

Estudo da viabilidade da produção de biocombustíveis leves a partir do biodiesel: análise experimental e numérica

T. G. Porto & A.A. Chivanga Barros

*Departamento de Engenharia Química – Universidade Regional de Blumenau – FURB -
CEP: 89010-971 Blumenau – SC – Brasil – chivanga@furb.br*

A reciclagem de resíduos de óleos de frituras vem sendo investigada no Brasil o que tem resultado na proposição de metodologias para a conversão destes, em ésteres de ácidos graxos, um biocombustível conhecido como biodiesel. A conversão de resíduos gordurosos em biodiesel é realizada mediante reação química de esterificação/transesterificação com o álcool, para se obter ésteres de ácidos graxos. O biodiesel é uma fonte de energia renovável com forte impacto sobre o meio ambiente e potencial substituto do diesel fóssil. O resíduo gorduroso utilizado para a produção de biodiesel pode concentrar altos teores de ácidos graxos livres o que demanda sua conversão em duas etapas, sendo a primeira etapa aquela que visa converter os ácidos graxos em ésteres, por esterificação, e a segunda etapa envolve a transesterificação de triglicerídeos para produzir, também, ésteres de ácidos graxos. Entretanto, a conversão descrita na primeira etapa pode concentrar ésteres com estrutura molecular reduzida, portanto, mais leves se comparados com os ésteres obtidos na segunda etapa. Para diferenciar os ésteres obtidos nas duas etapas, foi desenvolvida uma metodologia de caracterização física baseada na destilação simples mediante cortes por faixa de temperaturas e a consequente descrição das curvas de destilação, o que resultou na separação do biodiesel leve e do pesado. As curvas de destilação obtidas foram comparadas entre si e observado o comportamento das temperaturas de ebulição.

Palavras-Chave: Biodiesel, Destilação, Transesterificação, Combustíveis leves.

1. Introdução

As crises do petróleo das décadas de 70 e 80 e os conflitos no Oriente Médio proporcionaram a elevação no preço do barril de petróleo, além da instabilidade no abastecimento. Aliadas as crises, cientistas observaram probabilidades de alterações climáticas decorrentes das emissões gasosas dos gases de efeito estufa e seus impactos ambientais^[1]. A crescente preocupação com o meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, além do aumento do preço do petróleo, proporcionaram estudos e uso de óleos vegetais como matéria prima para a produção de combustíveis alternativos. As primeiras dificuldades relacionaram-se à alta viscosidade e ao baixo poder de ignição destes óleos quando utilizados in natura. Por isto, foram implementados processos de conversão por esterificação, transesterificação e craqueamento térmico com objetivo de diminuir a viscosidade e aumentar o poder de ignição, além de incrementar o poder

calorífico superior destes óleos. Entretanto, a conversão por esterificação/transesterificação consolidou-se em todo mundo razão pela qual os biocombustíveis têm sido misturados ao diesel fóssil. É eminente prever que o incremento de biodiesel nesta mistura deve diminuir os impactos negativos decorrentes das altas emissões de gases do efeito estufa que impactam fortemente sobre o meio ambiente^[2].

Desta forma, tem-se viabilizado a produção de biodiesel tendo como matéria-prima as gorduras vegetais ou animais. Na Universidade Regional de Blumenau, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos do Departamento de Engenharia Química tem implementado metodologias que buscam aprimorar os processos de obtenção deste biocombustível, mediante otimização da relação entre reagentes, de forma a reduzir a geração de efluentes. A reação química consiste na esterificação/transesterificação da gordura com álcool para formar ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel. O uso de resíduos

gordurosos é promissor, uma vez que os maiores produtores mundiais de soja perspectivam a produção de outras sementes oleaginosas, como amendoim, girassol, babaçu, milho, canola (colza), mamona e algodão. Por outro lado, as taxas de geração de resíduos gordurosos crescem, acentuadamente, em função do crescimento populacional e do aumento do poder aquisitivo da população mundial^[3].

