



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PAULO HENRIQUE NARDON FELICI

**MINI-USINA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS
VEGETAIS PARA COMUNIDADES ISOLADAS DE
PEQUENOS PRODUTORES: AVALIAÇÃO OPERACIONAL DE
UM PROTÓTIPO**

Londrina
2007

PAULO HENRIQUE NARDON FELICI

**MINI-USINA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS
VEGETAIS PARA COMUNIDADES ISOLADAS DE
PEQUENOS PRODUTORES: AVALIAÇÃO OPERACIONAL
DE UM PROTÓTIPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Ricardo Ralisch

Londrina
2007

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F314m Felici, Paulo Henrique Nardon.
Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores : avaliação operacional de um protótipo / Paulo Henrique Nardon Felici. – Londrina, 2008.
37f. : il.

Orientador: Ricardo Ralisch.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2008.

Bibliografia: f. 35-37.

1. Biodiesel – Teses. 2. Usinas de craqueamento térmico – Teses.
3. Óleo de soja – Teses. I. Ralisch, Ricardo. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDU 665.3

PAULO HENRIQUE NARDON FELICI

**MINI-USINA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS
VEGETAIS PARA COMUNIDADES ISOLADAS DE
PEQUENOS PRODUTORES: AVALIAÇÃO OPERACIONAL DE
UM PROTÓTIPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Agronomia, da Universidade
Estadual de Londrina.

Aprovada em: 30/11/2007

BANCA EXAMINADORA

Dra. Cristiane Sanchez Farinas	EMBRAPA
Dr. Márcio Turra de Ávila	EMBRAPA
Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes (suplente)	UEL
MSc. Décio Luiz Gazzoni (suplente)	EMBRAPA

Prof. Dr. Ricardo Ralisch
Orientador
Universidade Estadual de Londrina

EDICATÓRIA

A Deus, por me dar sabedoria, aos meus pais e familiares que em nenhum momento pouparam esforços para que este sonho se realizasse, e aos meus amigos, pelo incentivo constante.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por estar presente em todos os momentos de alegrias e dificuldades, agradeço pela vida;
- A meus pais José Aparecido Felici e Elizabeth Estela Nardon Felici, por todo esforço e motivação em minha formação;
- Aos meus irmãos Bruno Nardon Felici e Ana Carolina Nardon Felici, pela motivação e carinho;
- Ao Engenheiro Agrônomo e pesquisador da Embrapa, MSc. Décio Luiz Gazzoni, pelo apoio e confiança depositados;
- Ao Engenheiro Mecânico e pesquisador da Embrapa, Dr. Márcio Turra de Ávila, pelo apoio, troca de experiência, sugestões e companheirismo;
- Ao Professor Dr. Ricardo Ralisch, pela orientação, troca de experiência e novas idéias;
- Ao técnico agrícola e funcionário da Embrapa, Fernando Portugal, pelo companheirismo e pela intensa ajuda no desenvolvimento dos trabalhos;
- Ao Engenheiro Agrônomo e pós-graduando na Universidade Estadual de Londrina, José Luis Bernardo Borges, pelo auxílio nos experimentos e companheirismo em todos os momentos;
- Ao Engenheiro Agrônomo e pesquisador da Embrapa, Dr. Claudinei Andreoli, pelo apoio na realização dos trabalhos;
- À Professora e amiga Dra. Valéria Carpentieri Pípolo, pelo convívio, ensinamentos, conselhos e amizade durante todo o período de graduação e pós-graduação;

- À Professora Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes, pelos ensinamentos e conselhos na realização dos trabalhos;
- À Universidade Estadual de Londrina (UEL) e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), pela possibilidade de realização deste trabalho;
- A CAPES, pela concessão de bolsa de estudo durante o período da pós-graduação;
- Àqueles que passaram pela minha vida e que me esqueço de citar, meu sincero muito obrigado;
- A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho;
- Àqueles que sempre acreditaram na importância deste assunto e deste trabalho para o desenvolvimento científico, social e econômico do Brasil.

