

ESTUDOS DE BALANÇO DE MASSA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM UMA USINA PILOTO

V. GRAESER¹, M. L. MACAN², P. R. SILVA³, G. F. ZAGONEL³; W. W. D. VECHIATTO³, E. M. SUCHEK³, B. J. COSTA³

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
e-mail: valeriagraeser@hotmail.com.br

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química e Biologia
e-mail: michelle.macan@gmail.com

³Instituto de Tecnologia do Paraná
e-mail: prsilva@tecpar.br

RESUMO – A produção de biodiesel é tema de grande destaque, devido à sua crescente demanda para incorporação ao diesel, resultando num combustível menos poluente e reduzindo a exploração de recursos não-renováveis. Nesse contexto são fundamentais estudos de viabilidade das tecnologias disponíveis para a obtenção desse biocombustível, incluindo a aplicação da rota etílica, cujo potencial tem sido pouco explorado. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a aplicação de uma planilha de balanço de massa para acompanhamento de um processo de transesterificação de óleo vegetal em batelada, com catalisador alcalino homogêneo e álcool etílico e/ou metílico. Os resultados obtidos através de análises das correntes auxiliaram na compreensão das reações e do equilíbrio dos componentes no caso em estudo. A implementação da planilha permite a otimização do processo de produção de um biodiesel especificado, visando à maximização do aproveitamento dos insumos e minimizando perdas e impactos ambientais.

PALAVRAS-CHAVE: Balanço de massa; Biodiesel; Óleo de girassol.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel surgiu como uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, podendo ser usado como combustível puro a 100% (B100), como uma mistura com o diesel de petróleo (por exemplo, B20), ou como aditivo numa proporção baixa (1 a 5 %). No Brasil, atualmente é obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao diesel (Resolução CNPE nº 6, 2009).

O biodiesel é uma das fontes renováveis de energia escolhida por diversos países, tanto para minimizar os problemas ambientais como para aumentar a segurança no suprimento de energia. Seu uso reduz a emissão de gases

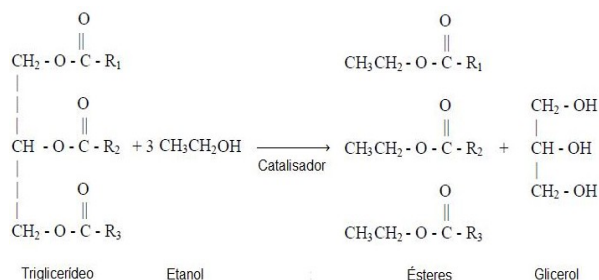
causadores do efeito estufa, acarreta benefícios econômicos (como a economia de divisas) e sociais, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuem para a criação de empregos na agricultura familiar.

Através de um processo de transesterificação, pode-se obter o biodiesel a partir de óleos vegetais (Monyem; Van Gerpen, 2001), ocorrendo a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (Encinar et al., 2002) que apresentam viscosidade, ponto de fulgor, ponto de congelamento e resíduo de carbono mais baixos que os do óleo original. Esta modificação da estrutura dos óleos permite sua utilização em motores de ciclo diesel, constituindo um combustível mais



ecologicamente correto, biodegradável e menos tóxico, que ainda melhora a ignição e a lubrificação dos motores e apresenta manuseio e estocagem mais seguros do que o diesel de petróleo (Reginato D'Arce; Ferrari, 2005).

Para a reação de transesterificação podem ser empregados álcoois de cadeia curta, como o metílico e o etílico (Equação 1). O metanol tem sido a opção mais comum por apresentar maior eficiência de conversão em ésteres e maior facilidade na etapa de separação de fases. Já o etanol, destaca-se por sua baixa toxicidade, maior disponibilidade e obtenção a partir de fontes renováveis. Tem sido avaliado também o potencial de uso combinado destes álcoois para aproveitar seus fatores positivos (Issariyakul et al., 2007).



Equação 1 – Reação de transesterificação entre triglicerídeos e etanol.

