

Práticas na fabricação de biocombustíveis

Edson Mesquita

CADEIA DE CONTROLE DE QUALIDADE



CADEIA DE CONTROLE DE QUALIDADE



Aquisição da MP

A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta.

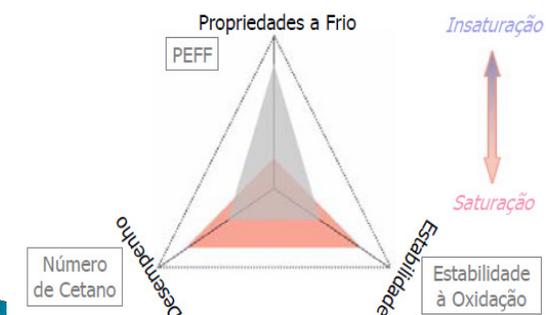


Aquisição da MP

SELEÇÃO DO ÓLEO OU MISTURA APROPRIADO

- ▶ Óleos vegetais e gorduras animais de quaisquer origem, puros ou misturados em quaisquer proporções, poderão constituir matéria-prima para o biodiesel.
- ▶ Aditivos de performance podem ser adicionados;
- ▶ O material graxo usado na produção de biodiesel determinará suas características.
- ▶ A composição dos ácidos graxos ajuda a prever o comportamento final do produto.

PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO



NÚMERO DE CETANO

- ▶ O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga.
- ▶ O número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo.

NÚMERO DE CETANO

- ▶ De acordo com a origem, cada tipo de biodiesel terá um valor típico de NC;
- ▶ O NC aumenta com o tamanho da cadeia;
- ▶ Cadeias saturadas terão elevados valores de NC (>60);
- ▶ Cadeias poli-insaturadas terão baixo NC (<30).

PONTO DE FLUIDEZ

- ▶ Ponto de fluidez é a menor temperatura em que o combustível ainda escoar. Este ponto é uma medida importante para a determinação das características de armazenagem e de transporte do combustível na instalação.
- ▶ Não há uma relação direta entre o ponto de fluidez e a viscosidade do óleo combustível.
- ▶ Ésteres insaturados agem como depressores do ponto de fluidez.

Ponto de Névoa

- ▶ É definido como a menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação numa amostra do produto, indicado o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar-se do diesel.
- ▶ Valores do Ponto de Névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida do motor e a perdas de potência do equipamento devido a obstrução, por parafinas, das tubulações e filtros do sistema de combustível.

