

Matérias-primas Renováveis para a Produção de Biodiesel

Renewable Raw Materials for Biodiesel Production

Adriana K. Goulart¹, Ana Karolina M. Figueiredo^{1,2}, Aline M. S. Costa¹, Donato Aranda¹,
Kátia F. Oliveira^{1,3}, Lizeth Y. A. Jaramilo¹, Silmara Furtado¹, Peter R. Seidl¹

1. Escola de Química da UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ

2. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Rio de Janeiro – RJ

3. CEFET/RJ, Rio de Janeiro – RJ

Submetido em 21/01/2019; Versão revisada em 01/02/2019; Aceito em 05/02/2019

Resumo

O rápido crescimento da demanda global de energia e das emissões de CO₂ com o uso de combustíveis fósseis têm impulsionado a busca pela diversificação de fontes alternativas renováveis que geram menor impacto ambiental, maior economia e rendimento. Este artigo revisa potenciais biomassas para a produção de biodiesel: Oleaginosas, Gás de Síntese e Algas. Serão discutidas as características físico-químicas e suas influências no desenvolvimento de tecnologias para a conversão ao Biodiesel, além de ações para minimizar a formação de resíduos nessa cadeia de produção, tornando-a cada vez mais sustentável.

Palavras-chave: biodiesel; matérias-primas renováveis; biomassa

Abstract

The rapid growth in global energy demand and CO₂ emissions from the use of fossil fuels has driven the search for diversification of alternative renewable sources that generate less environmental impact, greater economy and income. This article reviews potential biomasses for the production of biodiesel: Oilseeds, Synthesis Gas and Algae. The physico-chemical properties and their influence on the development of technologies for conversion to Biodiesel will be discussed, as well as actions to minimize the formation of residues in this production chain, making it increasingly sustainable.

Keywords: biodiesel; renewable raw materials; biomass

INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda da produção de biodiesel, torna-se fundamental utilizar matérias-primas renováveis que tenham alta densidade energética, como as matérias-primas oleaginosas, e desenvolver tecnologias de conversão que viabilizem a incorporação dessas na matriz energética.

As oleaginosas são plantas com alto teor de óleo, tanto em suas sementes (soja, colza/canola e girassol) quanto nos frutos (palma, babaçu e coco) (Figura 1). O comprimento das cadeias de ácidos graxos (entre 4–24 átomos de carbono), assim como a posição e o número de insaturações (de 1-3) são responsáveis pelas diferentes características físico-químicas dos óleos, tais como: viscosidade, temperatura de ebulição/solidificação e índice de acidez. Esse último é função também de umidade e é usado para limitar o nível de ácidos graxos livres, desejáveis para produzir Biodiesel. O óleo de palma possui o maior valor, segundo a tabela 01 (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).

Tabela 1

Propriedade das matérias-primas oleaginosas

	Soja	Mamona	Girassol	Palma	Jatropha
Acidez (mgKOH/g)	0,4-1%	0,2-1,5%	0,5-2%	2,5-5%	1-3%
Viscosidade 37,7 °C (cSt)	35,8	286	45,6	39,6	31,5
Índice de Iodo	120-141	83-86	110-143	73-84	95
Teor de fósforo, ppm	600-900	-	15	32	17,5
Ponto de Solidificação, °C	-16	2-4	-	35	< -10
Ácidos Graxos					
C6:0 Ac. Palmítico	11,42	0,7	6,8	42,6	16,01
C18:0 Ac. Estearico	3,26	0,9	4,7	4,4	6,9
C18:1 Ac. Oleico	22,18	2,8	18,6	40,5	40,1
C18:2 Ac. Linoleico	56,24	4,4	68,2	10,1	35,4
C18:3 Ac. Linolênico	6,9	0,2	0,5	0,2	0,3
Outros	-	90,2	-	-	-

A oleaginosa mais cultivada no Brasil (86,27 milhões de toneladas entre 2013/14) é a soja. Seu alto teor de proteínas permite múltiplas utilizações,

além de óleo e farelo. Outros exemplos são: o algodão, o girassol, a canola e o dendê (óleo-de-palma). O último pode atingir uma produtividade de óleo (2-8 mil kg/ha) bem superior à soja (560 kg/ha) (BRASIL, 2015).

Da palma se extrai dois tipos de óleo: láurico e oléico. O óleo de palma (não láurico) é extraído da polpa fibrosa que envolve a semente, é rico em carotenóides (beta-caroteno) e antioxidantes. Da amêndoa se extrai o óleo de palmiste, rico em ácido graxo láurico, usado na indústria de cosméticos e surfactantes. O processamento da polpa envolve a prensagem do fruto em prensas hidráulicas ou contínuas (*expeller*). O processo de extração do óleo de palma é mais barato que da soja, pois o último demanda um solvente a quente. A soja também apresenta maior teor de fósforo, que potencializa a formação de sabões e ácidos graxos, entupindo filtros e formando depósitos nos injetores dos motores (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).



