

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA

Resumo

A exploração de novas fontes de energia, tais como o biodiesel, é de grande importância atualmente. Há mais de 100 anos, um brilhante inventor chamado Rudolf Diesel desenvolveu o motor a diesel movido a óleo vegetal. Ele utilizou o óleo de amendoim como combustível em um de seus motores na Exposição de Paris em 1900. O biodiesel é um combustível natural e renovável. É um combustível de queima mais limpa que o diesel, podendo substituí-lo. Obtido a partir de fontes como óleos vegetais *in natura* e usados, e gorduras animais, o biodiesel tem uma série de vantagens técnicas: (1) prolonga a vida do motor e reduz a necessidade de manutenção (o biodiesel possui melhor lubrificidade que o diesel fóssil), (2) é mais seguro, pois é menos tóxico, mais biodegradável, e tem maior *flash point*, e (3) reduz a descarga de emissões. O objetivo deste trabalho é produzir biodiesel a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura e a partir de um planejamento experimental estatístico, software Statistic™ 5.5, determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento da reação.

Cheila G. Mothé*, Denise Z. Correia, Bruno C. S. de Castro e Moises Caitano

Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Processos Orgânicos

* Autor para correspondência:
E-mail: cheila@eq.ufrj.br
CEP: 21949-900.
Rio de Janeiro. RJ

Summary

Exploring new energy sources, such as biodiesel, is getting importance in recent years. More than 100 years ago, a brilliant inventor named Rudolf Diesel designed the original diesel engine to run on vegetable oil. He used peanut oil as fuel in one of his engines at the Paris Exposition in 1900. Biodiesel is a natural, renewable fuel. It is a cleaner technology when compared to diesel's. It could be obtained from sources such as vegetable oils (*in natura* and used) and animal fats. Biodiesel has considerable a number of technical advantages: (1) it prolongs engine life and reduces the need for maintenance (biodiesel has better lubricity than fossil diesel), (2) it is safer to handle, is less toxic, more biodegradable, have a higher flash point, and (3) it reduces the exhaust emissions. The objective of this work is to produce biodiesel from castor oil, varying reaction time, catalyst quantity and temperature. Software Statistic™ 5.5 was used an experimental design of factorial 2^n to evaluate which of these variables have more influence in the reaction yield.

Introdução

Os combustíveis oriundos da biomassa, como o biodiesel e o álcool, com capacidade de substituir parte dos combustíveis veiculares, constituem uma outra inserção energética na Era do Petróleo. Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados com a crise energética de 1973, gerou uma nova consciência mundial a respeito da produção e do consumo de energia, especialmente quando esta é originária de fontes não-renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis.

A idéia de aproveitar óleos vegetais para alimentar veículos não é nova. Rudolf Diesel, o pai do motor a diesel, propôs a utilização do óleo de amendoim como combustível há cerca de 100 anos, quando apresentou em Paris o projeto que o imortalizou (1).

Existe, atualmente, uma série de pesquisas e testes voltados à utilização de biodiesel no Brasil. Destacam-se a seguir algumas

dessas iniciativas. A Universidade Federal do Paraná vem desenvolvendo tecnologias para a produção de ésteres de óleo de soja, visando suas misturas ao diesel, desde 1983. De janeiro a março de 1998, sob a coordenação do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), realizou-se em Curitiba uma experiência de campo, com o uso monitorado de biodiesel B20, para uma frota de 20 ônibus urbanos que operaram normalmente com o novo combustível. No Estado, os testes têm sido realizados com biodiesel obtido a partir de soja e álcool, em função da grande disponibilidade destes produtos. Na região Nordeste do País, nos Estados do Rio Grande do Norte, Piauí e Ceará existem projetos piloto para a implantação de unidades processadoras de biodiesel, baseadas no óleo de mamona. A unidade do Rio Grande do Norte, que utilizará a rota etílica, deveria ter entrado