FELICI, P.H.N. **Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores: Avaliação operacional de um protótipo**. 2007. 37f. Dissertação de Mestrado em Agronomia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

Uma mini-usina para transformação de óleos vegetais em biocombustível, em pequena escala, inclusive em comunidades isoladas, foi desenvolvida pela Universidade de Brasília (UnB) em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). A rota química utilizada foi a pirólise que, quando comparada à transesterificação, apresenta a vantagem de não utilizar álcool como reagente e hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador. A matéria-prima utilizada em todos os ensaios foi o óleo de soja refinado. O objetivo deste trabalho foi descrever e avaliar a instalação e o funcionamento da mini-usina de craqueamento, bem como elencar as precauções e medidas de segurança para sua operação e manutenção. A mini-usina sofreu alterações físicas e alguns de seus componentes foram otimizados. O sistema de aquecimento foi alterado, desenvolveu-se um novo sistema de vedação para a torre de destilação, um pré-aquecedor do óleo vegetal foi adicionado ao processo e foram encontradas soluções para evitar a emissão de substâncias voláteis ao ambiente. Para conferir segurança à operação e manutenção da mini-usina, equipamentos de proteção individual (EPIs) foram listados bem como métodos seguros de operação foram identificados e implementados. A mini-usina encontra-se em processo de aperfeiçoamento constante e, a cada nova modificação, as amostras de biocombustível coletadas têm apresentado melhorias e o processo de operação da mini-usina tem sido otimizado. A viscosidade do biocombustível produzido ainda se encontra acima das especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP) - embora muito próximo - e novas mudanças estão sendo incorporadas para solucionar esta não conformidade.

Palavras-chave: Energia renovável. Biocombustível. Biodiesel. Pirólise. Óleo de Soja.

FELICI, P.H.N. **Mini thermal cracking plant of vegetable oils for isolated communities of small farmers: Operational evaluation of a prototype.** 2007. 37f. Dissertação de Mestrado em Agronomia – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

A mini plant for transforming vegetable oils into biofuel, on a small scale, even in remote places, was developed by the Universidade de Brasília (UnB), associated to the Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). The technological route used was pyrolysis, that compared to the transesterification process, presented advantages of not required alcohol as reagent or sodium or potassium hydroxide as catalyst. The feedstock used for all tests was refined soybean oil. The main objective of the present study was to describe and to evaluate the mini plant installation and operation, as well as the precautions and safety steps for its operation and maintenance. The mini plant underwent several physical changes and some aspects were optimized. The source for the heat system was changed, a new sealing system was developed to control the leakage on the distillation tower, a vegetable oil pre-heater was added to the process and solutions to minimize the volatile emissions in the environment were incorporated. For the mini plant safe operation and maintenance, individual protection equipments (IPEs) were listed and required. The mini plant is still being improved and after each new modification, the biofuel samples collected are getting closer to the technical specification, as well as the mini plant whole operation has been optimized. The biofuel viscosity is still out of specification of the Agência Nacional de Petróleo (ANP) for diesel fuel and new changes are being incorporated to the process to overcome this non-conformity.

Keywords: Renewable energy. Biofuel. Biodiesel. Pyrolysis. Soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Transesterificação de triglicerídeos, utilizando etanol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos	9
Figura 2.2 Esquema da reação de craqueamento de um triglicerídeo (componente de um óleo vegetal). Suarez, 2006a.....	10
Figura 3.1 Área definida para construção da mini-usina na Embrapa Soja.....	18
Figura 3.2 Complexo da mini-usina na Embrapa Soja e seus componentes	18
Figura 3.3 Localização estratégica dos reservatórios de óleo vegetal da mini-usina na Embrapa Soja.....	20
Figura 3.4 Unidade de pré-aquecimento do óleo vegetal da mini-usina na Embrapa Soja.	20
Figura 3.5 Identificação do reator e da torre de destilação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	21
Figura 3.6 Visão interna de um prato da torre de destilação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	22
Figura 3.7 Visão interna do reator, onde se vêem os quatro resistores elétricos da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	23
Figura 3.8 Torre de destilação, painel de leitura da temperatura dos pratos e painel de controle de temperatura do reator da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.	24
Figura 3.9 Tubos de saída do biocombustível da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	25
Figura 3.10 Recipientes para coleta do bio-óleo produzido na mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	26
Figura 3.11 Recipiente para condensação de vapores da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	26
Figura 3.12 Recipiente para lavagem e queima dos voláteis resultantes do processo da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....	27
Figura 3.13 Reator da mini-usina de craqueamento de óleos vegetais com orifícios dos resistores elétricos vedados (Embrapa Soja).	30
Figura 3.14 (a) Prato da torre de destilação de óleos vegetais com junta de silicone e (b) prato com junta de amianto, da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.	31

Figura 3.15 (a) Respirador, (b) luvas de segurança e (c) avental, EPIs necessários para operação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.....33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de análise de bio-óleo derivado de óleos de soja, dendê e mamona de acordo com Lima et al. (2004).....12