Figura 1: Algumas oleaginosas usadas na extração de óleos

Outro benefício do óleo de palma é o menor teor de iodo (55-70), o qual está relacionado ao grau de insaturação, a viscosidade e o número de cetano do biodiesel (DEMAN e DEMAN, 1984). As insaturações dos ácidos graxos da palma (em torno de 50%) são inferiores às da soja (em torno de 85%). Logo, a

primeira oleaginosa é mais estável à oxidação. A ANP (EN 14112) estabelece que, durante o teste de aceleração de oxidação, 8h seja o período mínimo de estabilidade do B100 à 110°C. Sem a inclusão de aditivos, o biodiesel da soja tem menor tempo de estabilidade à oxidação (0,6h) do que o de sebo bovino (6,7h), por exemplo.

Para retardar tal reação, adicionam-se antioxidantes que sejam: compatíveis com o produto final (não altera cor e odor), eficientes em baixas concentrações, atóxicos, de fácil aplicação e estáveis nas condições de processo/armazenamento. A armazenagem também deve ser adequada, sem a presença de oxigênio, exposição direta à luz, altas temperaturas e o contato com pró-oxidantes naturais (como metais, clorofila, enzimas e microrganismos) (STAVINOHA, et al., 1999; BERSET et al., 1996).

O óleo de palma, por sua vez, possui maior ponto de solidificação. Isso significa que em baixas temperaturas formam-se facilmente ceras e cristais no biodiesel. Esses sólidos podem entupir o filtro das máquinas, além de interromper o fluxo de combustível e o sistema de alimentação do motor, devido ao aumento da viscosidade (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).

Pré-aquecer o óleo melhora a fluidez do biodiesel em baixas temperaturas. Outra opção é introduzir processos de filtragem "*Winterization*" para remover os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados que tenham alta temperatura de cristalização. Aditivos também podem ser adicionados para enfraquecer as interações entre esses compostos, logo a formação dos cristais (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).

Somente 20% do óleo extraído da mamona pode ser usado para produzir biodiesel, mesmo tendo alto teor de ácidos graxos e elevada estabilidade. Seu óleo possui uma viscosidade 10 vezes superior aos demais vegetais, devido às hidroxilas na cadeia do ácido ricinoléico. A alta viscosidade interfere no sistema de injeção e na combustão dos motores diesel (FILHO, 2005).

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Na reação de transesterificação, representada na Figura 02, os triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais são transformados em moléculas menores de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, (o biodiesel) a partir de um álcool primário (metanol ou etanol) e um catalisador básico, ácido ou enzimático, homogêneo ou heterogêneo (CORDEIRO et al., 2011).

As especificações do biodiesel B100 seguem a RESOLUÇÃO ANP Nº 45, 2014. O combustível pode atuar como substituto ou aditivo do diesel de petróleo, pois apresenta igual desempenho e não exige modificações nos motores.

São mais empregados os catalisadores homogêneos de metilato de sódio (NaOCH_3), hidróxido de sódio (NaOH), seguido de hidróxido de potássio (KOH), por serem econômicos e apresentarem uma velocidade da reação 4 mil vezes mais rápida do que os catalisadores ácidos (CORDEIRO et al., 2011). As resoluções PR EN 14108 e 14109 da ANP estabelecem que a quantidade máxima de sódio e potássio no B100 devem ser de 10 mg/kg. Em geral, utiliza-se cerca de 0,5% de catalisador em relação ao peso do óleo.

A fim de evitar perdas de rendimento e o uso excessivo de catalisador com as reações de saponificação, os óleos vegetais devem conter no máximo 1% de ácido graxo livre. Acima de 1%, deve-se realizar algum tipo de refino ou uma reação de esterificação antes da transesterificação. Nessa, ácidos graxos livres são convertidos em ésteres alquílicos, na presença de catalisadores homogêneos ácidos. Além disso, o meio deve possuir baixo teor de umidade. A água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido e induz a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando a formação de emulsões e reduzindo o rendimento do processo (GERPEN, 2005; GAN et al., 2010; PEREIRA et al., 2004).