Quando comparado ao diesel mineral, a combustão do biodiesel apresenta menor emissão de dióxido de carbono, contribuindo, assim, para a diminuição dos problemas do aquecimento global^[4]. O biodiesel é um biocombustível de fontes renováveis, com grande viabilidade técnica e econômica e baixo impacto ambiental, se comparado com os combustíveis fósseis. Por outro lado, o biodiesel não contém, entre as suas moléculas, o enxofre, responsável pelas emissões de SO_x, principal fonte de chuvas ácidas^[5].

2. Material e Métodos

Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se diversos equipamentos, com destaque para o reator multipropósito de 2 litros, reator multipropósito de 20 litros, vidrarias diversas, coluna de destilação de vidro, entre outros. Os materiais utilizados consistiram essencialmente na gordura residual de óleo de fritura, álcool metílico (reagente) e hidróxido de potássio (catalisador).

Procedimentos metodológicos

Os procedimentos experimentais descritos abaixo foram implementados e possibilitaram a obtenção dos resultados qualitativos e quantitativos deste trabalho. Ressalta-se que neste trabalho não foram exploradas as metodologias de produção de biodiesel por esterificação/transesterificação, mas sim exploradas metodologia de corte que visaram, a partir de biodiesel já produzido, proceder aos cortes por faixa de temperatura, de forma a se obter o biodiesel com concentração de ésteres metílicos com cadeia carbônica curta, caracterizado como biodiesel leve. O biodiesel obtido apresentou, em média, baixa densidade, alta pressão de vapor e baixas temperaturas de ebulição.

Caracterização do biodiesel

Antes da realização dos ensaios experimentais foram avaliadas as características físicas do biodiesel oriundo da transesterificação de óleo de

fritura, principalmente quanto ao índice de acidez e as faixas de ebulição deste biocombustível, tendo resultado no estabelecimento, por similaridade das temperaturas de ebulição, dos principais constituintes desta mistura.

Determinação das faixas das temperaturas de ebulição

As faixas das temperaturas de ebulição foram determinadas utilizando-se procedimentos de destilação simples, sustentados pela montagem de um aparato apropriado constituído por um balão de destilação com três bocais, um condensador, manta de aquecimento, termômetro e outros dispositivos descritos na Figura 1.

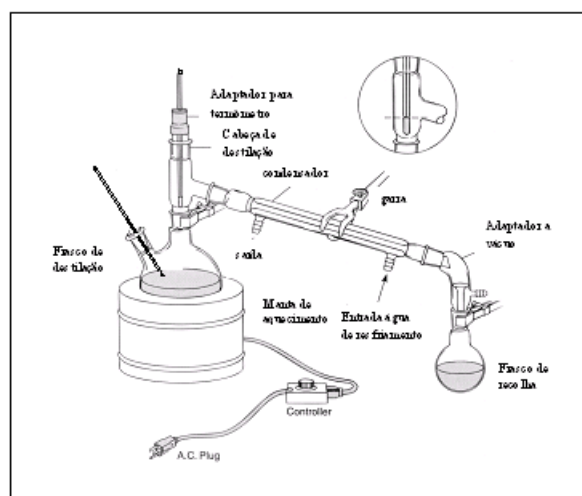


Figura 1: Aparato utilizado para a determinação das faixas das temperaturas de ebulição.

O procedimento experimental consistiu na inserção de 100 ml do biodiesel no balão e aquecimento progressivo, com o registro das temperaturas no líquido presente no balão e do vapor que escoa na parte superior do balão. Este procedimento possibilitou conhecer a faixa das temperaturas de ebulição dos ésteres constituintes do biodiesel avaliado.

Procedimento de cortes

Conhecida a faixa das temperaturas de ebulição dos ésteres constituintes do biodiesel, utilizou-se o mesmo aparato experimental, descrito na Figura 1, e procedeu-se a destilação do biocombustível por faixas de temperatura. A primeira faixa explorada abrangeu a destilação a partir da temperatura inicial de ebulição até 200°C, caracterizando os produtos oriundos deste ensaio como biodiesel leve e para temperaturas maiores que 200°C obteve-se biodiesel pesado ou convencional, caracterizado pelas altas temperaturas de ebulição.