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP - Agência Nacional de Petróleo
ASTM - American Society for Testing and Materials
B2 - Diesel com mistura de 2% de biodiesel
B100 - Biodiesel Puro
COCAMAR - Cooperativa Agroindustrial de Maringá
D - Diesel
Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPI - Equipamento de Proteção Individual
FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos
GET - Global Energy and Telecommunication
GLP - Gás Liquefeito de Petróleo
LMC/IQ - Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MB - Métodos Brasileiros
NBR - Normas Brasileiras Registradas
PNA - Plano Nacional de Agroenergia
PQS - Pó Químico Seco
UEL - Universidade Estadual de Londrina
UNB - Universidade Nacional de Brasília

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Histórico e repercussão do projeto	4
2.2 Importância do biodiesel.....	6
2.3 Transesterificação	8
2.4 Craqueamento térmico	9
2.5 Balanço energético.....	12
3. ARTIGO: MINI-USINA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA COMUNIDADES ISOLADAS DE PEQUENOS PRODUTORES: AVALIAÇÃO OPERACIONAL DE UM PROTÓTIPO	14
3.1 Resumo	14
3.2 Abstract	15
3.2 Introdução	15
3. Material e Métodos	15
3.1 Instalação da mini-usina.....	18
3.2 Matéria-prima utilizada	19
3.3 Caracterização da mini-usina	19
3.3.1 Unidade de acondicionamento de óleo vegetal.....	19
3.3.2 Unidade de pré-aquecimento do óleo vegetal	20
3.3.3 Unidade de craqueamento e destilação do óleo vegetal	21
3.3.3.1 Sistema de aquecimento elétrico	22
3.3.3.2 Sistema de aquecimento a gás	23
3.3.3.3 Sistema de controle e medição de temperatura	23
3.3.4 Sistema de tubos de saída do biocombustível	24
3.3.4.1 Sistema de coleta de biocombustível	25
3.3.5 Unidade de condensação de vapores orgânicos.....	26
3.3.6 Unidade de lavagem dos gases não condensados	27
3.5 Seqüência dos ensaios	27
4. Resultados e Discussão	27

4.1 Funcionamento do Protótipo pré-comercial.....	28
4.2 Otimização da mini-usina e de seus componentes físicos	28
4.3 Equipamentos de segurança para operação da mini-usina.....	32
5. Conclusões.....	34
6. REFERÊNCIAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um crescente interesse da sociedade mundial por fontes de energia renováveis, principalmente aquelas que contribuem para reduzir a emissão de gases na atmosfera que causem o efeito estufa e as possibilidades de chuva ácida, conseqüências das fontes tradicionais de energia fóssil. As elevadas emissões de gases de efeito estufa, medidas em equivalente de dióxido de carbono, se constituem na principal causa das mudanças climáticas globais.

A necessidade da substituição gradual do petróleo impõe ao mundo a busca urgente de um sucedâneo, preferencialmente renovável, para seus derivados de maior consumo, o óleo diesel e a gasolina.

Entre os diversos produtos naturais fixadores da energia solar, os triglicerídeos, ou óleos vegetais, constituem a fonte renovável mais promissora para a obtenção de combustíveis líquidos similares ao óleo diesel. Além do alto poder calorífico, os óleos vegetais detêm qualidades interessantes do ponto de vista ambiental, como a biodegradabilidade e a baixa quantidade de enxofre em sua composição, além do que sua produção industrial não gera substâncias potencialmente danosas ao meio ambiente, características também presentes no etanol e no butanol.

Com base na facilidade para produção de biodiesel em grande escala, antecipa-se que a tecnologia dominante seja a transesterificação. A grande concentração nesta rota poderá saturar o mercado de glicerol (co-produto da reação química), gerando um problema econômico (custo) e um eventual problema ambiental (descarte), a menos que usos inovadores para a glicerina sejam rapidamente desenvolvidos e transferidos para a indústria e sejam aceitos pelo mercado consumidor. A necessidade de uso de álcool anidro na reação química de

transesterificação impõe elevados custos de produção do biodiesel, em função da distância entre os locais de produção de álcool e de biodiesel, considerando que o custo de produção do biodiesel incorpora o preço do álcool e o frete para seu transporte (GAZZONI & FELICI, 2006).

Em função dessas considerações, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em parceria com o Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), desenvolveu um protótipo de um equipamento para transformar óleo vegetal em óleo diesel vegetal (bio-óleo), com características físico-químicas semelhantes ao diesel, sem necessidade do uso de álcool, visando atender pequenos e médios consumidores de biodiesel. A rota tecnológica de craqueamento térmico foi selecionada para contornar os problemas aventados com a aquisição de álcool anidro e a comercialização do glicerol, além do alto custo fixo de instalação de plantas de transesterificação (GAZZONI & FELICI, 2006).