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja e canola, porém, praticamente todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel (Parente, 2003). Dentre eles, o óleo de girassol destaca-se por apresentar características desejáveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo (Silva, 1985). Por estes motivos, está incluída no Programa Paranaense de Biodiesel como sendo uma das oleaginosas com potencial para produção de biocombustíveis (Yamaoka et al., 2004).

O objetivo de longo prazo deste estudo consiste no desenvolvimento de uma planilha de balanço de massa para acompanhamento e otimização do processo de transesterificação realizado em regime de batelada utilizando

óleo vegetal, catalisador alcalino homogêneo e possibilidade de uso de álcool etílico e/ou metílico.

A planilha desenvolvida está sendo aplicada para a operação da Usina Piloto de Produção de Biodiesel do TECPAR e os dados práticos coletados em bateladas práticas de operação estão sendo compilados para validar e ajustar a planilha teórica. No presente artigo serão discutidos os principais resultados coletados em uma das bateladas de produção.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Produção de biodiesel

Para elaboração da planilha teórica, considerou-se como base o processo de produção empregado na Usina de Biodiesel do TECPAR.

Instalada para atender aos objetivos de pesquisa do Programa Paranaense de Bioenergia, tal unidade apresenta capacidade nominal de 100 litros/hora e flexibilidade para testar diferentes rotas tecnológicas e matérias-primas.

Utiliza o processo em batelada de transesterificação com catalisador homogêneo, através da rota metílica ou etílica, conforme fluxograma da Figura 1. Após a etapa de transesterificação, a separação de fases ocorre por decantação no próprio reator. A fase mais leve é composta, predominantemente, por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, e a mais densa, constituída principalmente por glicerol.

A purificação da fase éster é realizada por evaporação do álcool, lavagens aquosas, desumidificação e filtração. A lavagem tem como objetivo extrair resíduos de glicerina e reduzir o teor de sabão, obtido a partir da reação paralela de saponificação.

O biodiesel lavado é transferido a um desumidificador, onde ocorre a evaporação a



vácuo, e finalmente segue para o estágio de filtração, para remoção de contaminantes sólidos.

As bateladas práticas foram realizadas utilizando as seguintes condições de operação: volume de óleo de 200 litros; excesso molar de 100 % de álcool; 1 % (massa) de catalisador; temperatura de reação de 60 °C, evaporação de 50 % do álcool da fase éster após separação de fases; lavagens com 10 % (volume) de água em relação à fase éster, temperatura de 50 °C nas etapas de lavagem.

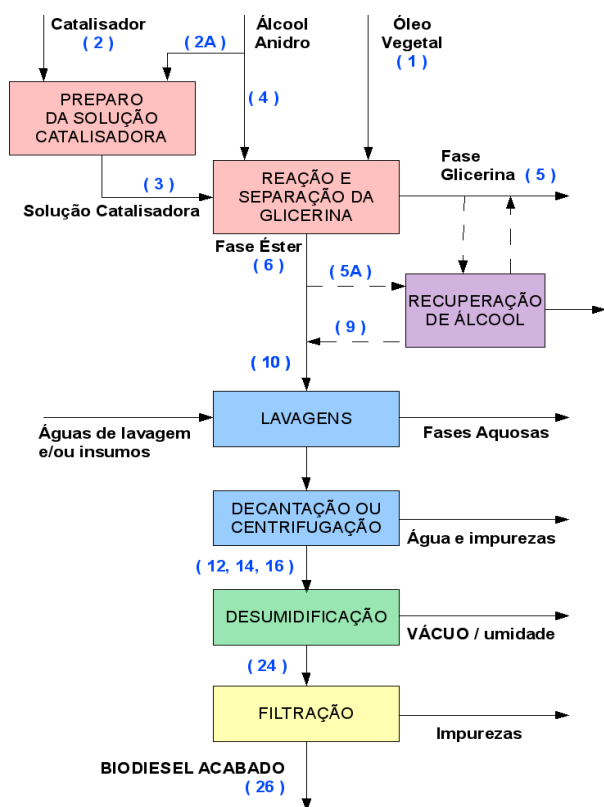


Figura 1 – Fluxograma Geral da Produção de Biodiesel.