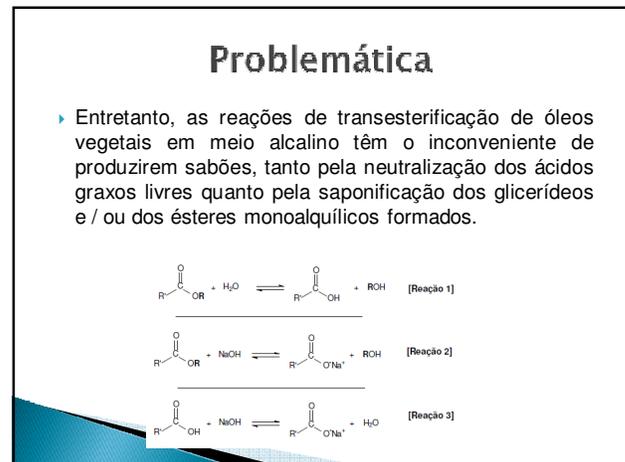
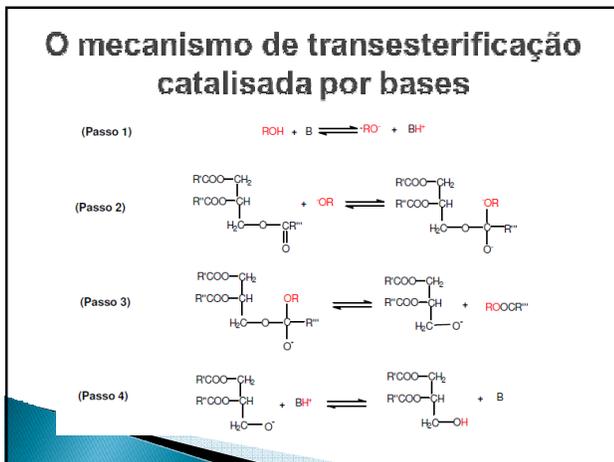
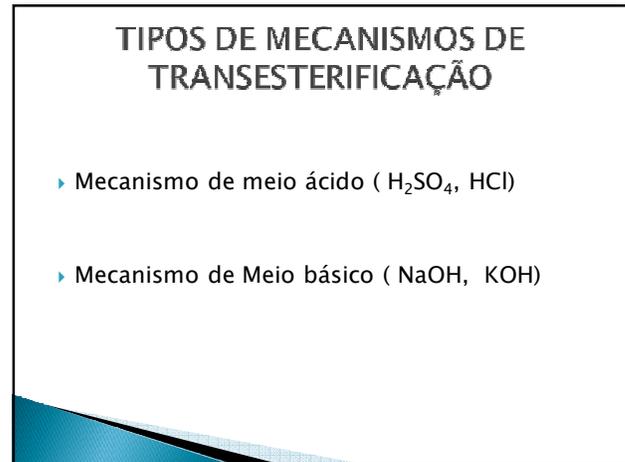
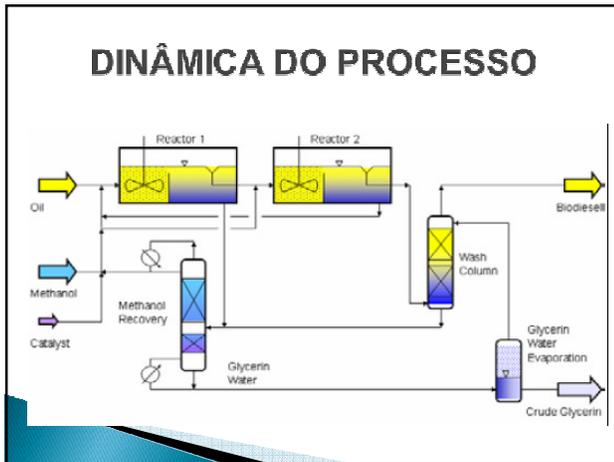
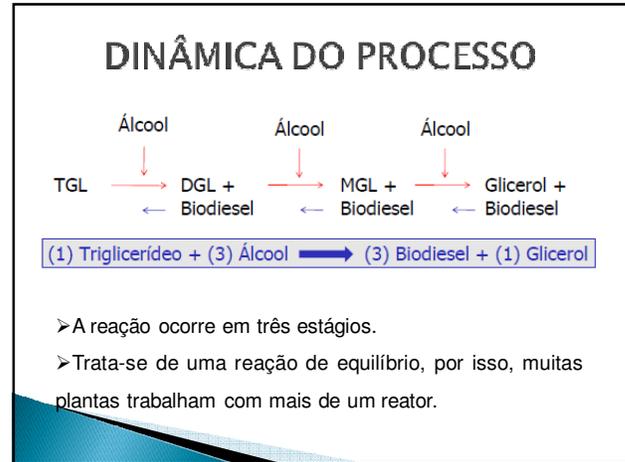
CADEIA DE CONTROLE



CADEIA DE CONTROLE

PRÉ-PROCESSAMENTO

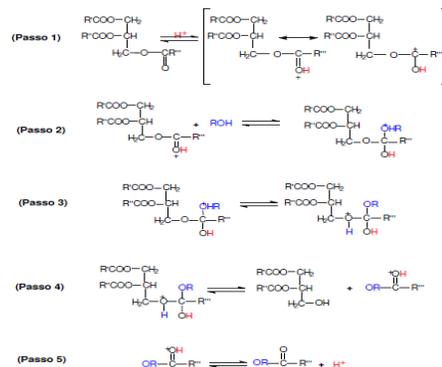
- ▶ Necessário para os óleos vegetais brutos, ou parcialmente refinados, bem como para os óleos usados.
- ▶ Na degomagem são removidos compostos fosfatados (consumo de catalisador e acúmulo de água) e metais (cálcio, magnésio, cobre e ferro).
- ▶ Neutralização ou esterificação para a remoção de ácidos graxos livres.
- ▶ Desidratação para remoção de água.



