

Química

Produção do biodiesel exige agentes e cuidados específicos

Marisa Aparecida Bismara Regitano d'Arce e Thais Maria Ferreira de Souza Vieira*



ACERVO PETROBRAS

Desde o início do século XX, já se sabe que o óleo vegetal pode ser utilizado em motores como combustível. O seu uso energético foi proposto por Rudolph Diesel, a pedido do governo francês, durante a Exposição Mundial de Paris, utilizando óleo de amendoim *in natura*. O maior custo de produção e a menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo levaram a alternativa ao esquecimento. Durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais voltaram a ser empregados como combustíveis de emergência e para outros fins. Na grande crise da alta dos preços do petróleo, na década de 80, o tema voltou à discussão. Existiria um substituto renovável para o diesel? À época, o dendê foi a cultura cogitada como matéria-prima, devido ao alto rendimento em óleo por área de plantio, e a primeira patente de produção de biodiesel viria a ser depositada no Brasil.

Reator de produção de biodiesel; Rio de Janeiro: março 2007

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol. Sua aplicação direta nos motores é limitada, em virtude de algumas propriedades físicas – como a alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter polinsaturado – que implicam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta. A busca pela redução da viscosidade dos óleos vegetais passa por processos como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples e promove a obtenção de combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel para motores de ignição por compressão.

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de

soja, porém todos os óleos vegetais, bem como as gorduras animais, podem ser transformados em biodiesel. No Brasil, as opções vão dos óleos comestíveis (soja, girassol, amendoim, algodão, dendê) aos não comestíveis (pinhão-mansão, nabo-forrageiro, mamona), às gorduras animais (sebo) e aos óleos reciclados de fritura. A composição em ácidos graxos determina as propriedades físicas – dentre elas, o ponto de fusão – e químicas – de estabilidade oxidativa – da matéria de origem e, conseqüentemente, do produto final.

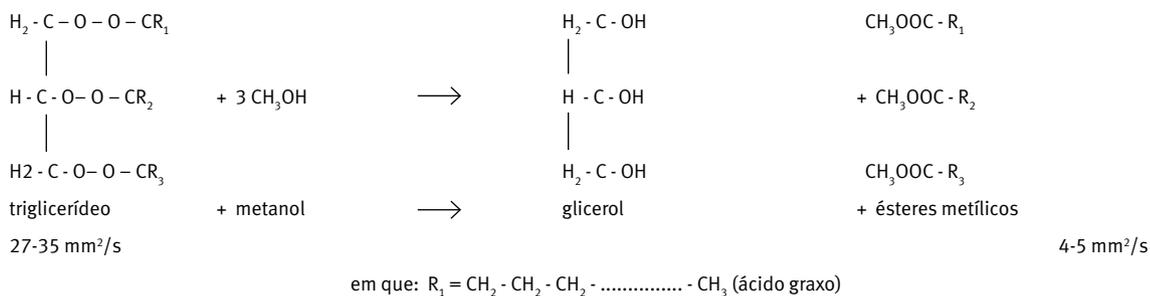
O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres de ácidos graxos resultantes da transesterificação de matérias graxas com um álcool de cadeia curta. A transesterificação de óleos ou gorduras consiste na quebra dos triacilgliceróis, liberação dos ácidos graxos da estrutura glicerídica e a sua reação com álcool monovalente, metanol ou etanol, produzindo monoésteres de ácidos graxos, de viscosidade bastante reduzida, em comparação com

os triglicerídeos (Figura 1) ou com os ácidos graxos livres (Figura 2). No primeiro caso, ocorre a troca de três moléculas de metanol com uma de glicerol, sem formação de água. O glicerol formado deve ser recuperado na separação de fases.

Ésteres de álcoois etílico ou metílico são produzidos dessa reação direta com a gordura e retirada do glicerol, geralmente com um catalisador alcalino. Se a transesterificação é incompleta, mono e diglicerídeos podem se formar – essa reação também pode ocorrer entre ácidos graxos livres e os álcoois mencionados. Cada molécula de ácido graxo será esterificada por uma molécula de metanol ou etanol, com a produção de uma molécula de água, por ponte de éster formada (Figura 2).