2.2 Insumos Utilizados

O óleo de girassol utilizado para o estudo foi fornecido já degomado pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), tendo sido posteriormente neutralizado e desumidificado na seção de pré-tratamento da Usina do Tecpar. A Tabela 1 apresenta

algumas características físico-químicas deste óleo (metodologias especificadas no item 2.3).

Tabela 1 – Características do óleo de girassol utilizado

Parâmetro	Resultado
Número de Acidez (mg KOH/g)	2,3
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	186
Umidade (%)	0,20

Utilizou-se álcool etílico anidro disponibilizado pela Associação dos Produtores de Álcool e Açúcar do Estado do Paraná (ALCOPAR) e continha umidade de 0,6 % (massa).

Empregou-se uma solução catalisadora comercial fornecida pela BASF, a saber, solução de 30 % de metilato de sódio em metanol. Como este álcool também participará da reação de transesterificação, foi contabilizado no cálculo do excesso estequiométrico de álcool.

2.3 Métodos de Análise

Análises do óleo vegetal

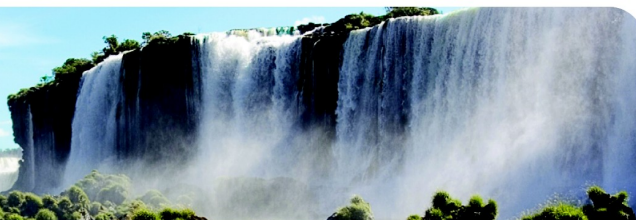
Para caracterização da matéria-prima foram aplicadas metodologias recomendadas pela AOCS (2005). Foram realizadas as análises de índice de acidez (metodologia Cd 3d-63), índice de saponificação (Cd 3-25) e umidade (Ca 2e-84).

Análises do biodiesel

O biodiesel final foi analisado conforme os parâmetros de qualidade estabelecidos na resolução ANP n° 7 (2008).

Análises de controle de processo

Durante o processo produtivo foram realizadas algumas análises para determinação dos principais componentes e propriedades



das correntes de processo, utilizando as seguintes metodologias (TECBIO, 2007):

- Densidade: Determinação através das medidas de massa e volume com a utilização de balão volumétrico;
- Teor de álcool: Determinação por evaporação do álcool das amostras em laboratório;
- Glicerinas livre, combinada e total: Metodologia TECBIO NTBA-0101;
- Alcalinidades livre, combinada e total: Metodologia TECBIO NTBA-0301.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Apresentação da Planilha

A planilha de balanço de massa para a produção de biodiesel foi construída com base no fluxograma de produção da Usina Piloto do TECPAR e utilizando considerações extraídas de pesquisa bibliográfica, modelos existentes ou experiência prática. Foi utilizado o software BrOffice.org Calc. (versão 3.1.1). Todas as entradas e saídas do processo foram contempladas originalmente, porém se encontram aqui apresentadas como exemplo somente algumas correntes principais, a saber: as entradas dos insumos, a saída de glicerina formada na reação, a fase éster resultante de cada processo e o produto acabado.

As Figuras 2 e 3 (próxima página) apresentam para cada corrente as frações mássicas e as massas individuais dos principais componentes, a massa e o volume total de cada fase e outras características como densidade, temperatura e pressão. A numeração das correntes está de acordo com o diagrama apresentado na Figura 1.

Para ajuste desta planilha, foram então realizadas bateladas práticas, cujos resultados passarão a ser descritos deste ponto em diante. Entretanto, como o volume de dados coletados foi muito grande, pois se refere a todas as correntes de processo, neste trabalho serão feitas algumas discussões acerca das

etapas de separação de fases após reação e os processos de lavagem da fase éster.

3.2 Dados práticos: etapa de separação de fases éster – glicerina

A partir dos resultados obtidos nas análises de álcool, glicerina livre, alcalinidade livre e combinada (relacionadas à presença de catalisador e sabões, respectivamente) realizadas nas fases éster e glicerina após reação e separação gravitacional, juntamente com suas massas (inferidas pelas medidas de volume e densidade), foi possível estabelecer uma distribuição aproximada de componentes entre as fases (Figura 4).

