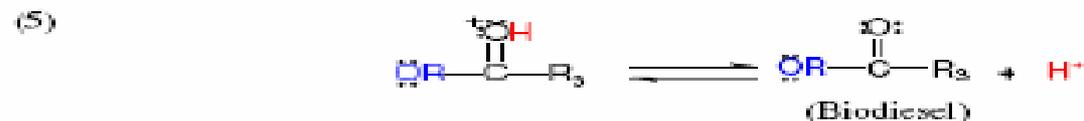
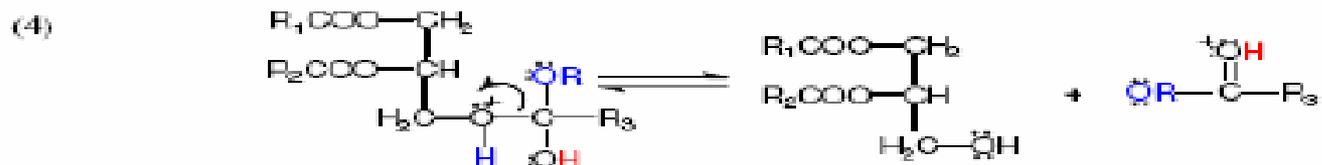
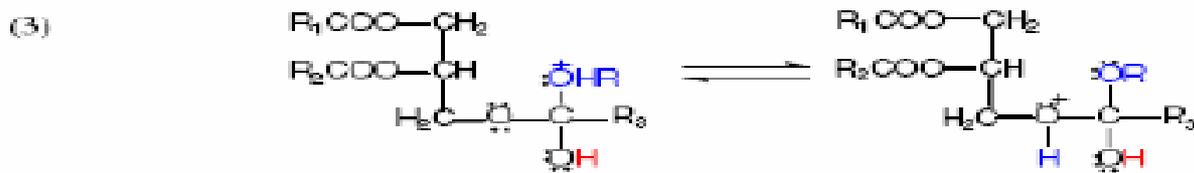
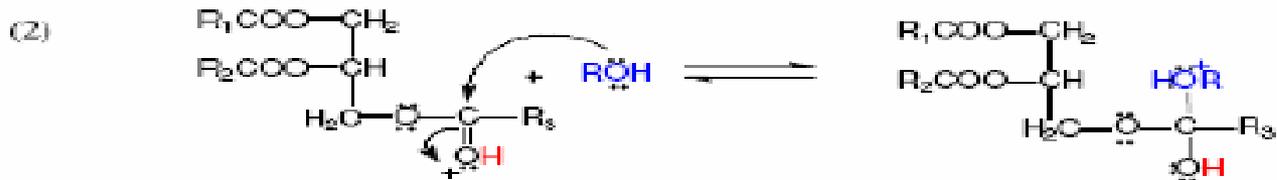
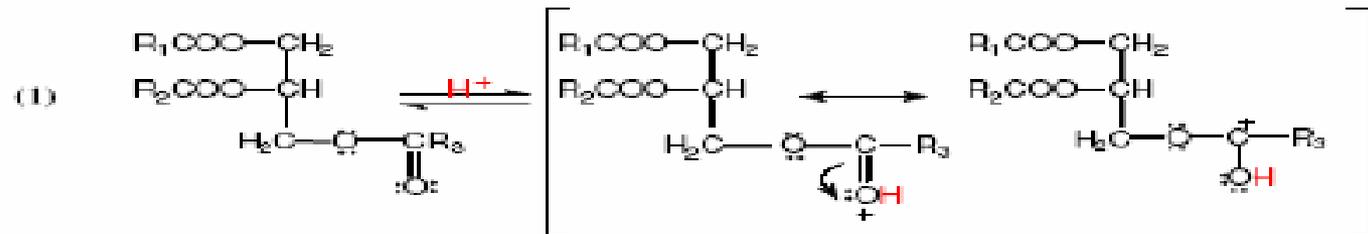
Catálise básica ou ácida

Reação de Transesterificação



Transesterificação de triglicerídeos com álcool; a) Equação Geral; b) Reações consecutivas e reversíveis

Mecanismo de Transesterificação – Catálise Ácida



Catálise Básica e Ácida

- No caso de **transesterificação alcalina**, os glicerídeos e o álcool devem ser anidros, pois a presença de água favorece a reação de saponificação. O sabão consome o catalisador reduzindo a eficiência catalítica e aumentando a viscosidade. As conseqüências são a formação de gel e a dificuldade de separação do glicerol.
- Embora a transesterificação por catálise alcalina possua uma alta conversão, existem algumas **desvantagens**: altos gastos energéticos, a recuperação do glicerol é difícil e demorada e o tratamento da água alcalina residual é requerido.
- A produção do biodiesel através da **catálise ácida** é mais lenta comparada a via alcalina e possui uma conversão de aproximadamente 99%. Na via ácida não há a necessidade da matéria-prima passar pelo processo de secagem.

Catálise Básica x Catálise Ácida

Catálise básica

- Reação é mais rápida;
- Condições reacionais mais brandas;
- Menor custo energético;
- Possibilidade de saponificação;
- Dificulta a utilização de óleos ou gorduras de alta acidez;
- Utilização de álcool anidro.