em operação em janeiro de 2005 e terá capacidade produtiva equivalente a 5.600 litros diários. Desde o ano de 2000, existe no campus da Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus (BA), uma planta piloto de produção de biodiesel de éster metílico, a partir de óleo de dendê e gorduras residuais. A planta tem capacidade de produção de 1.400 litros/dia, que pode ser adaptada para a produção de éster etílico. O biodiesel produzido está sendo testado em frotas de veículos da própria Universidade e em embarcações que circulam na Baía de Camamu. O projeto tem um aspecto ambiental e social muito importante, pois recolhe os óleos utilizados na cidade, em cozinhas industriais, restaurantes, etc., para serem beneficiados e transformados em combustíveis. Na Universidade Federal do Rio de Janeiro existe uma unidade piloto de produção de biodiesel, baseada em óleos de frituras usados e cuja capacidade produtiva é de 6,5 mil litros/dia. A Hidroveg Indústrias Químicas Ltda., que fornece matéria-prima (óleos vegetais novos e usados e gordura animal), realiza a coleta dos 25 mil litros mensais de óleo de fritura usados e doados pela Rede McDonalds, trata este insumo e fornece à UFRJ/COPPE para produção durante a etapa de testes, enquanto investe na adaptação de sua planta de beneficiamento, que produzirá 200 mil litros de biodiesel por dia e utilizará a rota metílica (2).

Na Europa o biodiesel vem sendo usado desde 1995, tanto como aditivo ao óleo diesel (França e Suécia), como para colocar um motor em marcha (Alemanha, Áustria e Itália). O combustível vegetal misturado em uma proporção de 5% ao óleo diesel ajuda a reduzir a emissão de partículas de enxofre e o efeito lubrificante do biodiesel ameniza o desgaste das bombas injetoras (3).

Em 2002, foram produzidos na União Européia mais de 1 milhão de toneladas de biodiesel, sendo a Alemanha, a França e a Itália os maiores produtores do bloco. Entre 1998 e 2002, a produção européia de biodiesel quase triplicou, como pode ser verificado na Figura 1. Atualmente, a Alemanha é o maior produtor e consumidor mundial de biodiesel. O sistema de produção praticado no país baseia-se na produção de colza, utilizada, principalmente, para fornecer nitrogênio ao solo. A extração do óleo de colza gera farelo protéico, direcionado à ração animal, e biodiesel, que é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivado, através de uma grande rede de abastecimento de combustíveis, composta por aproximadamente 1.000 postos (2).

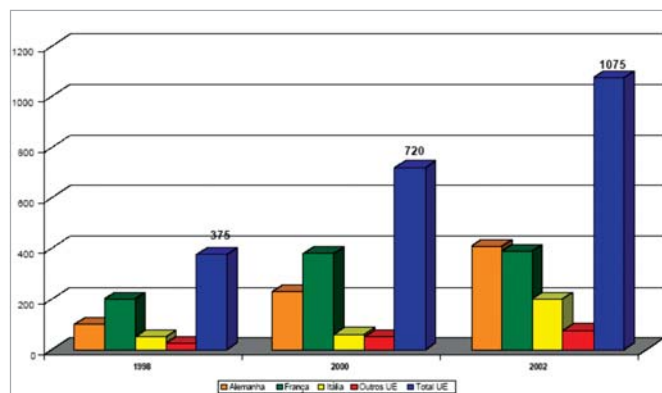


Figura 1. Produção de biodiesel na União Européia, em mil toneladas (2)

O biodiesel é obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de óleos vegetais e álcool (Figura 2). Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) podem ser obtidos a partir de dois processos de fabricação. O primeiro prevê a esterificação direta de ácidos graxos livres nos óleos a serem processados com o álcool, catalisada por intermédio de ácido sulfúrico ou de outros catalisadores ácidos. De acordo com o engenheiro Herman Rittner, colaborador do Probiobiodiesel e consultor da Ecomat, esse método é pouco utilizado industrialmente por ser lento e apresentar custo mais elevado. Requer a obtenção prévia de ácidos graxos de glicerídeos e exige equipamentos construídos em materiais resistentes à corrosão por ácidos graxos. O segundo método, o da transesterificação de matérias graxas (triglicerídeos ou triacilglicerol) catalisada por hidróxido de sódio, ou outros catalisadores alcalinos, é o mais recomendado. Ele requer uma conversão de 97% a 98% dos triglicerídeos a ésteres monoídricos quando estes são produzidos para uso como combustível em motores diesel. Na transesterificação, catalisada por soda ou por metóxido de sódio, o produto obtido apresenta-se contaminado por glicerol residual, mono e diglicerídeos, triglicerídeos residuais, sabões formados por reação entre o catalisador e matérias graxas, além de substâncias resultantes do triglicerídeo utilizado. Tais contaminantes geram problemas sérios nos motores a diesel, como corrosão ou formação de incrustações. Torna-se necessária, dessa forma, uma purificação apropriada da mistura resultante, para que sejam separados os ésteres monoídricos com características adequadas às especificações exigidas para uso em veículos (1,4).