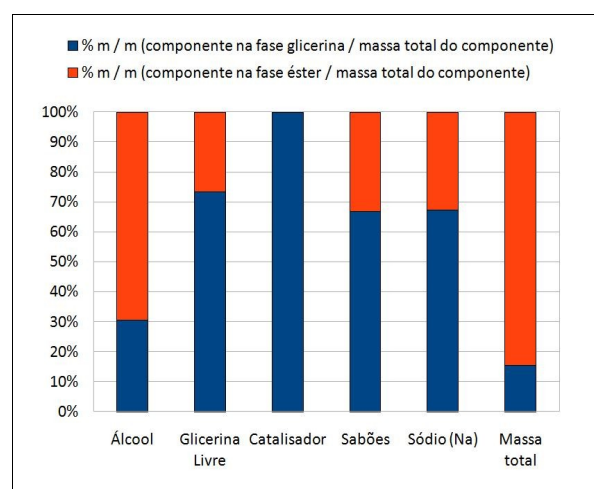


Figura 4 – Distribuição mássica dos componentes nas fases éster e glicerina.

Percebe-se que, após a separação de fases, a maior parte do álcool restante permanece na fase éster (cerca de 70 % em massa). Neste caso, poderá haver tanto etanol quanto metanol residual, porém pode-se considerar que este último está presente em pequenas quantidades, pois é provável que seja preferencialmente consumido na reação.

Para a glicerina livre, estima-se que aproximadamente 27 % de toda a massa de glicerina formada encontra-se dispersa na fase éster. Obviamente quanto maior for este valor, maior será a dificuldade na etapa posterior de purificação dos ésteres.



Especificação	EVAPORADOR 1			LAVADORA			DESUMIDIFICADOR		FILTRAÇÃO	
	5A Entrada Evaporador	9 Volta Éster (FUNDO)	10 [Entrada 1] Fase Éster/Entrada Lav 1	12 [Saída 1/Entrada 2] Fase Éster 1	14 [Saída 2/Entrada 3] Fase Éster 2	16 [Saída 3] Fase Éster Lav 3/Desum	24 Fase Éster sai Desumidific	26 BIODIESEL		
	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)	m (kg)
	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)	X (mássico)
TRIGLICÉRIDO	3,35	3,35	6,99	6,36	6,0	5,7	5,74	5,68		
DI										
MONO										
ETANOL	9,84	3,69	13,53	6,76	3,38	1,69	1,61	1,59		
ESTERES	84,12	84,1	166,25	166,56	164,9	163,2	163,25	161,62		
METANOL	0,06	0,0011	0,058	0,03	0,014	0,007	0,0069	0,01		
GLICEROL	2,22	2,22	4,45	0,44	0,0445	0,004	0,0044	0,00		
MIS	0,07	0,00069	0,14	0,01	0,0014	0,0001	0,0001	0,0001		
H2O	0,02	0,0002	0,0324	0,766	0,87	0,843	0,843	0,08		
Sabões	0,24	0,0024	0,4843	0,029	0,002	0,001	0,0010	0,00		
AGL	0,16	0,0	0,3	0,320	0,320	0,320	0,3	0,32		
Outros	0,47	0,0	0,9388	0,93	0,92	0,92	0,92	0,87		
Perdas										
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		
m (kg)	100,5	94,3	194,9	182,2	176,5	172,8	171,9	170,2		
V (l)	115,3	106,8	222,2	209,4	202,2	197,9	196,9	194,9		
Densidade(kg/L)	0,872	0,883	0,877	0,870	0,873	0,873	0,873	0,873		
Estado	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido		
T (°C)	30,0									
P (bar)										

Figura 3 - Planilha de balanço de massa para a produção de biodiesel - evaporador / lavadora / desumidificador e filtro



Embora obtidos em condições distintas, os valores encontrados aproximam-se dos relatados por Zhou e Boocock (2006) para o caso do equilíbrio de fases após etanolise: presença de 75,4 % do álcool e 19,3 % da glicerina na fase éster.