Catalisadores heterogêneos possuem as seguintes vantagens: maior estabilidade nas condições operacionais, rendimento, resistência térmica e mecânica, elevadas atividade e seletividade e fácil separação do produto final, assim a glicerina e o catalisador sólido podem ser reciclados, gerando menos efluentes. São exemplos: zeólitas, óxidos sulfatados, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares. Esse último inclui os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs (CORDEIRO et al., 2011).

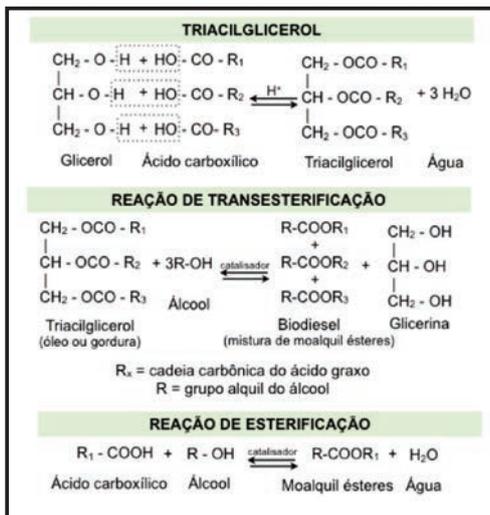


Figura 2: Processos de Conversão Catalítica

GLICERINA

Cerca de 10% do volume total de biodiesel gerado é glicerina bruta. O processo de transesterificação é responsável pela produção global de mais de 65% da glicerina bruta no mundo. Em 2016, a indústria nacional gerou 3,8 milhões de m³ de biodiesel (51,3% da capacidade total) e 341,9 mil m³ de glicerina como subproduto. Estima-se para 2020 uma oferta de 0,263 bilhões kg glicerina (TAN et al., 2013; BABAJIDE, 2013).

Nos últimos dez anos, a superprodução da glicerina bruta derrubou os preços do glicerol

(GARGALO et al., 2016; MARX, 2016). De forma geral, sua composição contém cerca de 75-80% de glicerol e impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, o que a torna imprópria para a maioria das aplicações nas indústrias farmacêutica e cosmética (ANITHA et al., 2016; LUO et al., 2016).

Assim, torna-se necessário desenvolver processos para a purificação e aproveitamento direto da glicerina bruta (LUO et al., 2013; BABAJIDE, 2013; KONG et al., 2016). Algumas propostas incluem: a transformação termoquímica/biológica em diversos produtos químicos, combustíveis ou ração animal; o tratamento de águas residuárias, a fermentação e a biorremediação (YANG et al., 2012; VASCONCELOS et al., 2013; VALERIO et al., 2015; SIVASANKARAN, et al., 2016). Com o aproveitamento e a valorização da glicerina bruta seria possível reduzir 25% dos custos de produção de biodiesel (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

Gás de síntese (GS) é produzido pela gaseificação ou reforma das matérias-primas apresentadas na Figura 03. A reação de Fischer-Tropsch (FT) converte o GS em parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. Ocorre na presença de catalisadores de ferro ou cobalto, entre 200 e 300°C e pressões moderadas (10 a 40 bar). Os catalisadores de cobalto apresentam maior eficiência e menor produção de gases (metano e etano) (ALMEIDA et al., 2003; SILVA et al., 2004).

O hidrotreamento é composto pelos processos de hidrogenação e hidrocrackeamento (HCC) da cera gerada na reação de FT. Utilizam condições não muito severas para a produção de nafta, diesel e outra infinidade de produtos e combustíveis de maior valor agregado e isentos de enxofre e aromáticos. As diferenças de temperatura, pressão, tipo/composição de catalisador, e proporções de H₂(g)/CO(g) no gás