Problemática

- ▶ Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel.
- ▶ Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70 °C aprox.), vários parâmetros tais como tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação e pureza dos reagentes influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres monoalquílicos.

O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos



Transesterificação por ácidos

- ▶ Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese.
- ▶ Se houver água no meio reacional uma possível reação secundária que pode ocorrer durante a transesterificação catalisada por ácidos é a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos. Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos.

Síntese do biodiesel – Catalisadores

- ▶ **Catálise homogênea:** ácidos e básicos.
- ▶ **Catálise heterogênea:** ácidos, básicos e enzimáticos.
 - **Catálise enzimática:** As lipases são facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis, freqüentemente tolerantes a solventes orgânicos, regioseletivas e/ou enantiosseletivas. Devido a essas características, esses biocatalisadores são ferramentas valiosas em síntese orgânica e há muitas pesquisas sobre a produção de biodiesel catalisada por lipases.

TECNOLOGIA

Metanol X Etanol

	<i>Metilica</i>	<i>Etilica</i>
Tecnologia	Dominada	Em desenvolvimento
Complexidade	Menor	Maior
Disponibilidade	Importada	Excedente no Brasil
Toxidez e riscos à segurança	Altos	Baixos
Sustentabilidade ambiental	Parcial	Total
Investimentos	Alto	Baixo

PROBLEMAS OPERACIONAIS

- ▶ Conversão incompleta: presença de mono-, di- e triglicerídeos no biodiesel.
- ▶ Separação de fases insuficiente: glicerol livre, metanol e catalisador no biodiesel.
- ▶ Lavagem inadequadas: presença de Ca e Mg no biodiesel (utilização de água dura); metanol e glicerol não removidos.
- ▶ Desidratação insuficiente: elevado teor de água no biodiesel.

CADEIA DE CONTROLE

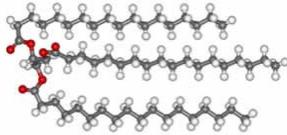


PONTOS CRÍTICOS NO ARMAZENAMENTO

- ▶ Reflexos das propriedades a frio:
 - Comportamento típico das gorduras: cristalização
 - Presença e efeito dos núcleos de cristalização.
- ▶ Estabilidade:
 - Escolha dos materiais utilizados no tanque
 - Influência do ar e da temperatura
 - Fatores ocultos.
- ▶ Acúmulo de água e contaminação por outros compostos.

E SE A CONVERSÃO NÃO FOI COMPLETA?

- ▶ Presença de mono (uma cadeia), di (duas cadeias) e triglicerídeos (3 cadeias).



- ▶ Esses glicerídeos são responsáveis pela iniciação do processo de cristalização em temperaturas mais elevadas.

EFEITOS DOS MONOGLICERÍDEOS

- ▶ Os monoglicerídeos originários da palma e do sebo são bastante críticos.
- ▶ Tem sido demonstrado que biodiesel com elevado teor de monoglicerídeo cristaliza em temperaturas bem maiores que a média ponto de névoa: 18°C vs 5°C.
- ▶ Essa cristalização ocorre lentamente, mas em velocidades mais elevadas que o esperado.

ESTABILIDADE QUÍMICA

- ▶ Biodiesel é suscetível à oxidação da mesma forma que os óleos e gorduras.
- ▶ Os antioxidantes naturais podem ser removidos durante o processamento. Com isso, o biodiesel perde sua proteção natural.
- ▶ O biodiesel insaturado (C16:1, C18:1, C20:1) se oxida mais rapidamente, especialmente os poli-insaturados (C18:2 ácido linoleico e C18:3 ácido linolênico).

ESTABILIDADE QUÍMICA

- ▶ Na oxidação, hidroperóxidos são formados. Eles iniciam a polimerização do biodiesel formando gomas, sedimentos e compostos ácidos, bem como atacando elastômeros.
- ▶ O que estimula a oxidação do biodiesel?
 - Presença de oxigênio e água
 - Contato com metais com ação catalítica: cobre, ligas de cobre e ferro.
 - Elevadas temperaturas.