Peres (2004) afirma que o projeto da mini-usina de craqueamento de óleos vegetais almeja desenvolver um equipamento que requeira manutenção simples e que possa ser operado por pessoas com baixo nível de instrução. Busca captar a oportunidade de desenvolver uma nova alternativa de uso para produtos agrícolas, que possibilite a produção de combustível em comunidades isoladas. Igualmente, objetiva produzir um biocombustível com baixo impacto ambiental, que possibilite a inserção social, que evite a agricultura migratória, que fixe o homem à terra com sustentabilidade e permita o fortalecimento da agricultura familiar.

Suarez et al. (2007) definem que o craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito

semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.

A partir da formulação teórica, foi implementado um modelo simplificado em bancada de laboratório, que serviu de modelo para a construção da primeira unidade piloto de craqueamento de óleos e gorduras para produção de 200 litros.dia⁻¹ de biocombustíveis, pela Universidade de Brasília (UnB), com patente depositada em 2002 (SUAREZ et al., 2002). Com a disponibilidade de um protótipo operacional, diversos estudos estão sendo realizados a fim de otimizar o rendimento na produção do biocombustível e determinar a temperatura ideal para que se obtenha combustível de boa qualidade (RODRIGUES, 2007).

Baseada nos resultados e nos avanços incorporados nos primeiros protótipos, foi construída a unidade piloto de craqueamento de óleos e gorduras para produção de biocombustíveis, localizada na Embrapa Soja, em Londrina – PR, utilizada neste trabalho.

O objetivo do presente estudo foi descrever e avaliar a instalação e o funcionamento da mini-usina de craqueamento, englobando todos os componentes físicos que fazem parte do seu funcionamento, bem como descrever as precauções e medidas de segurança para sua operação e manutenção.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Histórico e repercussão do projeto

Desde o início dos trabalhos sobre a mini-usina de craqueamento de óleos vegetais, há uma grande cobertura da mídia, o que vem causando intensa procura pelos agricultores e pelo setor do agronegócio em geral. Esse item da revisão busca evidenciar o que já foi divulgado nos veículos de comunicação, almejando, ao longo deste trabalho, contextualizar o mesmo e desmistificar algumas das informações veiculadas.

De acordo com a Revista Rural (2002), a Embrapa Cerrados, interessada em desenvolver novas utilidades para o óleo de soja, iniciou, no segundo semestre de 2001, um projeto de pesquisa sobre o craqueamento de óleos vegetais, processo que permite seu uso como combustível. Para tanto, associou-se, através de convênio, ao Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química (LMC/IQ) da Universidade de Brasília, originalmente focado no teste da qualidade de combustíveis. Três professores da UnB dedicavam-se à atividade na época - o engenheiro químico Paulo Suarez, o químico Joel Rubim e o físico Kleber Mundim.

Em 2002, quando foi divulgada na Revista Rural uma notícia sobre o projeto, ainda não existiam parâmetros que determinassem o custo da produção do bio-óleo, mesmo porque ainda não se sabia quanto custaria a construção da usina. Os pesquisadores já haviam desenvolvido o reator que promovia o craqueamento do óleo, conseguindo produzir o biocombustível em conformidade com a legislação, e com a mesma qualidade e eficiência do diesel de petróleo. O próximo passo era projetar uma mini-usina de craqueamento de óleo vegetal, para começar a estudar a viabilidade técnica e financeira da produção do biodiesel.

Reportagem contida no site da Universidade de Brasília (UnB), evidenciando a inauguração da planta de craqueamento de óleos vegetais (UnB, 2006), afirma que a mini-usina é capaz de produzir 250 litros de bio-óleo dia⁻¹. Declara, ainda, que “a temperatura em que ocorre o craqueamento é de 350°C e que 10 litros de óleo de soja produzem 6 litros de bio-óleo.”

O projeto de craqueamento de óleos vegetais, que é financiado pela Embrapa, tem com objetivo construir um equipamento de baixo custo que ofereça ao pequeno agricultor e cooperativas rurais, situados em regiões afastadas dos centros produtores e distribuidores de combustíveis derivados do petróleo, a capacidade de gerar seu próprio combustível (CÂMARA, 2007).