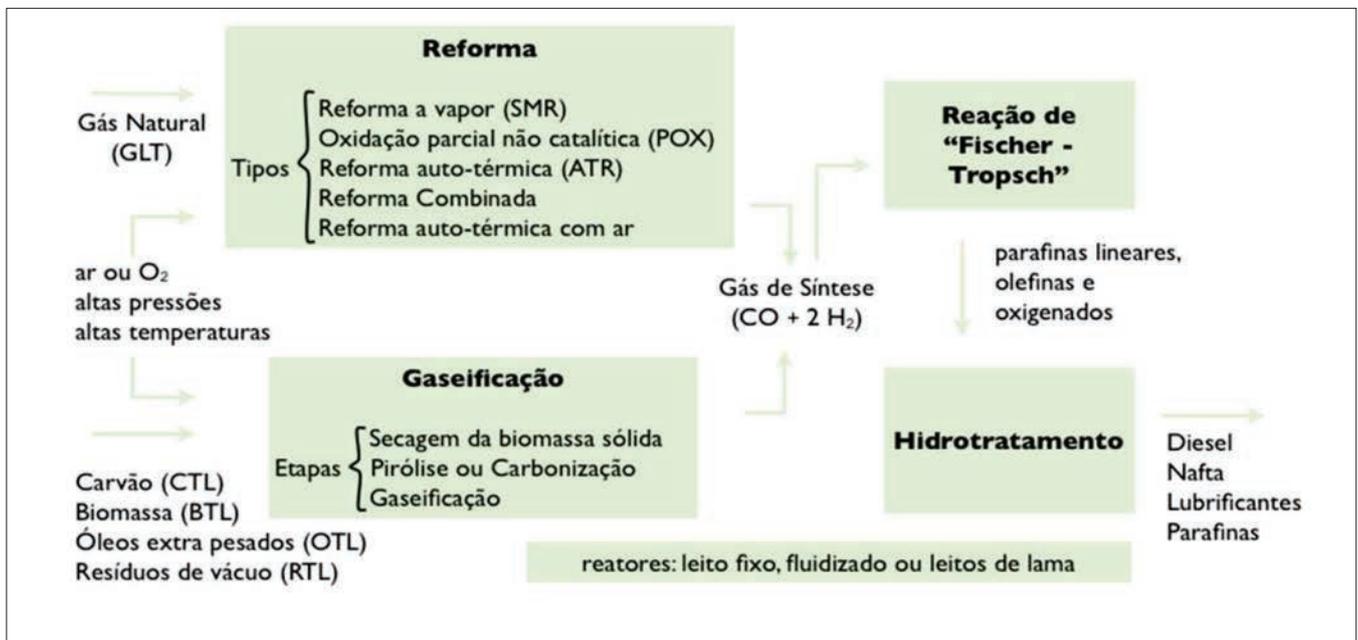


Figura 3: Processos de Conversão Térmica

de síntese é que definem o produto final. Os compostos na faixa do diesel oriundos de FT ou Hidrotratamento são mais comumente chamados de “diesel renovável” ou “diesel verde” (ALMEIDA et al., 2003).

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ALGAS

A estrutura unicelular das algas permite a fácil conversão da energia solar em energia química. Essa conversão bioquímica tem sido aproveitada comercialmente para produzir biomassa de microalgas e, conseqüentemente, produtos de aplicação comercial, tais como: o tratamento de emissões diversas e biocombustíveis (biodiesel, bioquerosene e etanol), bioplásticos, pigmentos, fármacos, cosméticos, formulações nutricionais infantis, bebidas, suplementos dietéticos e suplementação proteica para a alimentação humana e aquicultura. A produção por hectare dessa matéria-prima, por exemplo, pode chegar a dez toneladas de óleo, o que vem a ser uma grande vantagem em relação à soja (CARDOSO et al., 2011; COLLARES, 2016).

Entretanto, a viabilidade econômica do cultivo

em larga escala de microalgas ainda não é competitiva em relação aos equivalentes fósseis. Os desafios tecnológicos consistem no melhoramento genético de cepas, no desenvolvimento de métodos eficientes de cultivo, no controle de pragas, na otimização dos processos de colheita e no incentivo de parcerias entre instituições públicas e privadas (BRASIL e GARCIA, 2016).

Atualmente, os produtos derivados de algas são produzidos em pequena e média escalas. Uma vertente é a geração de microalgas (5-50 µm) cujas células possuem uma composição bioquímica diversificada (carboidratos, proteínas, lipídios, ácidos graxos, cinzas, umidade e outros componentes minoritários).

As técnicas de cultivo de microalgas mais utilizadas atualmente são as lagoas aeradas abertas e os fotobiorreatores fechados, a depender das características do local de cultivo, a espécie utilizada, a quantidade de luz necessária e o processo de recuperação da biomassa do meio de cultura (centrifugação, floculação e filtração) que se pretende utilizar (CARDOSO et al., 2011; SCHERER et al., 2016).

Visando superar esses gargalos,

investimentos consideráveis e crescentes em pesquisa e plantas industriais demonstrativas (pré-comerciais) têm sido realizados em diversos países, incluindo o Brasil. Em 2016, o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações (MCTIC) investiu cerca de 26 milhões de reais em pesquisas com microalgas (Figura 4) em universidades brasileiras.

Um dos destaques é a *joint venture* entre a Bunge e a empresa americana TerraVia, que investiu US\$120 milhões na construção de uma planta comercial na cidade de Orindiúva em São Paulo. A expectativa é que a produção de microalgas no mundo continue a crescer nos próximos anos, levando à ampliação de escala dessa indústria e à superação dos gargalos atuais (BRASIL e GARCIA, 2016).