Descrição das curvas de destilação

Curvas de destilação consistem em destilar um volume predeterminado do biodiesel leve ou pesado numa pressão predeterminada, com o acompanhamento progressivo da temperatura e do volume do destilado. Os resultados são apresentados através de uma curva volume versus temperatura. Para os ensaios que objetivaram descrever as curvas de destilação do biodiesel leve e pesado, foi utilizado um aparato similar aquele descrito na Figura 1 e inserido no balão de destilação 100 ml do biodiesel. Procedeu-se, progressivamente, ao aquecimento e observado a evolução da temperatura do vapor do topo e do volume acumulado. Este procedimento possibilitou determinar a relação entre as frações do destilado e as respectivas temperaturas da fase vapor.

Fracionamento de ésteres nas faixas térmicas exploradas

Conhecidas as faixas das temperaturas de ebulição do biodiesel, fez-se a busca literária com o objetivo de identificar os principais ésteres, na faixa térmica estudada, e procedeu-se ao estudo numérico de fracionamento, utilizando-se ferramentas computacionais. Para esta avaliação, foram previamente selecionados os componentes, o modelo termodinâmico, o número de pratos, tipo de pratos, tipo do condensador e do reboiler. Em seguida, foram inseridas todas as condições de operação necessárias para o fracionamento da coluna tais como a vazão, frações dos componentes na alimentação, temperatura de alimentação, pressão de operação, carga térmica no reboiler, entre outros parâmetros de grande relevância na análise do processo. Com as descrições concluídas, procedeu-se a simulação para avaliar o comportamento desta operação, principalmente quanto à capacidade de proceder aos cortes por destilação fracionada.

3. Resultados e Discussão

Os procedimentos descritos na metodologia foram implementados e os resultados obtidos são avaliados nesta seção. Destaca-se que, mesmo não tendo sido realizados ensaios de transesterificação, foram descritos neste item os resultados do fechamento dos balanços de massa desta reação química de forma a se estabelecer relação entre as correntes associadas.

Produção e lavagem de Biodiesel

A Figura 2 descreve, de forma sintética, as correntes associadas à produção de biodiesel em um reator de transesterificação com catálise homogênea. Os produtos da reação foram utilizados nos estudos científicos descritos ao longo deste trabalho tendo a relação entre as correntes resultado no fechamento dos balanços de massa.

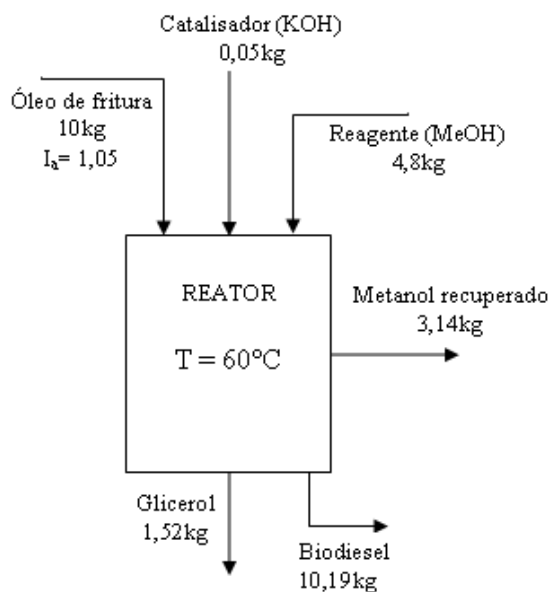


Figura 2: Fluxograma da reação de transesterificação.

A Figura 2 mostra que 10 kg do óleo de fritura são utilizados para produzir 10,19 kg do biodiesel bruto, uma conversão maior que 100%, tendo como reagente 4,8 kg do metanol, utilizado em excesso em função da alta reversibilidade da reação. Da massa do reagente utilizado, é recuperado 3,14 kg, correspondente a 65,5% da massa inicial. Desta reação, obtém-se, como subproduto, 1,52 kg de glicerol, correspondente a 14,9% da massa do biodiesel. O catalisador heterogêneo utilizado neste processo não foi recuperado e concentra-se essencialmente no glicerol. Por outro lado, o álcool metílico não recuperado manteve-se no glicerol, dada a afinidade química existente entre estas duas substâncias.