O pesquisador da Embrapa José Roberto R. Peres, em seu texto publicado no site da UnB, afirma que “o protótipo da mini-usina está sendo validado. É um processo de baixo custo, de simples manutenção, de fácil manuseio e que pode ser realizado por agricultores familiares e por comunidades rurais isoladas” (PERES, 2004). O mesmo autor ainda afirma que “o protótipo tem um custo estimado de R\$ 6.500,00 e que o custo de produção para se obter cada litro de bio-óleo a partir de óleo vegetal ainda está sendo elaborado, pois depende da maximização do balanço energético, sendo que os dados preliminares o apontam como altamente positivo”.

Em sua página na Internet, a Embrapa afirma que “o desenvolvimento da tecnologia de produção de bio-óleo pelo sistema de craqueamento, com a obtenção eletiva de subprodutos como querosene e gasolina, é uma parceria entre a Embrapa, vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e a UnB. Além do MAPA, outros financiadores do projeto são os Ministérios da

Ciência e Tecnologia e Desenvolvimento Agrário e a Fundação Banco do Brasil, entre outros” (EMBRAPA, 2006).

Ainda de acordo com Embrapa (2006), a empresa, em parceria com a UnB, está desenvolvendo o projeto de pesquisa denominado “Obtenção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais por processo de pirólise catalítica”. O projeto está sendo financiado pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos). O objetivo é desenvolver um protótipo industrial que possa estar no mercado em breve. Para isso, foi necessário realizar uma licitação pública para se conseguir um parceiro privado, tendo sido vencedora a Global Energy and Telecommunication – GET, com sede em Cambé, Paraná. Na mesma linha de pesquisa, foi aprovado pela Embrapa o Projeto Biocombustíveis, no qual constam dois projetos componentes: o primeiro destinado ao aprimoramento do processo, o outro para validação e transferência de tecnologia do processo de craqueamento de óleos vegetais.

2.2 Importância do biodiesel

A possibilidade de uso de óleos vegetais como combustível foi reconhecida desde os primórdios da descoberta e desenvolvimento dos motores de ciclo Diesel. O próprio Rudolph Diesel utilizou vários óleos vegetais em seus motores. No prefácio escrito por ele para o livro *Termodinâmica*, afirmou: “O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isso parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer, com inteira convicção, que esse modo de emprego do motor Diesel pode, em dado tempo, adquirir uma grande importância” (SÁ FILHO et al., 1979).

No Brasil, as alternativas para a produção de óleos vegetais são diversas, constituindo-se em um dos muitos diferenciais para a estruturação do programa de produção e uso do biodiesel no país. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (PNA, 2005). Principalmente em localidades isoladas, o custo de transporte do diesel torna muito onerosa a geração de energia elétrica, sendo mais econômico o aproveitamento energético das oleaginosas produzidas localmente, o que permitiria a independência energética das comunidades isoladas e a promoção de melhor qualidade de vida (DI LASCIO et al., 1994).

Os óleos e as gorduras são essencialmente formados por glicerídeos (97% do óleo), ou seja, uma molécula de glicerol à qual estão ligados um, dois ou três ácidos graxos (ULLMANN, 1992). A composição química influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, o ponto de névoa, a estabilidade térmica e o número de cetano, permitindo, assim, prever o comportamento de um óleo vegetal como matéria-prima para produção de biodiesel.

O biodiesel (mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa) obtido por transesterificação é um substituto do diesel, de combustão mais limpa, obtido de fontes naturais renováveis tais como óleos vegetais novos, residuais, gorduras animais e ácidos graxos oriundos de refinados de óleos vegetais. Pode ser

obtido pela rota de transesterificação com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol.

A definição brasileira do biodiesel pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), através da resolução 042, de 24.11.2004, estabelece através do Artigo 2º:

I – biodiesel – B100: combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta resolução;

II – Mistura óleo diesel / biodiesel – B2: combustível comercial, composto de 98%, em volume, de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2%, em volume, de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310, de 27 de Dezembro de 2001, e suas alterações;

III – Mistura autorizada óleo diesel / biodiesel: combustível composto de biodiesel e óleo diesel, em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental, conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de Agosto de 2003;

2.3 Transesterificação

Denomina-se transesterificação à reação de um lipídio com um álcool (metanol ou etanol) para produzir um éster e um subproduto, o glicerol, que é um poli-álcool. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (Figura 2.1), Suarez (2006a).

No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta do etanol de forma disseminada em, praticamente, todo o território nacional. Assim, os

custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar a decisão empresarial. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este último álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, levando essa vantagem ecológica a desaparecer. Nos países que atualmente produzem biodiesel no mundo, o álcool utilizado para a reação tem sido o metanol, de acordo com Parente (2003). As principais razões para o uso do metanol têm sido a grande oferta e o seu valor de mercado, inferior ao etanol, além de ser utilizado em menor volume na reação de transesterificação.