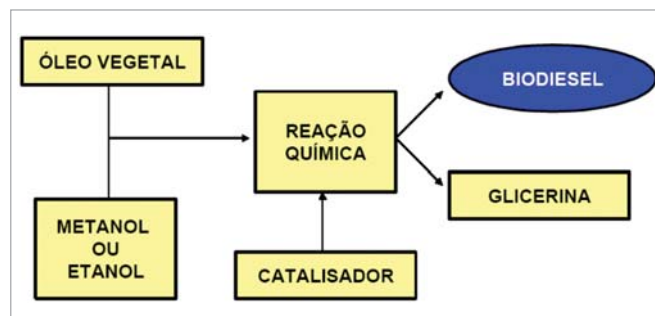


Figura 2. Processo de obtenção do biodiesel (2)

No Brasil, as alternativas para a obtenção de óleos vegetais são diversas e dependem das espécies cultivadas em cada região. No momento, apenas a soja é cultivada em escala suficiente para a produção comercial de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da atual produção brasileira de óleos vegetais provém dessa leguminosa (Tabela 1). Entretanto, a maior parte das oleaginosas que poderiam ser utilizadas, como girassol, amendoim, dendê e mamona, apresentam rendimento superior, sendo, portanto, importantes fontes a serem melhores analisadas. A gordura animal, obtida em matadouros, e óleo vegetal que já tenha sido usado em frituras também podem ser utilizados para produção de biodiesel. No tocante ao álcool, a melhor opção para o caso brasileiro é o etanol, produzido nacionalmente em larga escala a partir da cana-de-açúcar, a custos altamente competitivos. O Quadro 1 exhibe as fontes de matérias-

primas que podem ser utilizadas para obtenção de biodiesel, especificando suas origens e formas de obtenção, e a Figura 3 mostra a distribuição das matérias-primas que podem ser usadas em cada região do Brasil (2,4,5,6).

Tabela 1. Produção brasileira de óleos vegetais em 2002 (2)

Tipo	Quantidade (mil ton)	%
Algodão	193	3,5
Amendoim	28	0,5
Coco	2	0,0
Colza (Canola)	17	0,3
Girassol	56	1,0
Mamona	41	0,8
Milho	46	0,8
Palma (Dendê)	118	2,2
Palmiste	13	0,2
Soja	4.937	90,60
Total	5.451	100

Quadro 1. Matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel (4)

Categorias			
Óleos e Gorduras de Animais	Óleos e Gorduras Vegetais	Óleos Residuais de Frituras	Matérias Graxas de Esgotos
Origens			
Matadouros Frigoríficos Curtumes	Agriculturas Temporárias e Permanentes	Cocções Comerciais e Industriais	Águas Residuais das Cidades e de certas Indústrias
Obtenção			
Extração com Água e Vapor	Extração Mecânica Extração Solvente Extração Mista	Acumulações e Coletas	Processos em fase de Pesquisa e Desenvolvimento

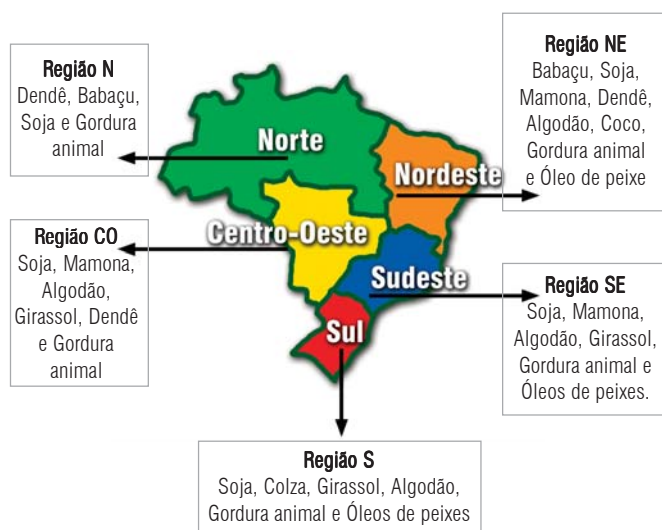


Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região do Brasil (2, 6)