Catálise ácida

- Matérias-primas mais baratas;
- Óleos vegetais não refinados e usados em fritura;
- Matérias primas do norte e nordeste do Brasil;
- Reações simultâneas de transesterificação e esterificação;
- Elevadas temperaturas;
- Plantas industriais mais sofisticadas.

Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea

Catálise homogênea

O catalisador e o substrato estão na mesma fase.

Exemplos

- **Ácidos:** HCl, H₂SO₄, ácidos sulfônicos
- **Bases:** Hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de Na ou K.

Catálise heterogênea

O catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que permite a fácil separação do catalisador após a reação.

Exemplos

- **Ácidos:** Zircônia-alumina dopada com tungstênio.
- **Bases:** CaO, Ca(OMe)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃

Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea

Homogêneos

- 😊 Catalisadores alcalinos são facilmente manipuláveis;
- 😊 Menos corrosivos que os catalisadores ácidos homogêneos.
- 😞 Número maior de etapas na produção do biodiesel;
- 😞 Maior produção de resíduos provenientes da neutralização do catalisador, da purificação do produto e recuperação da glicerina.

Heterogêneos

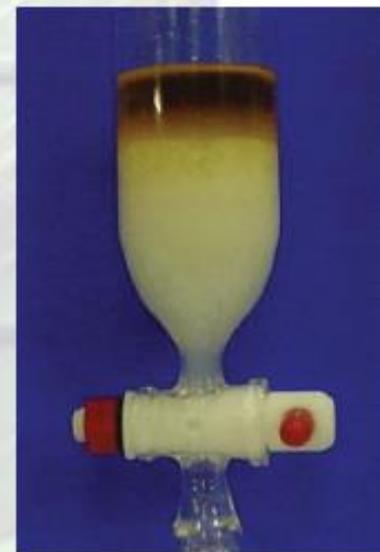
- 😊 Podem ser utilizados na transesterificação de óleos vegetais que possuem altos teores de ácidos graxos livres;
- 😊 Redução significativa do número de etapas de purificação;
- 😊 Possibilita a reutilização do catalisador;
- 😊 Evita a corrosão da planta;
- 😊 Facilita a purificação da glicerina.
- 😞 Requer maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas.
- 😞 Plantas industriais mais sofisticadas.

Catálise Homogênea

Processo convencional

Catalisadores: NaOH, KOH, RONa, ROK

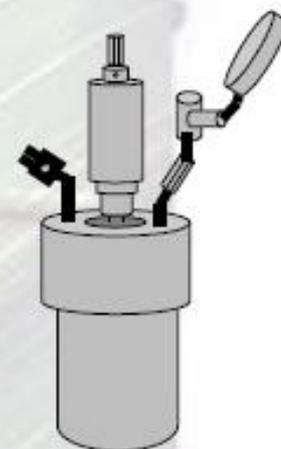
- ❑ Processo simples e de domínio público
- ❑ **Ponto crítico: eficiência da separação de fases**, em especial quando etanol é utilizado. **Purificação dos produtos e co-produtos.**
- ❑ Esforços no desenvolvimento e melhoria dos processos e de equipamentos utilizados na separação de fases e purificação.



Catálise Heterogênea

- Menor número de etapas;
- Facilidade na separação do glicerol;
- Simplicidade na purificação dos produtos;
- Diminuição dos custos de produção;

- Processo contínuo;
- Reutilização do catalisador;



Catalisadores heterogêneos ácidos

Promovem reações simultâneas de transesterificação e esterificação.

Principais Catalisadores Heterogêneos

❑ Zircônia-Alumina dopada com tungstênio (WZA)

❑ Óxido de estanho sulfatado (STO)

❑ Zircônia sulfatada sobre Alumina (SZA)

Reator contínuo de leito fixo
Pressão atmosférica

→ Conversões a 300 °C: WZA > 90 %, STO aprox. 75 % e SZA aprox. 67% para transesterificação de óleo de soja com metanol