O biodiesel produzido foi purificado por extração líquido-líquido, utilizando-se água ácida, como solvente, na proporção de 20% em relação a massa do biodiesel produzido e acidificada com 1,5% de ácido clorídrico com relação a massa da água.

Com as massas definidas preparou-se a solução ácida utilizada para purificação do biodiesel por extração líquido-líquido, a 40°C, e realizada a purificação em duas etapas. Concluída a extração, obteve-se uma massa do biodiesel 10,13 kg. O biodiesel obtido foi caracterizado e observado a sua similaridade com os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo.

Determinação da faixa de temperatura de ebulição para cortes

Os ensaios experimentais de destilação possibilitaram determinar a faixa de temperatura de ebulição dos ésteres presentes no biodiesel, situada entre 110 e 370°C. Com a determinação das faixas, procedeu-se aos cortes por faixa de temperatura que resultou na produção do biodiesel leve e pesado. O biodiesel leve mostrou-se totalmente transparente, com menor viscosidade e massa específica reduzida. Comparativamente, o biodiesel pesado apresentou propriedades físicas inversas às do biodiesel leve.

Descrição das curvas de destilação

O procedimento utilizado para a descrição da curva de destilação é baseado na norma ABNT 9619 que referencia as especificações de operação e o aparato experimental. O aparato experimental consiste em um balão de vidro de 125 mL, esferas de vidro, cabeça de destilação com um PT-100 que afere a temperatura da fase vapor, banho termostático responsável pelo resfriamento da água, manta de aquecimento e proveta graduada para a coleta do condensado.

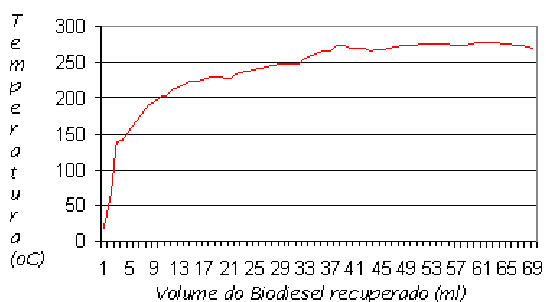


Figura 3 Evolução da temperatura com o volume coletado.

A análise da Figura 3 mostra a evolução da temperatura com o volume coletado, tendo-se observado forte crescimento da temperatura na etapa inicial da destilação, e com estabilização na parte final do processo. Este comportamento mostra que os ésteres de ácidos graxos presentes

na mistura têm similaridade nas suas características físicas e químicas para temperaturas acima de 250°C, principalmente no que tange as suas temperaturas de ebulição.

Desta forma, procedeu-se ao fechamento dos balanços de massa envolvidos na descrição da curva de destilação que resultou de determinação das perdas no processo, massa do biodiesel destilado e residual, conforme descrito na Figura 4.

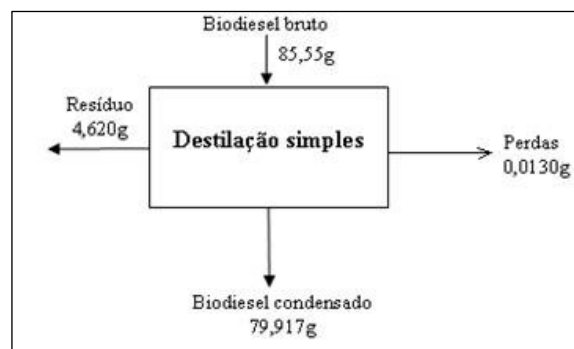


Figura 4: Fechamento dos balanços de massa oriundos da curva de destilação.