Já para o caso do catalisador na forma livre, neste estudo não foi detectada sua presença na fase éster, enquanto no trabalho citado anteriormente (Zhou e Boocock, 2006) foi identificado que 7,5 % do catalisador encontrava-se na fase superior. Tal fato pode ser devido a diferenças nas condições experimentais ou imprecisão na análise de alcalinidade livre.

Os dados da Figura 4 indicam ainda que, da quantidade total de sabões presentes após a reação, aproximadamente 33 % permaneceu na fase éster. Praticamente esta mesma proporção é encontrada analisando somente o sódio.

Para verificar a coerência dos dados de alcalinidade, foi realizado o balanço de massa para o sódio no sistema. Confirmou-se que a soma do sódio nas fases glicerina e éster (tanto na forma de catalisador quanto de sabões) era exatamente igual ao que havia sido adicionado deste elemento a partir da solução catalisadora (a saber, 0,78 kg).

A Tabela 2 apresenta os valores de coeficiente de distribuição em massa para cada componente, os quais foram calculados como sendo a razão entre sua massa estimada na fase éster e aquela na fase glicerina.

Cabe ressaltar que os dados apresentados são ainda preliminares e, portanto, necessitam de confirmação adicional. Além disso, pretende-se realizar também análises da quantidade de ésteres presentes nas fases, para avaliar sua perda por solubilização na fase glicerínica.

Tabela 2 – Coeficientes de distribuição nas fases éster e glicerina

Componente	Coeficiente de Distribuição (massa na fase éster/massa na fase glicerina)
Álcool	2,3
Glicerina Livre	0,36
Catalisador	0
Sabões	0,5
Sódio (Na)	0,49

3.3 Dados práticos: etapa de lavagem da fase éster

Para o processo de purificação da fase éster por meio de lavagens aquosas foram necessários três estágios (adição de 10 % em volume cada) para garantir o atendimento aos limites máximos de glicerina livre e de alcalinidade combinada (diretamente relacionado ao teor de sódio).

A Figura 5 apresenta a evolução dos teores determinados para alcalinidade, glicerina livre e combinada, para a fase éster antes da lavagem (após decantação da glicerina e evaporação do álcool) e para as fases ésteres resultantes de cada lavagem.

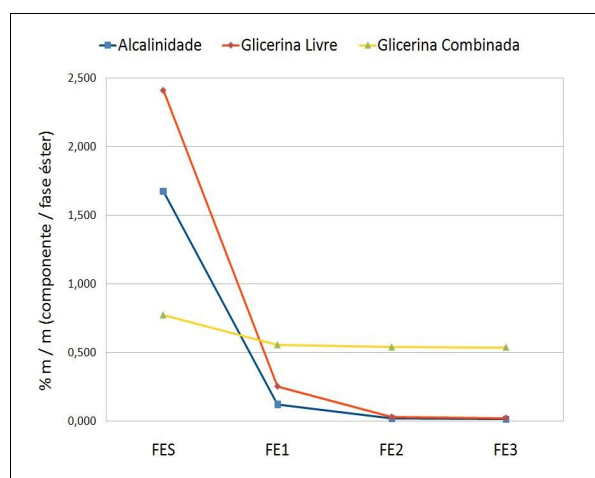


Figura 5 – Evolução dos teores de alcalinidade e glicerina após cada estágio de lavagem.



Pode-se perceber nitidamente que a maior parcela de redução de contaminantes ocorre no primeiro estágio de lavagem, conforme melhor demonstra a Figura 6. No caso da remoção de glicerina livre e alcalinidade, a porcentagem de redução global das lavagens foi de cerca de 99 % em relação à concentração inicial. Somente a primeira lavagem foi responsável por 90 a 93 % de redução.

Com relação à glicerina combinada, está relacionada ao teor de mono, di e triglicerídeos presentes na amostra e depende da conversão obtida na etapa de reação. Nota-se que este parâmetro encontra-se acima do limite máximo de qualidade especificado (0,25 % m/m) em todas as etapas do processo de purificação, porém é interessante notar que houve diminuição global de cerca de 30 % nas lavagens (sendo 28 % na primeira etapa. Acredita-se que possa haver extração de alguns tipos de monoglicerídeos (ou até mesmo diglicerídeos), auxiliada pela presença de álcool (em maior quantidade na primeira etapa). Tal comportamento exige mais estudos para confirmação e elucidação.