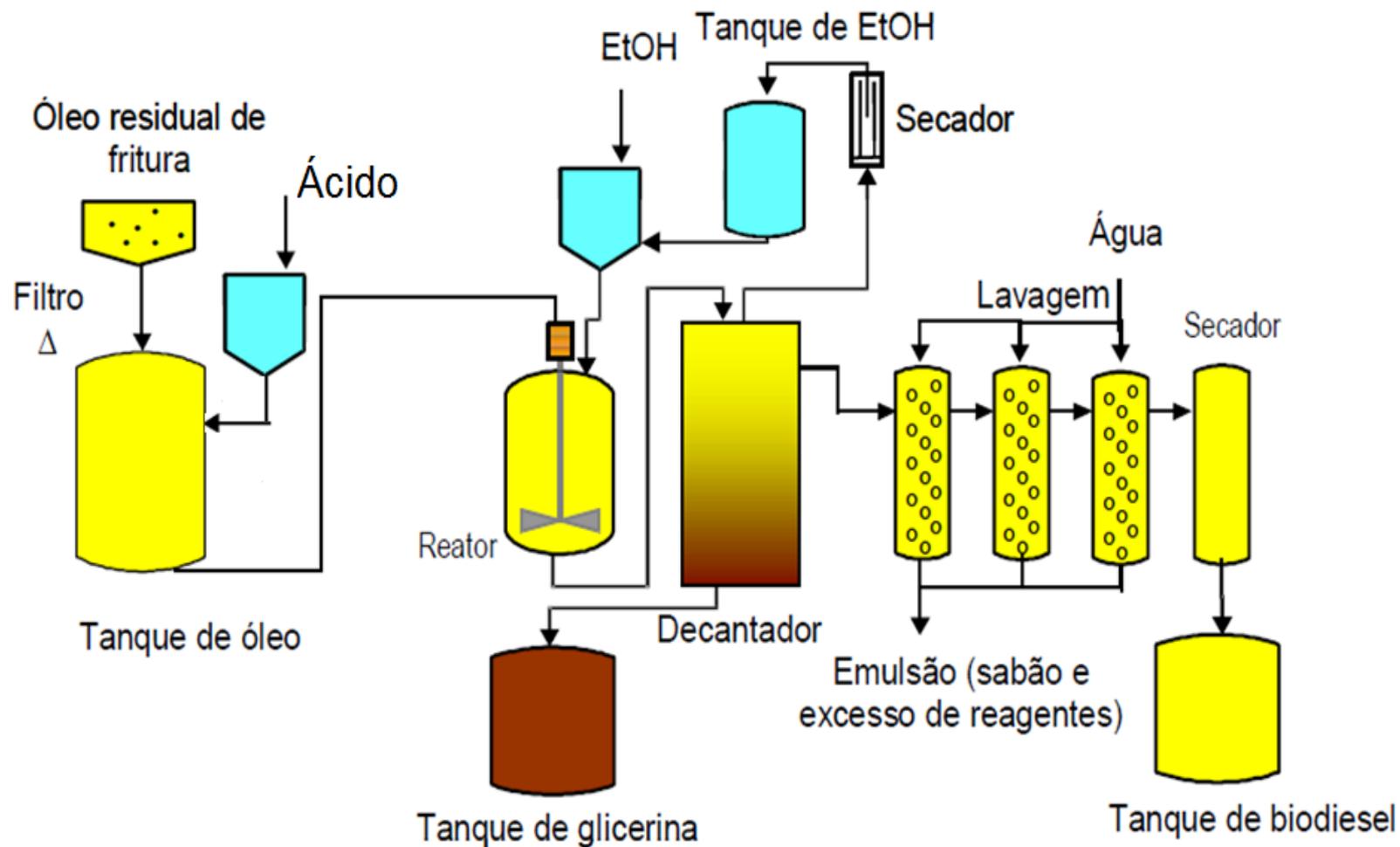
❑ Complexos bimetálicos de cianeto (Fe-Zn)

→ Conversões de 99 % a 145 °C;
Transesterificação e esterificação com metanol;
Podem ser reutilizados;
Ativos na presença de água.

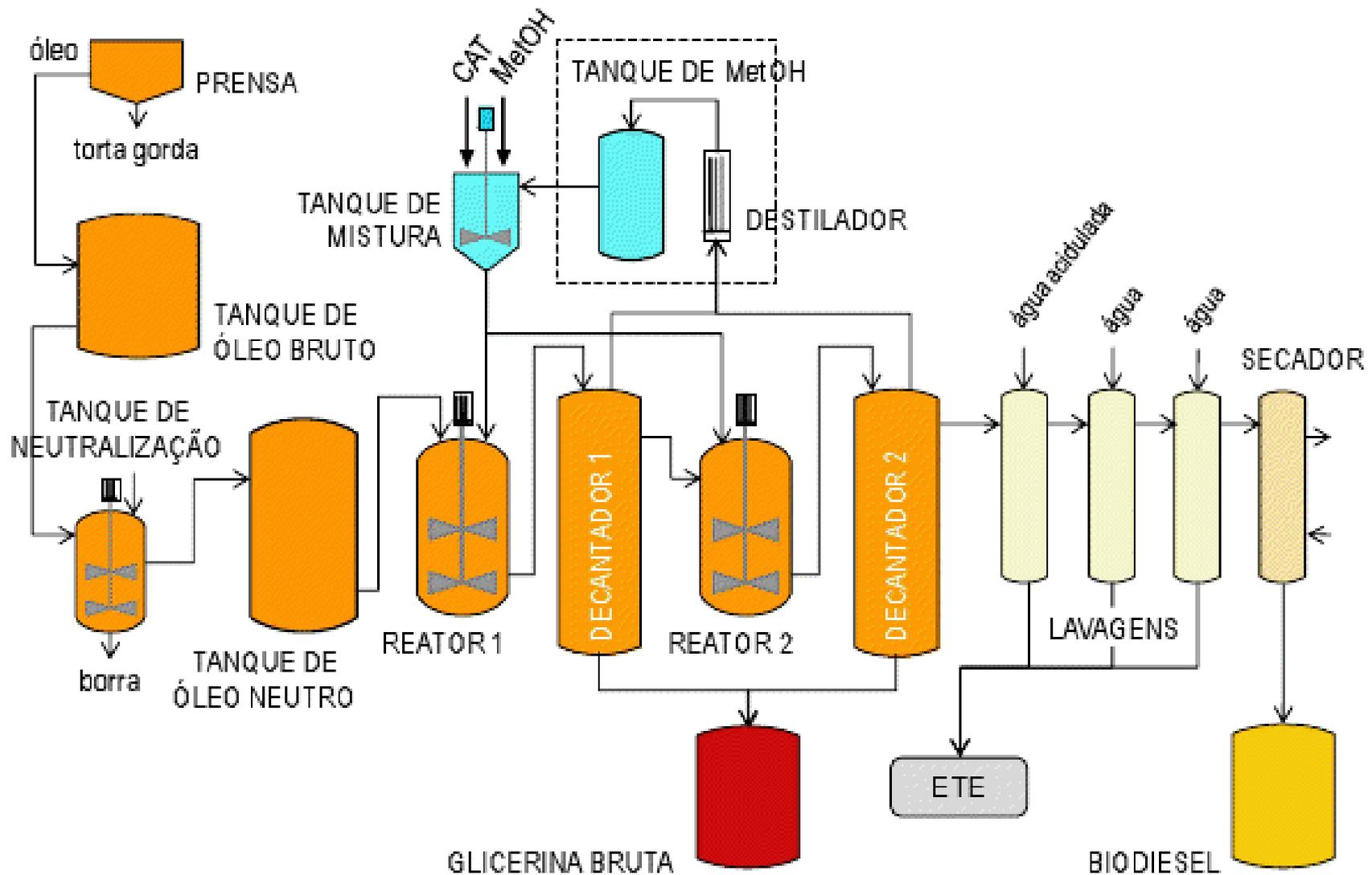
❑ Cloreto de zinco e fluoreto de potássio dopados com fosfato natural