Fracionamento de ésteres de ácidos graxos

Com o intuito de avaliar o comportamento do processo de separação de ésteres na faixa de temperatura descrita ao longo deste trabalho, fez-se buscas bibliográficas para se identificar os principais componentes constituintes desta mistura, para posterior avaliação por simulação, com o objetivo de se identificar o comportamento das frações e das vazões mássicas de cada componente e dos perfis de temperatura. Foram, assim, identificados como principais ésteres: palmitato de metila; estearato de metila, oleato de metila e lineoleato de metila, entre outros com proporções menores. Segundo a literatura, os 4 ésteres descritos acima são responsáveis por 92,9% da constituição química do biodiesel. A literatura cita também, entre outros ésteres constituintes do biodiesel, o meristato, pentadecanoato, heptadecanoato, icosanoato, icosenoato, nanodecadienoato e nanodecenoato. Por isto, na avaliação do processo por destilação, foram considerados somente os quatro ésteres descritos inicialmente com as temperaturas de ebulição de palmitato de metila de 270°C, estearato de metila 298°C, oleato de metila (296°C) e lineoleato de metila (294°C). A literatura aponta também que o biodiesel incorpora outros ésteres mais leves cujos podem ser destilado a temperaturas menores que a temperatura de palmitato de metila, correspondente ao biodiesel leve descrito ao longo deste trabalho, tais como

acetato de metila, acrilato de metila, benzoato de metila e caproato de metila, entre outros.

Desta forma, explorou-se neste trabalho o fracionamento dos ésteres descritos de forma a se identificar a possibilidade de separação de ésteres leves dos ésteres pesados como estratégia para a obtenção do biodiesel leve. Para isto, estruturou-se no simulador comercial, um projeto de uma coluna de destilação, com 20 pratos, com a alimentação localizada na parte intermediária da coluna e feitos ensaios de separação. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de concentrar os ésteres leves no topo da coluna, constituindo-se num biocombustível diferenciado e a concentração de ésteres pesados no fundo da coluna. O procedimento descrito acima pode ser melhor explorado com a avaliação minuciosa dos parâmetros do processo o que deve resultar em produtos de maior valor agregado e com maior poder calorífico e grande compatibilidade para substituir combustíveis fósseis mais leves que o diesel.

4. Conclusão

Com os resultados obtidos neste projeto é possível concluir que o trabalho tem grande relevância científica e pode ser estendido para o estudo dos processos de produção do biodiesel a partir dos resíduos gordurosos, considerando que:

- a) A análise do fracionamento do biodiesel demanda-se a identificação do comportamento dos parâmetros do processo para avaliá-los à luz das propriedades físicas dos produtos do destilado e o biodiesel bruto;
- b) A identificação do comportamento térmico do biodiesel possibilita estabelecer relação com a curva de destilação e proceder aos cortes por faixa de temperatura. A curva de destilação possibilita definir as faixas de corte e a produção de biocombustíveis mais leves, com forte potencial para substituir os combustíveis fósseis mais leves que o diesel;
- c) A descrição da curva possibilita avaliar as faixas térmicas de operação e demandas para os cortes, utilizando a destilação fracionada. O uso da destilação fracionada possibilita a implementação de modelos termodinâmicos no estudo e caracterização do biodiesel.

5. Agradecimentos:

Os autores agradecem a PIPE-FURB e ao Departamento de Engenharia Química pelo apoio despedido para a execução deste trabalho.

6. Referências

1. BARROS, A. A. C.; Castilho, A. P.; Oechsler, G.; Junior, R. S.; Porto, T. G.; Wiggers, V. R.; Meier, H. F. (2008). Avaliação das características físicas do biodiesel de óleo de fritura e da gordura de aves por descrição das curvas de destilação. XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQ Sul)
2. COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2005). Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transporte
3. VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SEKCHELI, R. Journal Brazilian Chemist Society. 9 (1): 199, 1998.
4. BARROS, A. A. C.; Meier, H. F. (2008). Implementação da Modelagem de Estágios de Não-Equilíbrio na Purificação de Biodiesel. IV Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada
5. AGROANALYSIS. As alternativas do Biodiesel. Rio de Janeiro/RJ: FGV, v. 25, n. 8, agosto, 2005