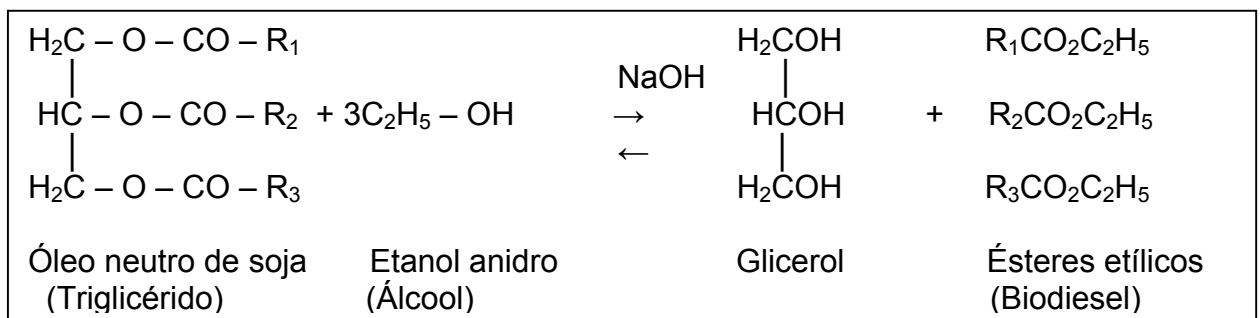


Figura 2.1 Transesterificação de triglicerídeos, utilizando etanol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.

2.4 Craqueamento térmico

Pela nomenclatura internacional, o combustível produzido pelo craqueamento térmico não é considerado biodiesel, mesmo sendo um combustível semelhante ao diesel de petróleo, derivado de fontes lipídicas animais ou vegetais. No Brasil, os termos bio-óleo e biodiesel craqueado vêm sendo utilizados para denominar o biocombustível derivado da rota de craqueamento ou pirólise. Houve uma tentativa de denominar o biocombustível obtido por craqueamento de ecodiesel, o que não foi aceito pela comunidade científica e caiu em desuso.

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outras por meio de alta temperatura, na ausência de ar ou oxigênio. Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para o rompimento das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores (WEISZ et al., 1979).

Os triglicéridos são decompostos em moléculas menores, formando hidrocarbonetos de diferentes tamanhos, além de gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), de acordo com Suarez (2006a). A Figura 2.2 apresenta um esquema da reação de craqueamento.

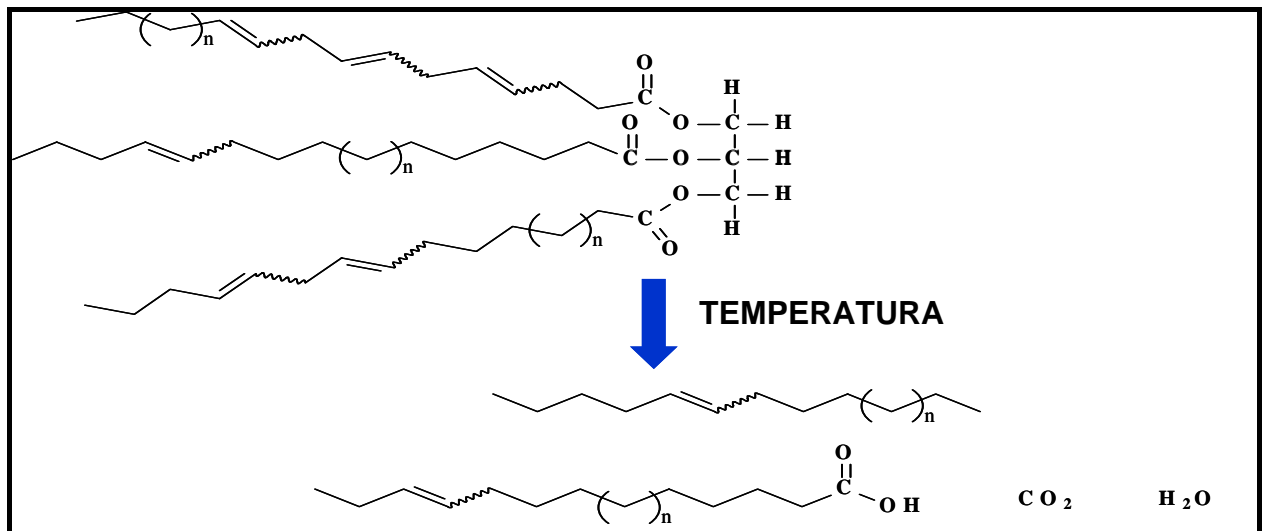


Figura 2.2 Esquema da reação de craqueamento de um triglicérido (componente de um óleo vegetal). Suarez, 2006a.