FORMAS DE DETERMINAÇÃO

- ▶ Determinação da presença de poli-insaturados:
 - Índice de Iodo (calculado e medido) – máx 120
 - Teor de éster metílico de ácido linolênico (C18:3) máx 12% m/m.
- ▶ Método Rancimat (oxidação acelerada) – mín 6 h.



Número de Acidez Total – máx 0,5 mg/g KOH.

CONTAMINAÇÃO POR ÁGUA

- ▶ Água dissolvida faz parte da composição do biodiesel (água de lavagem, água acumulada durante o estoque ou armazenagem).
- ▶ Água livre pode ser drenada.
- ▶ Água dissolvida varia na faixa de 40 ppm a 1500 ppm (saturado), a 25°C.
- ▶ Mesmo sob condições adequadas de armazenagem, o teor de água pode aumentar até 3 vezes a degradação do combustível.

Armazenagem

- ▶ A estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente.

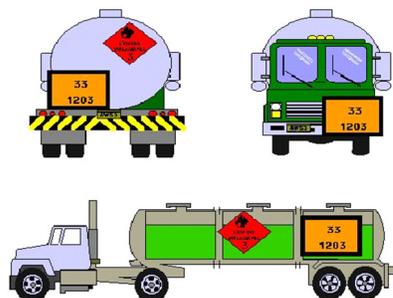


Estocagem

- ▶ para assegurar que o combustível chegue com qualidade até o consumidor, é necessário conhecer também as condições ideais de armazenamento garantindo que não haja degradação das propriedades físico-químicas durante o período de armazenagem.

Transporte

Transporte a granel



Transporte

- ▶ Existem alguns aspectos importantes como o enquadramento do biodiesel, como produto perigoso, pois sua especificação admite a presença de traços de metanol, que é considerado inflamável e tóxico.
- ▶ O grupo de trabalho propôs que o Biodiesel (B-100) seja classificado, para fins de transporte de acordo com o número ONU 3082, que enquadra a substância transportada como de risco para o meio ambiente e é de classe de risco 9, substância e artigos perigosos e diversos

Transporte

- ▶ Quanto a mistura óleo diesel/biodiesel (B-X), a classificação adotada está de acordo com o número ONU 1202 (óleo diesel) e se enquadra na classe de risco 3 (líquido inflamável).

Regulamento Técnico da Qualidade

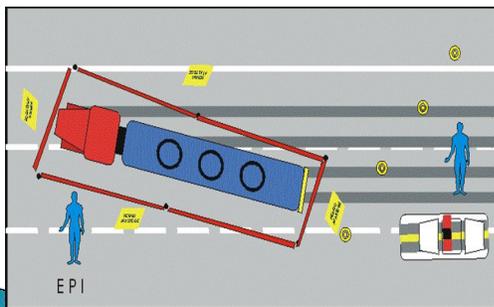
ANEXO DA PORTARIA INMETRO N.º 91 / 2009
REGULAMENTO TÉCNICO DA QUALIDADE 7c - INSPEÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTOS COM PRESSÃO MÁXIMA DE TRABALHO ADMISSÍVEL DE 690 kPa PARA O TRANSPORTE RODOVIÁRIO DE PRODUTOS PERIGOSOS A GRANEL - LÍQUIDOS

1. OBJETIVO

Estabelecer os critérios para o programa de avaliação da conformidade para inspeção na construção, reparo ou reforma de equipamentos utilizados no transporte rodoviário de produtos perigosos dos grupos 2, 4, 7, e 27(A1, A2, A3, A4, A5, B, C e G), construídos em aço carbono, aço inoxidável ou alumínio, com pressão máxima de trabalho admissível até 690 kPa, em atendimento ao Decreto n.º 96.044/88, visando aumentar o nível de segurança desses equipamentos.

2. DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Decreto n.º 96.044/88 Aprova o regulamento para o transporte rodoviário de produtos perigosos.
 RTQ Instrução para preenchimento de registros de inspeção da área de produtos perigosos.
 RTQ 7i Inspeção periódica de equipamentos com pressão máxima de trabalho admissível de 690 kPa para o transporte rodoviário de produtos perigosos a granel - líquidos.
 RTQ 36 Inspeção de revestimento interno de equipamento para o transporte rodoviário de produtos perigosos a granel - construção e periódica.