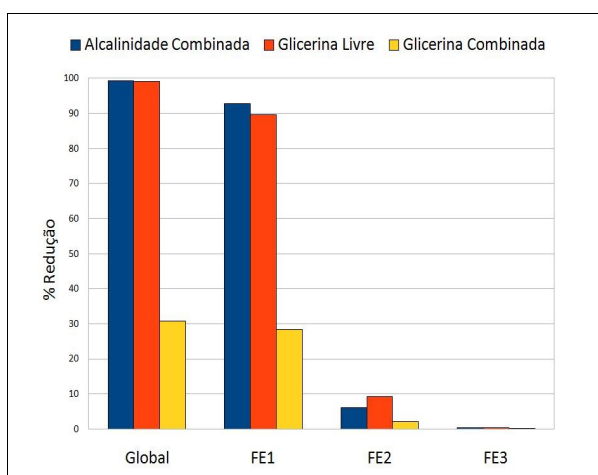


Figura 6 – Eficiência de redução dos teores de glicerina e alcalinidade no processo global de lavagem e em cada estágio.

3.4 Dados práticos: caracterização do biodiesel produzido

Na Tabela 3 apresenta-se a caracterização do lote de biodiesel produzido na batelada experimental em estudo. Tais resultados também serão posteriormente utilizados para o ajuste da planilha, o que poderá ser feito assim que for concluída a análise de teor de éster.

Tabela 3 - Características do biodiesel de girassol produzido

ENSAIO	RESULTADO	RANP nº 7	UNIDADE
Aspecto (Visual)	LC - 25 °C	LII (Obs.1)	---
Estabilidade à Oxidação, 110°C (EN 14112)	0,37	6 (mín.)	h
Número de Acidez (NBR 14448)	0,4	0,50 (máx.)	mg KOH/g
Índice de Iodo (EN 14111)	125	Anotar	gI ₂ /100g
Massa Específica a 20°C (NBR 7148)	876	850 - 900	kg/m ³
Microrresíduo de Carbono (ASTM D 4530)	0,16	0,050 (máx.)	% massa
Ponto de Entupimento (NBR 14747)	-7	19 (máx.)	°C
Corrosividade ao cobre, a 50 °C - 3h (NBR 14.359)	1a	1b (máx.)	--
Ponto de Fulgor (NBR 14.598)	148,5	100 (mín.)	°C
Viscosidade Cinemática a 40°C (NBR 10441)	4,7	3,0 - 6,0	mm ² /s (cSt)
Cálcio + Magnésio (EN 14538)	Ca 4 +Mg 1 (Obs.2)	5 (máx.)	mg/kg
Sódio + Potássio (EN 14538)	Na 4 + K < 2,0 (Obs. 2)	5 (máx.)	mg/kg
Fósforo (EN 14107)	Menor que 5,0 (Obs.2)	10 (máx.)	mg/kg
Teor de Álcool (EN 14110)	0,02	0,20 (máx.)	% massa
Teor de Éster (EN 14103)	Aguardando resultado	96,5 (mín.)	% massa
Glicerina Livre (EN 14105)	0,002	0,02 (máx.)	% massa
Glicerina Total (EN 14105)	0,6	0,25 (máx.)	% massa



ENSAIO	RESULTADO	RANP nº 7	UNIDADE
Monoglicérides (EN 14105)	2,04	Anotar	% massa
Diglicérides (EN 14105)	0,48	Anotar	% massa
Triglicérides (EN 14105)	0,00	Anotar	% massa

Observações:

1 – LC – Límpido e com impurezas / cristais, com anotação da temperatura de ensaio; LII – Límpido e isento de impurezas.

2 – Limite de detecção do equipamento – 2,0 mg/kg.