A pirólise de ácidos graxos tem sido estudada há mais de 100 anos, especialmente nas áreas do mundo onde há falta de petróleo (SONNTAG, 1979 citado por MA e HANNA, 1999). Em 1947, Chang e Wan, citados por Ma e Hanna, (1999) produziram bio-óleo utilizando óleo de tungue. O óleo de tungue foi termicamente decomposto, produzindo combustíveis similares ao diesel, à gasolina e ao querosene.

Ma e Hanna (1999) concluíram que os equipamentos utilizados no craqueamento são caros se comparados ao resultado final. No entanto, os autores

comprovaram que os produtos gerados são quimicamente similares aos derivados de petróleo, gasolina e óleo diesel. Concluíram também que o equipamento utilizado, algumas vezes, produziu mais gasolina que bio-óleo.

Gerçel (2002) produziu bio-óleo de torta de girassol, com qualidades superiores ao óleo diesel. Para obter este resultado, o equipamento operou com temperaturas variando de 400°C a 700°C.

Vários estudos envolvendo pirólise de óleos extraídos de soja, mamona, dendê, babaçu, pequi e canola foram realizados. Esses estudos incluíram o efeito da temperatura no tipo de produto obtido e na caracterização dos produtos líquidos e gasosos. Tipos diferentes de óleos vegetais produzem diferentes composições de bio-óleo (ADEBANJO et al., 2005).

Segundo Schwab et al. (1987), citados por Adebanjo et al. (2005), as propriedades químicas e físicas das frações líquidas obtidas do craqueamento são similares às das dos combustíveis derivados de petróleo. Como exemplo, o bio-óleo da soja contém 79% de carbono e 12% de hidrogênio, tem baixa viscosidade e alto índice de cetano, comparado ao óleo vegetal puro. O bio-óleo possui quantidades aceitáveis de enxofre, água e sedimentos.

Adebanjo et al. (2005) concluíram que existe potencial para a produção de bio-óleo utilizando gordura animal como matéria-prima. O craqueamento de gordura animal é fortemente influenciado pela temperatura, tempo de permanência e tamanho das partículas no reator. O biodiesel craqueado obtido no seu estudo ocorreu a temperaturas de 600°C e apresentou características próximas ao diesel de petróleo.

Estudos de Lima et al. (2004) com óleos de soja, mamona e dendê mostraram que, em temperaturas de 350 a 400°C, ocorreram rendimentos médios de

60% para produção de bio-óleo de soja e mamona. Na mesma faixa de temperatura, o óleo de dendê apresentou rendimento de 75%. Concluíram ainda que a fração (mistura de hidrocarbonetos) que destila em temperaturas superiores a 200°C apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo.

Os resultados de Soares et al. (2004), de análise de bio-óleo derivado de óleos de soja, dendê e mamona estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de análise de bio-óleo derivado de óleos de soja, dendê e mamona de acordo com Soares et al. (2004).

Característica		Resultado			Especificação para diesel A	Método	
		Soja	Dendê	Mamona		ABNT	ASTM
Aspecto		LII	LII	LII	Límpido e isento de impurezas	Visual	-
Cor ASTM, máx.		2,0			3,0	NBR14483	D1500
Enxofre total, % massa, máx.		0,007	0,010	0,013	0,20	MB902 NBR14533	D1552 D2622 D4294
Destilação (°C)	Ponto inicial de ebulição	90,6	63,5	97,5	-	NBR9619	D86
	50% recuperado	266,9	245,2	248,9	245,0 a 310,0		
	85% recuperado, máx.	307,5	254,3	267,6	370,0		
	Ponto final de ebulição	344,9	-	297,0	-		
Massa específica a 20°C (kg/m ³)		844	818,4	882,3	820 a 880	NBR7148 NBR14065	D1298 D4052
Viscosidade a 40°C, cSt(mm ² /s)		3,5	2,7	3,7	2,5 a 5,5	NBR0441	D445
Índice de Cetano		50,1	52,7	30,9	45		D613

Percebe-se que a quantidade de enxofre foi consideravelmente menor para o bio-óleo de soja, dendê e mamona se comparados ao diesel A.

Na Tabela 1, as viscosidades do bio-óleo de soja, dendê e mamona ficaram dentro da especificação para diesel A, já os índices de cetano para soja e dendê ficaram pouco acima da especificação do diesel A.