→ Conversões de 41 a 100 %:
Transesterificação do benzoato de metila com diferentes álcoois;
Podem ser reutilizados até 3 vezes;

Fluxograma Industrial de Transesterificação – Catálise Ácida



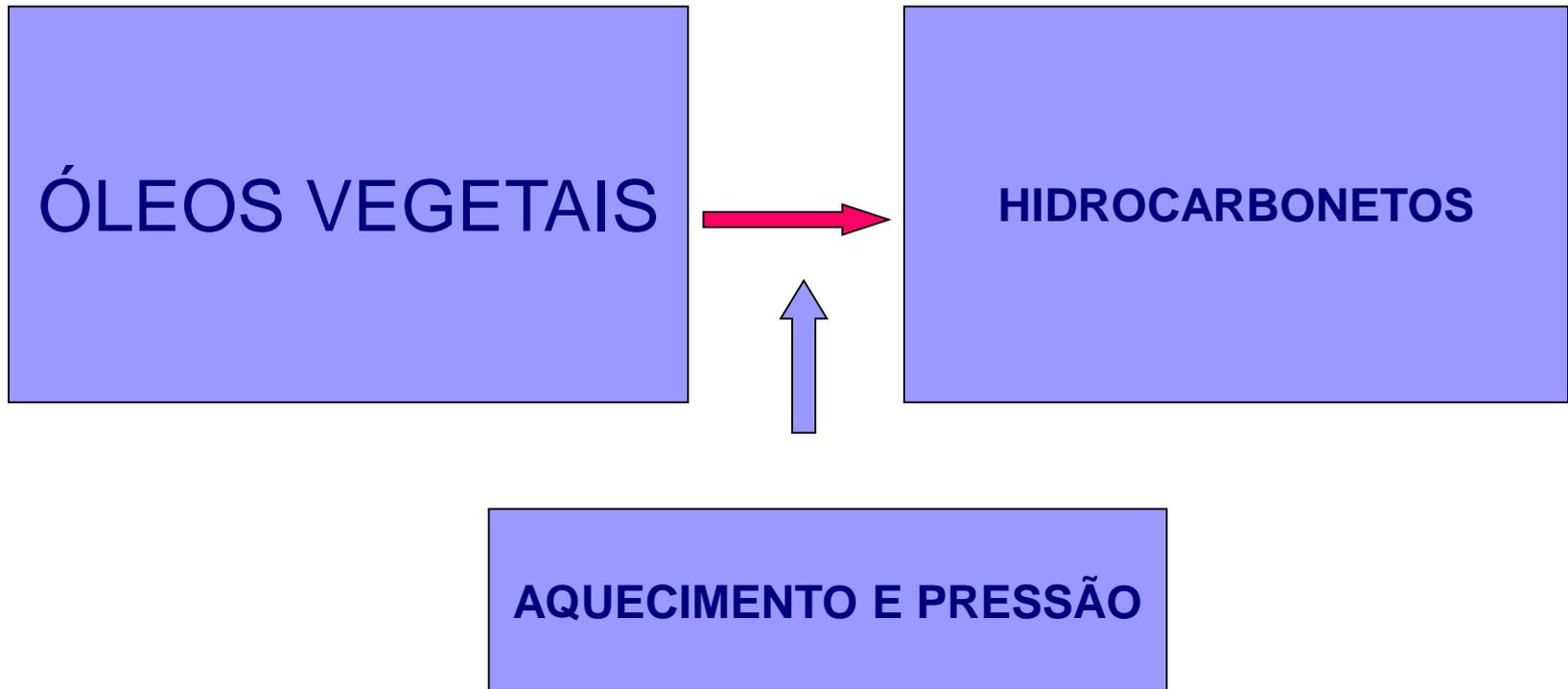
Fluxograma Industrial de Transesterificação – Catálise Básica