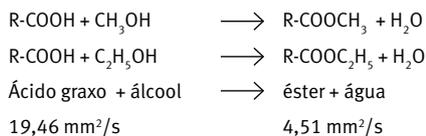
A reação que envolve a substituição do grupamento alcoxila de um éster por outro grupamento é normalmente reversível e exige um catalisador e condições especiais para que seja conduzida num

FIGURA 1 | ALCOÓLISE (METANÓLISE) DE UM TRIGLICERÍDEO



Fonte: Elaborada pelas autoras

FIGURA 2 | METANÓLISE OU ETANÓLISE DE UM ÁCIDO GRAXO



Fonte: Elaborada pelas autoras



Tanque no pólo industrial de Guamaré; RN; abril 2007

sentido único. A alcoólise ocorre em etapas, nas quais são formados ânions di e monoglicerinos que, na qualidade de intermediários, contribuem para o equilíbrio e homogeneidade do meio, agindo como precursores do catalisador. Os catalisadores são agentes químicos que reduzem o tempo e a temperatura necessários para a reação. Os mais utilizados para reações em baixa temperatura são os alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), pois são de uso simplificado e de custo acessível, sendo ativos em baixas quantidades e em baixas temperaturas, além de não exigirem equipamentos de materiais especiais. Quanto melhor a qualidade inicial do óleo, melhores são os resultados da reação.

Traços de umidade inativam os catalisadores. Exigem-se teores de umidade inferiores a 0,01% (p/p). Ácidos graxos livres e peróxidos também afetam o desempenho do catalisador e devem ser mantidos em níveis de 0,1% acidez oléica e 1,0 meq O_2 /kg, respectivamente. Preenchidas essas exigências, teores inferiores a 0,4% (p/p) de catalisador são suficientes. Teores muito altos de catalisador podem

levar a perdas por saponificação. Com a adição do catalisador, forma-se uma coloração marrom avermelhada, indicando a ativação do verdadeiro catalisador e o início da reação. A coloração se intensifica com o processo, que é finalizado com a adição de água ou solução ácida diluída, passados 30 a 60 minutos. A transesterificação catalisada por NaOH com álcool 99,5% não favorece a separação com glicerol, ao passo que com etóxido e metóxido de sódio, há mais facilidade de separação. Porém, eles são catalisadores de mais alto custo.

O metanol tem seu uso mais conhecido, pois a produção de ésteres metílicos na indústria oleoquímica já é tradicional. Além disso, a reação de produção de biodiesel pela rota etílica é muito mais lenta do que pela rota metílica. Considerando as massas molares, o consumo de metanol é cerca de 10% da massa de óleo processado, enquanto que o de etanol é de cerca de 15% em relação ao peso da matéria-prima. Além disso, a separação do etanol dos ésteres é mais difícil do que a do metanol. Industrialmente, isso representa maiores custos e investi-

mentos para a etapa de purificação no processo produtivo do biodiesel. Uma vez produzidos, os ésteres podem ser empregados puros ou em mistura com óleo diesel, em função da disponibilidade, das propriedades de ponto de fusão dos ácidos graxos constituintes, que determinarão a viabilidade. Os co-produtos da reação destinam-se para alimentação animal, indústria alimentícia, farmacêutica ou cosmética. 

* **Marisa Aparecida Bismara Regitano d'Arce** (mabra@esalq.usp.br) e **Thais Maria Ferreira de Souza Vieira** (tvieira@esalq.usp.br) são professoras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da USP ESALQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERNARDINI, E. *Vegetable oils and fats processing*. Rome: B. E. Oil, 1983. v. 2, cap. 14.
- FAUR, L. Interesterification technology. In: KARLESKIND, A.; WOLFF, J.-P. (Eds.). *Oils and fats manual: a comprehensive treatise*. Paris: Intercept, 1996. v. 1, p. 326-327.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. Chemical interesterification of food lipids: theory and practice. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 1998. Cap. 10.