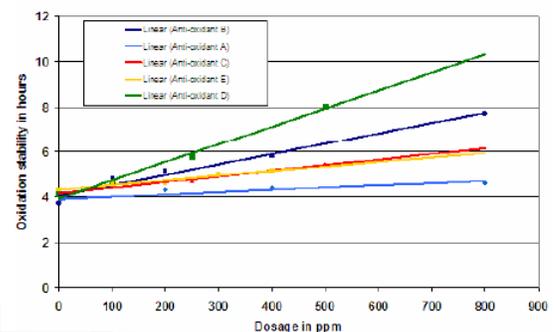
CADEIA DE CONTROLE



MELHORIA DE PERFORMANCE

- ▶ Deficiências do biodiesel podem ser remediadas com aditivos de performance.
- ▶ Os aditivos mais comuns são os antioxidantes e melhoradores de fluxo a baixas temperaturas.
- ▶ Em princípio, aditivos para óleo diesel podem funcionar no biodiesel, mas devem ser testados previamente.
- ▶ Alguns fabricantes fornecem pacotes de aditivos.

DESEMPENHO DOS ADITIVOS



OUTROS ASPECTOS

- ▶ Elevada concentração de metanol – redução do ponto de fulgor.
- ▶ Elevado teor de fósforo – envenenamento dos catalisadores.
- ▶ Sódio e Potássio (presentes no catalisador para produção de biodiesel) – formação de cinzas.
- ▶ Viscosidade – indicativos de problemas de conversão do óleo em biodiesel, oxidação ou contaminação por óleo lubrificante no motor.

USO DE ÓLEOS VEGETAIS

- ▶ Problemas na partida a frio.
- ▶ Entupimento de filtro, linhas e bicos injetores.
- ▶ Formação de coque no pistão e cabeçote de motor.
- ▶ Falhas na lubrificação.

CARATERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS

- ▶ Elevada viscosidade
- ▶ Apresenta gomas naturais em sua composição
- ▶ Baixo número de cetano
- ▶ Presença de ácidos graxos livres
- ▶ Formação de compostos poliméricos poli-insaturados
- ▶ Formação de acroleína

CARATERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS

- ▶ A **acroleína** ou **propenal**, de fórmula química C_3H_4O é um composto de aldeído etilênico obtido pela desidratação da glicerina por bactérias. É um composto líquido e, possui odor e sabor amargo. Pode ser produzido no motor quando este utiliza como combustível o óleo vegetal cru.
- ▶ Quando o glicerol ($C_3H_8O_3$) é aquecido a $260^\circ C$, ele se decompõe em acroleína.

USO DE ÓLEOS VEGETAIS



motor 4 cil., com 200 horas de utilização com 100% girassol bruto



USO DE ÓLEOS VEGETAIS



Motor 6 cil., com 600 horas de utilização com 80% óleo de soja bruto



USO DE ÓLEOS VEGETAIS



Motor 6 cil., com 600 horas de utilização com 80% óleo de soja bruto



Propriedades e Especificações

- Para que o biodiesel seja aceito no mercado é imprescindível que esteja em conformidade com determinadas especificações.
- Os parâmetros que constituem as especificações de controle de qualidade do biodiesel podem ser divididos em parâmetros gerais, também utilizados na especificação do óleo diesel, e em parâmetros criados para a especificação do biodiesel – definidos pela composição química e pureza dos ésteres monoalquílicos de ácidos graxos.

Especificação para o biodiesel.

Características	Unidades	Limites	Especificações		Propriedades dependentes	
			Típicas do óleo diesel	Criadas para o Biodiesel	Do processo de produção	Da matéria-prima
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	✓			
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,060	✓		x	
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	Anotar (1)	✓		x	x
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	✓		x	
Enxofre total, máx.	% massa	0,001	✓		x	x
Corrosividade ao cobre	-	1	✓			
Número de Cetano, min.	-	45	✓			x
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(2)	✓		x	x
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	✓		x	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	✓		x	
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02		✓	x	
Glicerina total, máx.	% massa	0,38		✓	x	
Aspecto	-	LII (3)	✓		x	
Destilação: 95 % vol.	°C	360 (4)		✓		
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	Anotar (5)	✓		x	x

Especificação para o biodiesel.