Fluxograma Industrial de Transesterificação – Catálise Básica



Craqueamento Térmico

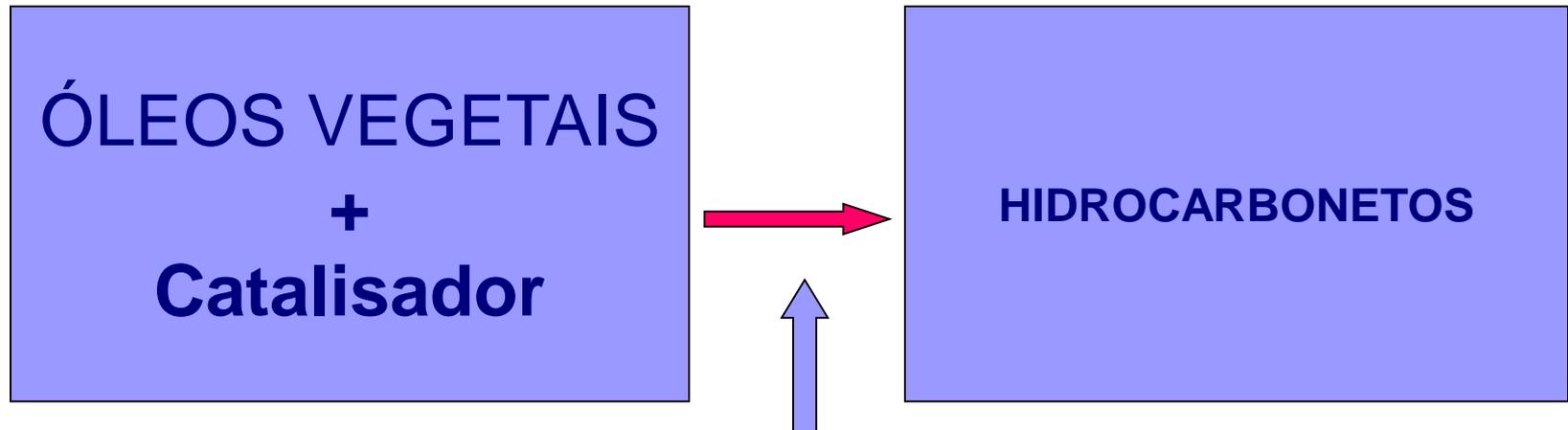


Pressões (entre 2.000 KPa e 6.000 KPa)
Temperaturas (entre 500° e 600°C)

Craqueamento Térmico

- Os primeiros registros de craqueamento térmico foram no início do século XIX.
- O primeiro processo comercial de craqueamento térmico começou a operar em 1915.
- O problema desse processo era a formação de coque.
- O uso do craqueamento térmico predominou até 1943 quando ficou obsoleto.

Craqueamento Catalítico



AQUECIMENTO E PRESSÃO

Pressões (até 102 KPa)
Temperaturas (até 490°C)