A utilização do biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Em termos ambientais, uma das mais expressivas vantagens trazidas pelo biodiesel refere-se à redução da emissão de gases poluentes. Estudos realizados pela Universidade de São Paulo demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio (5). O biodiesel usando gorduras recicladas, graxas e outros resíduos pode ter um teor maior de enxofre. Quanto a NOx, pode aumentar ou reduzir dependendo do tipo de máquina e área geográfica (7).

Outra vantagem econômica é a possibilidade de redução das importações de petróleo e diesel refinado. Segundo estatísticas da Agência Nacional de Petróleo (ANP), o consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 42,5% no período de 1992 a 2001. Para suprir a demanda crescente, foi necessário aumentar o volume importado de combustível de 2,3 milhões de m³, em 1992, para 6,6 milhões de m³, em 2001. É importante destacar que, em 1992, 8,5% do consumo brasileiro de óleo diesel era suprido via importações. Em 2001, essa participação já havia saltado para 16,5%. De acordo com a ANP, cada 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel consumido no País representa uma economia de divisas de cerca de US\$ 350 milhões/ano. Além disso, o aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois reduz resíduos graxos e diminui o custo do tratamento de água e esgoto; gera empregos ao nível urbano na coleta e processamento dos resíduos e no setor rural através do uso de produto agrícola (5,7).

O biodiesel apresenta, ainda, uma série de vantagens de ordem técnica, como, por exemplo, o baixo risco de explosão, que lhe confere grande facilidade de transporte e armazenagem, pois necessita de uma fonte de calor superior a 1.500°C. Outro aspecto positivo de sua utilização refere-se ao aumento da oferta de espécies oleaginosas, que são um importante insumo para a indústria de alimentos e ração animal, além de funcionarem como fonte de nitrogênio para o solo (2).

Com relação às desvantagens, pode-se mencionar a maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral, o que pode causar problemas na injeção do combustível. Outra desvantagem relaciona-se a alterações na potência dos motores. Estudos da Petrobrás indicaram uma redução de 4% na potência de um motor de quatro cilindros. No entanto, esse estudo foi realizado com biodiesel produzido a partir de álcool metílico. Pesquisadores da USP de Ribeirão Preto afirmam que as misturas B5 a B50 produzidas a partir de álcool etílico não apresentam essa desvantagem e, inclusive, podem aumentar a potência e reduzir o consumo de combustível dos motores. Outra possível desvantagem refere-se ao custo de produção do biodiesel em relação ao óleo diesel. O biodiesel feito a partir de resíduos graxos tem um custo de produção em torno de US\$ 0,5/galão, cerca de R\$ 0,35/litro. Contudo, o combustível a partir de soja pode ter um custo de produção de quatro a seis vezes maior dependendo do custo do óleo de partida. Segundo a Associação Brasileira da

Indústria de Óleos Vegetais (ABIOVE), o custo do biodiesel produzido a partir de etanol e óleo de soja pode variar entre R\$ 1,25 e R\$ 1,76/litro. Atualmente, o preço médio ao consumidor final do óleo diesel mineral é de R\$ 1,655/litro na Região Sudeste. .No entanto, ainda são necessários mais estudos de viabilidade econômica do biodiesel, considerando diferentes matérias-primas e as especificidades regionais (2,7,8).

O custo do biodiesel parece ser ainda elevado, quando comparado ao do óleo diesel mineral. Entretanto, isto não pode servir de barreira ao seu desenvolvimento. Em longo prazo, os produtos agropecuários tendem a apresentar preços declinantes, enquanto a cotação do petróleo tende a subir, principalmente em função da expansão da demanda global sobre as reservas. Assim, a viabilidade econômica do biodiesel parece ser uma questão de tempo. A realização de estudos aprofundados para verificar a viabilidade de produção do biodiesel a partir das diferentes fontes de óleo vegetal deve ser uma constante nos projetos brasileiros. A produção agrícola de óleos vegetais e de cana-de-açúcar é mais do que uma alternativa energética; constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e auto-sustentado, baseado em dados concretos da realidade nacional e na integração do homem a uma realidade econômica em harmonia com o meio ambiente (6).