Figura 4: Cultivo de microalgas no Greentec Lab/UFRJ

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E., Dunham, F., Bomtempo, J. V. e Bicalho, R.. **Processos de Produção de Combustíveis Sintéticos: Análise das Trajetórias Tecnológicas**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Junho 2003.

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S.K.; KOFLI, N.T. The potential of glycerol as a value-added commodity.

Chemical Engineering Journal, v. 295, p.119-130, 2016.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, 2017. CDD 338.2728021, ISSN 1983-5884. Rio de Janeiro, 2017.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.16, p.2671-2686, 2012.

BABAJIDE, O. Sustaining biodiesel production via value-added applications of glycerol. **Journal Energy**, v.2013, p.1–7, 2013.

BERSET, Claudette; CUVÉLIER, Marie-Elisabeth. Revue: méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et mesure du pouvoir antioxydant. **Sciences des aliments**, v. 16, p. 219-245, 1996.

BIOCOMBUSTÍVEIS. **Notas de aula**. Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB), Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Anuário estatístico e agroenergia 2014. Brasília. 2015.

BRASIL, B. S. A. F.; GARCIA, L. C. Microalgas: alternativas promissoras para a indústria. **Agroenergia em Revista**. 10ª edição. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2016. p. 6-11.

CARDOSO, A. S.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 4, p. 542-549, 2011.

COLLARES, D. Aposta na pesquisa com microalgas. **Agroenergia em Revista**. 10ª edição. Brasília, DF: **Embrapa Agroenergia**, 2016. p. 4-5.

CORDEIRO, Claudiney Soares et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

- DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Automated AOM test for fat stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 534-536, 1984.
- FILHO, A.S. MAMONA Tecnologia Agrícola. Campinas: EMOPI, 2005. 105p.
- GAN, S. et al. Ferric Sulphate catalysed esterification on free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n.10. p.7338-7343, Oct. 2010.
- GARGALO, C.L.; CHEALI, P.; POSADA, J. A.; CARVALHO, A.; GERNAEY, K. V.; SIN, G. Assessing the environmental sustainability of early stage design for bioprocesses under uncertainties: An analysis of glycerol bioconversion. **Journal of Cleaner Production**, v.139, p.1245-1260, 2016.
- GERPEN, J. van. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. Amsterdam, v. 86, n.2, p. 1097-1107, 2005.
- KONG, P. S.; AROUAN, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.63, p.533–555, 2016.
- LUO, X.; GE, X.; CUI, S.; LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**, v.215, p. 144–154, 2016.
- LUO, X., HU, S., ZHANG, X., LI, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v.139, p.323–329, 2013.
- MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, v.151, p.139–147, 2016.
- PEREIRA, Amália Luz Costa. **Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônio sulfatado contendo ferro**. 2004. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.
- PEREIRA, C.M.P.; HOBUSS, C.B.; MACIEL, J.V.; FERREIRA, L.R.; DEL PINO, F.B.; MESKO, M.F. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v.35, n.10, p.2013-2018, 2012.
- RESOLUÇÃO ANP Nº 7, 2008; Biodiesel Standard, Diário Oficial da União, Brasil.
- SCHERER, M. D.; PEREIRA, M. C.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. Avaliação da eficiência de flocculação e ambiental: a recuperação da biomassa de microalgas cultivadas em fotobiorreatores compactos industriais. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 92-118, 2016.
- SILVA, Jadir N.; SOBRINHO, José Cardoso; SAIKI, Emílio T. Utilização de biomassa na secagem de produtos agrícolas via gaseificação com combustão adjacente dos gases produzidos. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 2, p. 405-411, 2004.
- SIVASANKARAN, Chozhavendhan et al. Recent progress on transforming crude glycerol into high value chemicals: a critical review. **Biofuels**, p. 1-6, 2016.
- STAVINOHA, Leo L.; HOWELL, Steve. Potential analytical methods for stability testing of biodiesel and biodiesel blends. **SAE Technical Paper**, 1999.
- TAN, H.W.; ABDULAZIZ, A.R.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 27, p.118-127, 2013.
- VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MANJUSRI, M.; MOHANTY, A. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. **Industrial Crops and Products**, v.78, p.141–7, 2015.
- VASCONCELOS, U.; OLIVEIRA, F. J. S.; FRANÇA, F. P. Raw glycerol as cosubstrate on the PHAs biodegradation in soil. **Canadian Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 7, n. 1 p. 2203-2209, 2013.
- YANG, F.X.; HANNA, M.A.; SUN, R.C. Value-added uses crude glycerol, a byproduct of biodiesel production. **Biotechnology for Biofuels**, v.5, p.5-13, 2012.