Craqueamento Catalítico

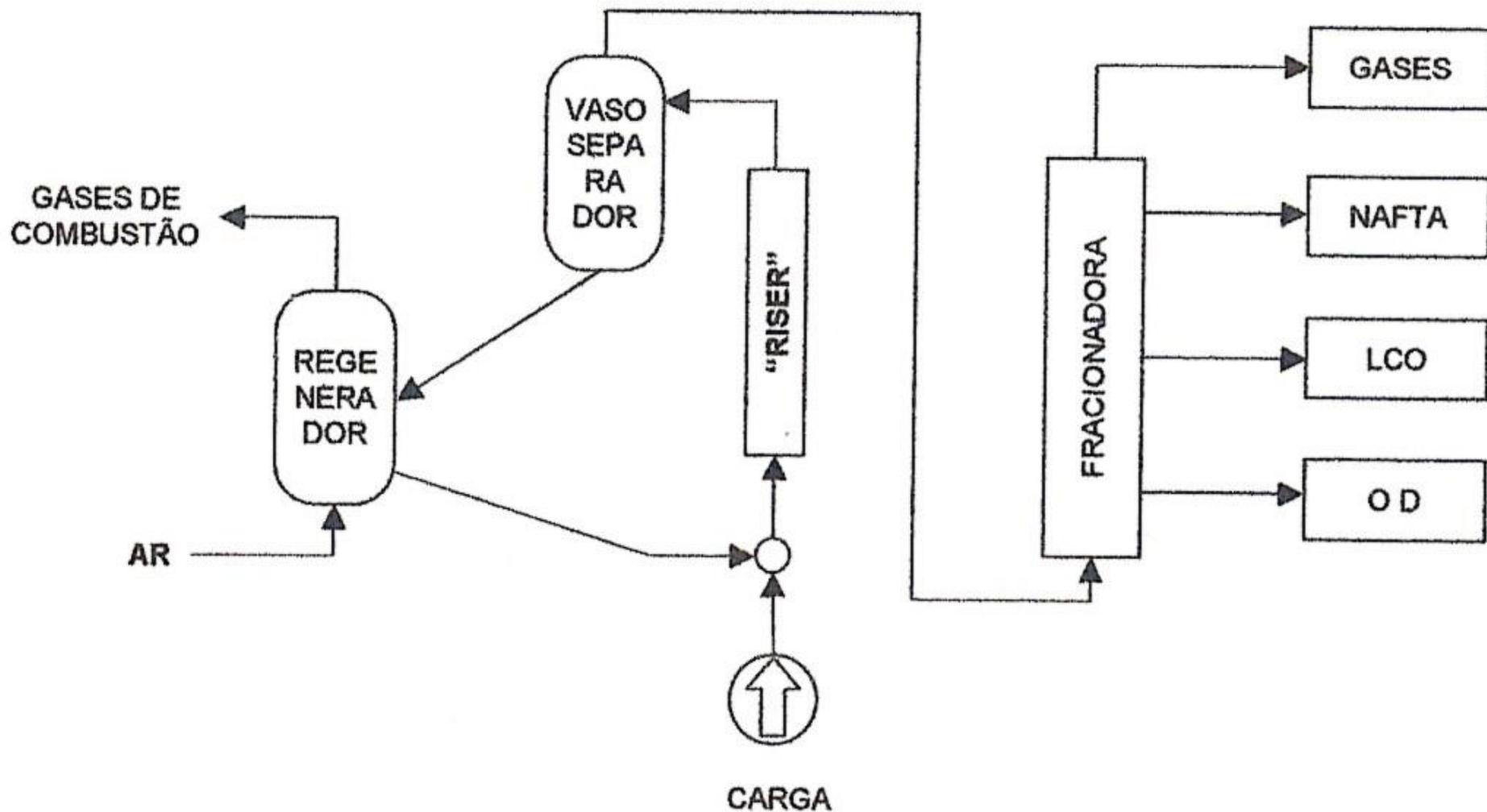
- O craqueamento ocorre através do mecanismo de troca iônica.
- Onde um par de elétrons fica com um dos átomos de carbono, ficando o outro átomo de carbono com a carga positiva.
- As reações de formação de íons carbônio são importantes, pois são através delas que ocorrem as alterações químicas, produzindo os compostos desejados.

Craqueamento Catalítico

O processo de craqueamento consiste em:

- Um riser
- Um reator
- Um regenerador
- A carga da unidade é o gasóleo pesado, o qual entra em contato com minúsculos grãos chamados "catalisador", à uma temperatura de cerca de 500°C . passando por trocadores de calor.
- Entra no "Riser" onde ocorre a reações químicas.
- Ocorre a quebra dos hidrocarbonetos longos, gerando uma mistura de hidrocarbonetos menores, que são a seguir separados em uma coluna de destilação.

Unidade de Craqueamento Catalítico



Craqueamento Catalítico

- As taxas de craqueamento dos hidrocarbonetos dependem do tipo e tamanho da molécula.
- Quanto mais alto o peso molecular (dentro de cada classe) mais fácil é o craqueamento.