O objetivo deste trabalho foi produzir biodiesel a partir de óleo de mamona, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura e a partir de um planejamento experimental estatístico, determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento da reação.

Parte Experimental

Para produção de biodiesel foram utilizados etanol, óleo de mamona e hidróxido de sódio (catalisador). Nos experimentos foi usada uma razão mássica de álcool e óleo de mamona de 5:1, ou seja, em todas as reações foram utilizadas 9g de óleo e 45g de etanol. Foram usados dois níveis de variação para cada parâmetro: temperaturas de 25 e 50°C, tempos de reação de 1 e 2 horas e quantidade de NaOH (catalisador) de 0,4 e 0,8g. A combinação de todos esses fatores, deu origem a oito reações com diferentes condições. Também foi realizada a triplicata de uma reação com parâmetros cujos valores foram intermediários aos citados, ou seja, temperatura de 37,5°C, tempo de reação de 1,5 horas e quantidade de NaOH de 0,6g. Com isso foram gerados 11 valores de rendimento diferentes.

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação, foi realizado um planejamento experimental estatístico, do tipo fatorial completo 2^n , no programa STATISTICA, no qual as variáveis independentes foram temperatura, tempo de reação e quantidade de NaOH e a variável dependente foi o rendimento. Os resultados são fornecidos em forma de gráficos. O Gráfico de Pareto mostra os valores dos efeitos estimados, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos. Os mesmos resultados podem ser confirmados através da análise dos Gráficos de Superfície de

Resposta, que permitem uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento. A inclinação da curva mostra a influência da variável no rendimento da reação.

Resultados e Discussão

Os valores obtidos para cada reação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento obtido para cada reação

NaOH (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
0,4	50	1	94,34
0,8	50	1	57,52
0,4	25	2	98,94
0,8	25	2	78,23
0,4	50	2	87,44
0,8	50	2	59,83
0,4	25	1	62,13
0,8	25	1	41,42
0,6	37,5	1,5	78,23
0,6	37,5	1,5	78,23
0,6	37,5	1,5	73,63

A Figura 4 apresenta o Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, no qual o efeito é tão significativo no rendimento quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver. Também são mostrados os efeitos das interações das variáveis duas a duas. Segundo o gráfico, a quantidade de catalisador é a variável que mais interfere no rendimento, e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a quantidade de NaOH, menor é o rendimento. Depois da quantidade de catalisador, a interação da temperatura com o tempo de reação é a que mais exerce influência sobre o rendimento, superando os efeitos da temperatura e tempo individualmente. Considerando as três variáveis, a temperatura de reação é a que menos afeta o rendimento (está à esquerda da linha vermelha, que representa o grau de confiança).

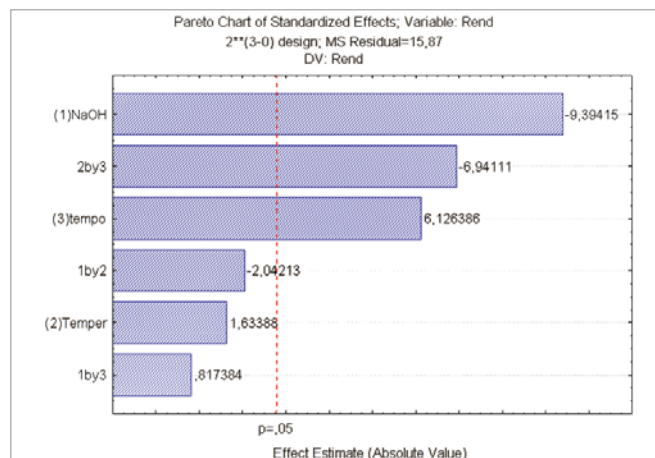


Figura 4. Gráfico de Pareto

As Figuras 5 a 7 mostram os Gráficos de Superfície de Resposta do rendimento em função de duas variáveis. Os valores negativos na escala correspondem aos menores valores da variável, enquanto os valores positivos representam os valores mais elevados da mesma. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento. De acordo com os resultados, percebe-se que os valores de rendimento são maiores quando se usa menor quantidade de catalisador, maior tempo e maior temperatura de reação.