Pode-se notar que a referida amostra apresenta desvios em relação à especificação de qualidade definida pela resolução ANP nº 7. A estabilidade à oxidação apresenta valor muito abaixo do mínimo necessário, devendo ser avaliada a possibilidade de correção com adição de antioxidantes. Além disso, como já foi citado no item anterior, identifica-se a presença de material não reagido acima do aceitável, demonstrado pelo alto valor de glicerina total. Também pode estar relacionado a este fato o maior valor de microrresíduo de carbono. Tais fatos demonstram que é necessária a realização de testes adicionais para otimização do processo. De qualquer forma, ainda que não se tenha atingido a especificação do biodiesel, os resultados do balanço serão úteis para a realimentação da planilha que está sendo desenvolvida.

4. CONCLUSÕES

O levantamento das composições das diversas correntes no processo de produção de biodiesel fornece subsídios para maior compreensão das reações e do equilíbrio de fases em cada etapa do processo. Com base nos resultados experimentais, será possível ajustar a planilha de maneira a fornecer informações mais próximas da realidade. Esta constituir-se-á importante ferramenta para análise global do processo, facilitando a identificação das principais fontes de perdas no processo e de oportunidades para otimização de recursos, minimização de perdas e garantia de qualidade do produto final.

5. NOMENCLATURA

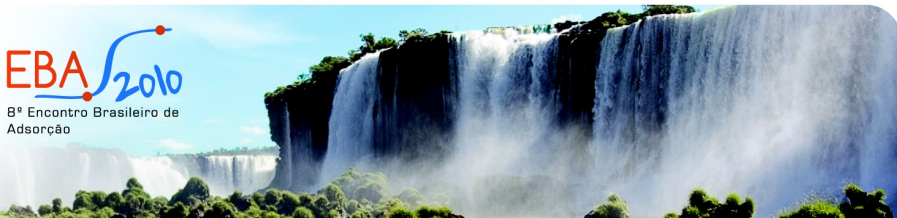
- **FES**: Fase éster após reação e separação de fases (antes das lavagens);
- **FE1, FE2, FE3**: Fase éster após primeira, segunda e terceira lavagens, respectivamente;
- **LII**: Límpido e isento de impurezas (classificação de aspecto do biodiesel);
- **LC** – Límpido e com impurezas / cristais (classificação de aspecto do biodiesel).

6. AGRADECIMENTOS

Às instituições: Iapar, SEAB, Alcopar, Basf, pelo fornecimento de insumos. Ao Fundo Paraná / Programa Paranaense de Bioenergia e ao Tecpar e à SETI, pelo aporte de recursos para realização da pesquisa. À Fundação Araucária, pela concessão de bolsa de iniciação científica (Edital 06/2009). À UFPR, pela viabilização de estágio.

7. REFERÊNCIAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo. Resolução nº 7 de 19 de março de 2008.
- AOCS – Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5ª ed. 2005, 2ª edição. Revisões até 2008.
- CNPE – Conselho Nacional de Política Energética. Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009.
- ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 443-450, 2002.
- ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, p. 429-436, May 2007.
- MONYEM, A.; Van GERPEN, J. H. The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine



Performance and Emissions. *Biomass & Bioenergy*, v. 20, p. 317-325, 2001.

PARENTE, E. J. S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Ceará: Fortaleza, 2003.

REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; FERRARI, R. A. *Grãos e Óleos Vegetais: Matérias-primas*. LAN/ESALQ/USP. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/2444materiasprimas.pdf>>. Acesso em: 15 ago.2005.

SILVA, P. R. F.; SANGOI, L. Época da Semeadura em Girassol: I. Efeitos no Rendimento de Grãos, Componentes do Rendimento, Teor de e Rendimento de Óleo.

Lavoura Arrozeira, v. 38, n. 361, p. 20-27, 1985.

TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas Ltda. *Manual de metodologias analíticas – Controle de processo de produção de biodiesel*. 2007.

YAMAOKA, R. S.; COSTA, A.; SOUZA, R.; FAUCZ, R.; OLIVEIRA, D. Programa Paranaense de Bioenergia “PR – Bioenergia”. Governo do Paraná, SEAB e IAPAR, 2004.

ZHOU, W.; BOOCOOCK D. G. B. Phase Distributions of Alcohol, Glycerol, and Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil. *JAACS*, v. 83, n. 12, 2006.