Mecanismo do Craqueamento

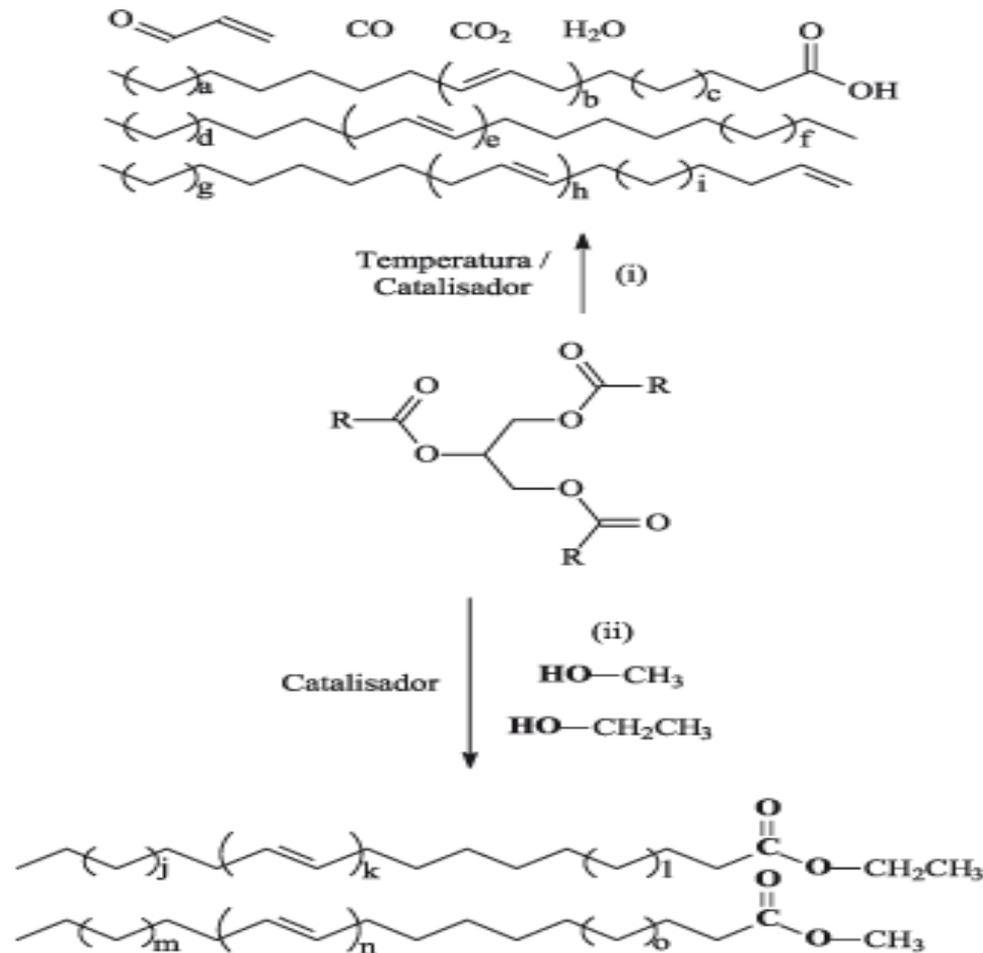


Figura 1. Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação. Note que as equações não estão balanceadas

Co-Produtos do Craqueamento

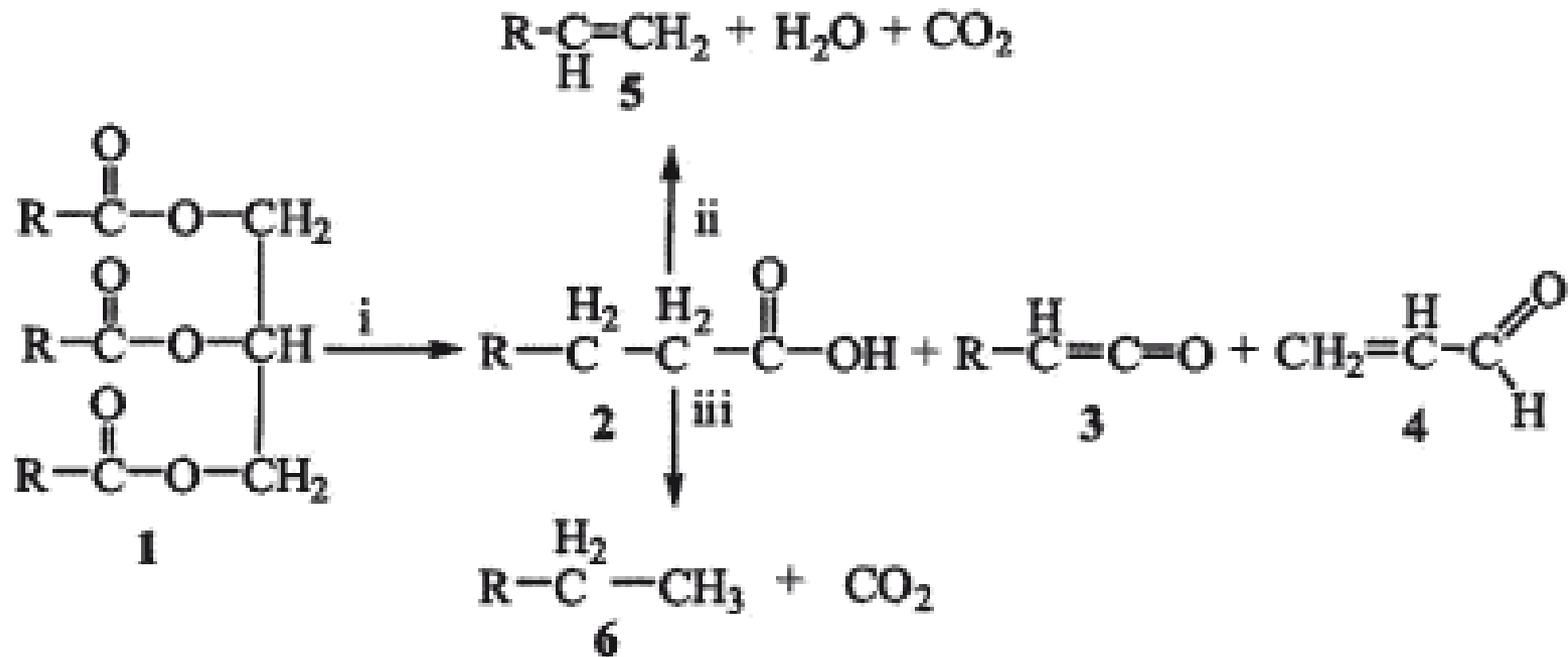


Figura 2. Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso. Adaptada da ref. 14

Vantagens Tecnológicas do Craqueamento

- Não necessita de combustível adicional (etanol ou metanol);
- Não requer adaptações nos motores Diesel;
- Equipamentos mais simples e econômicos;
- Miscível ao diesel fóssil;
- Obtenção de combustíveis similares aos de petróleo fóssil - principalmente fração diesel - menos frações pesadas (asfalto, gasóleo).