Características	Unidades	Limites	Especificações		Propriedades dependentes	
			Típicas do óleo diesel	Criadas para o Biodiesel	Do processo de produção	Da matéria-prima
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5		✓	x	
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar		✓		x
Monoglicérido, máx.	% massa	1,00		✓	x	
Diglicéridos, máx.	% massa	0,25		✓	x	
Triglicéridos, máx.	% massa	0,25		✓	x	
Sódio + Potássio	mg/kg	10		✓	x	
Fósforo, máx.	mg/kg	10		✓	x	
Estabilidade a oxidação a 110 °C	h	6		✓		x

Propriedades referentes a matéria-prima

Viscosidade: é a medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante.

- Número de cetano (NC)** é o primeiro indicativo da qualidade de um combustível para motores do ciclo diesel; a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel pode ser medida pelo número de cetano.

Propriedades referentes a matéria-prima

O índice ou valor de iodo é um parâmetro que determina a quantidade total de insaturações de um óleo ou de seus derivados. É um dos parâmetros de identidade dos óleos e gorduras e o biodiesel apresentará índice de iodo semelhante ao dos triglicéridos precursores do combustível.

Estabilidade oxidativa diminui com o aumento no número de insaturações no ácido graxo.



Propriedades referentes a matéria-prima

- ▶ **Ponto de névoa** a tendência à solidificação do combustível é avaliada através das propriedades relacionadas com a estabilidade ao frio, ou seja temperatura inicial de cristalização dos componentes saturados do combustível.
- ▶ **Ponto de fluidez** (temperatura em que o combustível não flui mais).



Propriedades referentes a matéria-prima

Densidade variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar combustível adequada, aumentando, assim, a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.



Propriedades referentes ao Processo

- ▶ **Índice de acidez**, a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra. É a medida direta da quantidade de ácido graxo livre presente no B100 ou de ácido utilizado como catalisador.
- ▶ **A corrosividade ao cobre** também é um parâmetro que monitora a presença de ácidos no combustível e, para o biodiesel, a não conformidade com este parâmetro está relacionado com o teor de ácidos graxos livres.

Propriedades referentes ao Processo

- ▶ **Água e de sedimentos** em níveis superiores àqueles pré-fixados é altamente prejudicial ao biodiesel, pois acelera sua deterioração e prejudica sua combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível.
- ▶ **Teor de glicerina livre** refere-se ao glicerol presente no combustível devido à separação incompleta das fases após o término da transesterificação.

Propriedades referentes ao Processo

- ▶ **Glicerina ligada** é denominada, como a soma de mono, di e triglicerídeos (ésteres de glicerol), considerados contaminantes.
- ▶ **Glicerina total** é o somatório da glicerina livre e ligada.
- ▶ **resíduo de carbono** correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo combustível na câmara de combustão.

Propriedades referentes ao Processo

- ▶ O **Ponto de fulgor** é a temperatura na qual o combustível entra em ignição quando exposto a uma chama ou faísca. É determinante para a classificação quanto à inflamabilidade de um material.
- ▶ O **teor de cinzas** é um indicador importante da quantidade de resíduo metálico no combustível. A maior fonte de resíduo metálico são os resquícios de catalisador, principalmente quando emprega-se catálise homogênea.

Propriedades referentes ao Processo

Lubricidade - A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando-se a viscosidade e a tensão superficial. Diferente dos motores movidos gasolina, os motores movidos a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente suas peças em movimento.

Propriedades referentes ao Processo

► **Ponto de Fulgor ou Flash Point** - É a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol (100 °C conforme redução da ANP), é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

Destilador Automático (Herzog - HDA625)



TG, DTA e TMA (Shimadzu - TA50)



Ponto de Fulgor (Herzog)



ESPECTROFOTÔMETRO INFRA-VERMELHO (Petrospec GS1 000)



**Cromatógrafo Gasoso/Espectrômetro de Massa
(Shimadzu)**