Conclusões

A pesquisa mostrou que as condições de reação afetam o rendimento do biodiesel produzido a partir de óleo de mamona. O estudo estatístico mostrou ser uma importante ferramenta para avaliação dos parâmetros que mais influenciam na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e a colaboração do Prof. Marcio Nele de Souza (EQ/UFRJ).

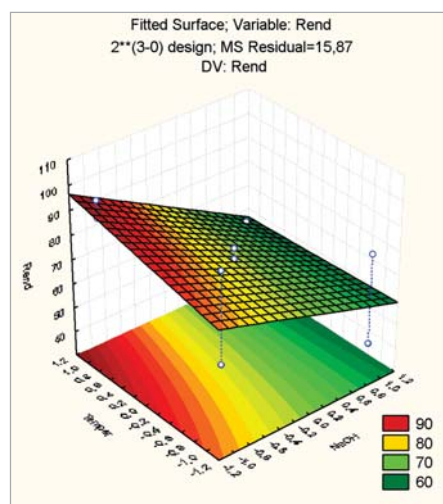


Figura 5. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento em função da quantidade de NaOH e da temperatura

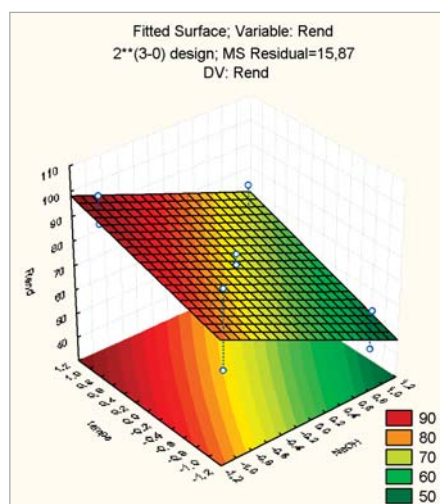


Figura 6. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento em função da quantidade de NaOH e do tempo

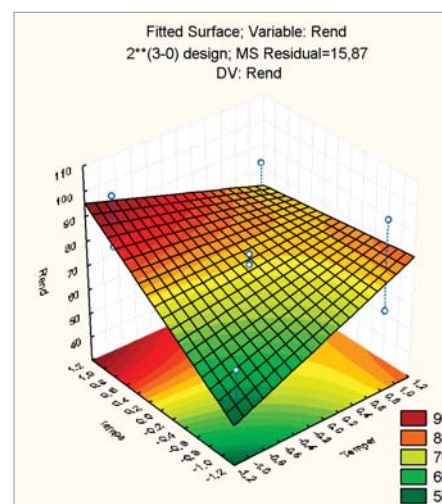


Figura 7. Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento em função do tempo e da temperatura

Referências

1. Sant'anna JP. *Biodiesel alimenta motor da economia. Química e Derivados*. São Paulo, v. 414, abril de 2003. www.quimica.com.br/revista/qd414/biodiesel3.htm. Acesso em 30 de maio de 2005.
2. *Biodiesel*. Disponível em www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/biodiesel.pdf. Acesso em 17 de maio de 2005.
3. Menconi D. *Movido a óleo de cozinha. Revista Isto É*, São Paulo, nº 1622, 27 de outubro de 2000. Disponível em www.terra.com.br/istoe/1622/ciencia/1622index.htm. Acesso em 30 de maio de 2005.
4. <http://sbrt.ibict.br/upload/sbrt230.pdf>. Acesso em 23 de maio de 2005.
5. *Energia: O Potencial do Biodiesel no Brasil*. Disponível em www.srjundiai.com.br/biodiesel.htm. Acesso em 17 de maio de 2005.
6. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil**. Disponível em www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/bio_diesel_massa.html. Acesso em 24 de maio de 2005.
7. www.geranegocio.com.br/html/reporter/reporter22.htm. Acesso em 17 de maio de 2005.
8. www.anp.gov.br/doc/petroleo/Rel_Diesel.doc. Acesso em 24 de maio de 2005.