CATALISADOR

- Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterada.
- Um catalisador normalmente muda a velocidade de reação, promovendo um caminho molecular diferente (mecanismo) para a reação.
- O catalisador pode diminuir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.



Catalisador

- O catalisador são partículas sólidas finamente divididas, que possuem a função de auxiliar na reação de craqueamento, aumentando sua eficiência sem interferir na reação.

Tipos de Catalisadores

- Catalisadores Naturais
- Catalisadores Sintéticos Amorfos
- Catalisadores Zeolíticos

Catalisadores Naturais

- Constituídos de argilas
- Desvantagens:
 - Presença de ferro gerando grande quantidade de coque e gás combustível.
 - Baixa resistência à desativação hidrotérmica nas condições de temperatura do regenerador.

Catalisadores Sintéticos Amorfos

- Sílica e alumina
- São preparados separadamente, e durante a formulação do catalisador é dosada a quantidade de cada componente.
- Este catalisador predominou no Brasil até 1974

Catalisadores Zeolíticos

- Constituídos de Zeolitas.
- O nome zeolita é de origem grega e significa pedra fervente.
- O catalisador zeolítico não é preparado apenas com zeolita, devido a:
 - Custo do produto muito caro;
 - Baixa estabilidade térmica e
 - Atividade muito alta.

Catalisadores Zeolíticos

O uso do catalisador zeolítico trouxe para a refinaria maiores lucros devido as vantagens:

- Aumento de carga para a unidade
- Possibilitou o craqueamento de carga mais pesada.
- Reduziu os custos de construção e manutenção.

Perdas do Catalisador

- Uma grande quantidade de catalisador é arrastada pelos gases.
- Uma parte é recuperada nos vasos em função da sua baixa velocidade aliada ao peso das partículas.
- Outra parte é recuperada nos ciclones, que servem para separar as partículas do catalisador dos produtos.
- Normalmente, a perda de catalisador é em torno de 1% ao dia.

Regeneração do Catalisador

- As partículas do catalisador são reativadas pela queima do coque depositado sobre sua superfície.
- Através da queima do coque a atividade do catalisador é restabelecida.

Pode ser:

- Combustão parcial (usado em catalisadores amorfos)
- Combustão total (usado em catalisadores zeolíticos)

Biodiesel: Processos Obtenção

CATÁLISE ENZIMÁTICA

Catálise Enzimática: sintetiza especificamente ésteres alquílicos através da transesterificação de glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos com uso de condições brandas no processo e rendimentos de no mínimo 90%, tornando-se uma alternativa comercialmente muito mais rentável. PRODUZ ÉSTERES

MATÉRIA-PRIMA:

TRIGLICERÍDEOS ou ÁCIDOS GRAXOS

Catálise Enzimática

- As enzimas são proteínas com a função específica de acelerar reações químicas que ocorrem sob condições termodinâmicas não-favoráveis. Elas aceleram consideravelmente a velocidade das reações químicas em sistemas biológicos quando comparadas com as reações correspondentes não-catalisadas. Quimicamente são polímeros formados por aminoácidos e que possuem as vantagens de operarem em condições suaves (temperatura e pressão).
- As lipases são as enzimas que catalisam a hidrólise de acilgliceróis em ácidos graxos, diacil gliceróis, monoacilgliceróis e glicerol. As lipases são comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas.

Catálise Enzimática

- A utilização de uma enzima imobilizada tem como vantagens a inexistência de rejeito aquoso alcalino, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade, bons rendimentos, reutilização em outras reações, além de melhorar a estabilidade e atividade da enzima, essas vantagens motivam a realização de pesquisas que visem diminuir a principal desvantagem da metodologia: alto custo das enzimas puras.
- A transesterificação enzimática foi comparada com a mais utilizada comercialmente (transesterificação catalisada por alcalina) e se sobressaiu nos seguintes aspectos: temperatura de reação, água na matéria-prima, ácidos graxos livres no óleo não refinado, recuperação do glicerol, rendimento e purificação de metil ésteres.

Quadro Comparativo

<i>Processos</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
<i>Químicos</i>	<ul style="list-style-type: none">● <i>Simplicidade</i>● <i>Alto rendimento</i>● <i>Curto tempo de reação</i>	<ul style="list-style-type: none">● <i>Dificuldade de separação do catalisador</i>● <i>Impossibilidade da reutilização do catalisador</i>● <i>Obtenção de produtos com menor grau de pureza</i>● <i>Necessidade de tratamento de água após a transesterificação</i>
<i>Enzimático</i>	<ul style="list-style-type: none">● <i>Facilidade da separação do catalisador</i>● <i>Obtenção de produtos com maior grau de pureza</i>● <i>Menor temperatura de reações</i>● <i>Fácil recuperação do glicerol</i>● <i>Bons rendimentos e alta seletividade</i>	<ul style="list-style-type: none">● <i>Longo tempo de reação</i>● <i>Custo das enzimas</i>