2.5 Balanço energético

Segundo Urquiaga et al. (2005), pouca atenção vem sendo dada aos estudos de balanço energético, os quais estabelecem a relação entre o total de

energia contida no biocombustível e o total de energia investida em todo o processo de produção, incluindo-se as etapas agrícola e industrial.

Para ser positivo, o balanço energético depende de diversos fatores, em especial do rendimento da cultura e do menor consumo de fertilizantes nitrogenados, que demandam grande quantidade de energia para sua produção. Assim, alguns dos desafios da pesquisa agropecuária são aumentar a produtividade da cultura e o teor de óleo do grão, bem como promover a utilização da adubação verde e fixação simbiótica como fonte de nitrogênio.

O estudo de balanço energético é fortemente influenciado pelo sistema de produção e pelas condições locais de clima, solo, módulo de transporte, distância a ser percorrida pelos insumos, entre outros, o que gera valores discordantes entre os autores. Assim, Sheehan et al. (1998) relataram um saldo negativo na conversão de soja em biodiesel, pois a obtenção de 1MJ de biodiesel transesterificado exige 1,24 MJ de energia fóssil.

Pimentel & Patzek (2005), em estudo de balanço energético, apontam vantagem da soja em relação ao girassol pelo fato da soja ser produzida sem ou com pouco fertilizante nitrogenado, o qual exige alto consumo de energia para sua produção.

Nos Estados Unidos, Pimentel (2001) encontrou balanço energético negativo na produção de biodiesel de óleo de girassol. O valor para o biodiesel calculado por Pimentel & Patzek (2005) foi 2,8 vezes maior que o do óleo diesel.

Felici, Coronato e Gazzoni (2006) encontraram balanços energéticos positivos na produção de biodiesel utilizando girassol e soja. Na cultura do girassol, para cada unidade de energia que entra no sistema, produz-se 2,69 unidades de

energia, sendo esta relação de 1:4,75 para a soja. Foram considerados, para este estudo, os gastos de energia no sistema de produção e fabricação de biodiesel.

3. ARTIGO: MINI-USINA DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA COMUNIDADES ISOLADAS DE PEQUENOS PRODUTORES: AVALIAÇÃO OPERACIONAL DE UM PROTÓTIPO

3.1 Resumo

Uma mini-usina para transformação de óleos vegetais em biocombustível, em pequena escala, inclusive em comunidades isoladas, foi desenvolvida pela Universidade de Brasília (UnB) em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). A rota química utilizada foi a pirólise que, quando comparada à transesterificação, apresentava vantagem de não utilizar álcool como reagente e hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador. A matéria-prima utilizada em todos os ensaios foi o óleo de soja refinado. O objetivo deste trabalho foi descrever e avaliar a instalação e o funcionamento da mini-usina de craqueamento, bem como elencar as precauções e medidas de segurança para sua operação e manutenção. A mini-usina sofreu alterações físicas e alguns de seus componentes foram otimizados. O sistema de aquecimento foi alterado, desenvolveu-se um novo sistema de vedação para a torre de destilação, um pré-aquecedor do óleo vegetal foi adicionado ao processo e foram encontradas soluções para evitar a emissão de substâncias voláteis ao ambiente. Para conferir segurança à operação e manutenção da mini-usina, equipamentos de proteção individual (EPIs) foram listados bem como métodos seguros de operação foram identificados e implementados. A mini-usina encontra-se em processo de aperfeiçoamento constante e, a cada nova modificação, as amostras de biocombustível coletadas têm apresentado melhorias e o processo de operação da mini-usina tem sido otimizado. A viscosidade do biocombustível produzido ainda se encontra acima das especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP) - embora muito próximo - e novas mudanças estão sendo incorporadas para solucionar esta não conformidade.

Palavras-chave: Energia renovável. Biocombustível. Pirólise. Óleo de Soja.

3.2 Abstract

A mini plant for transforming vegetable oils into biofuel, on a small scale, even in remote places, was developed by the Universidade de Brasília (UnB), associated to the Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). The technological route used was pyrolysis, that compared to the transesterification process, presented advantages of not required alcohol as reagent or sodium or potassium hydroxide as catalyst. The feedstock used for all tests was refined soybean oil. The main objective of the present study was to describe and to evaluate the mini plant installation and operation, as well as the precautions and safety steps for its operation and maintenance. The mini plant underwent several physical changes and some aspects were optimized. The source for the heat system was changed, a new sealing system was developed to control the leakage on the distillation tower, a vegetable oil pre-heater was added to the process and solutions to minimize the volatile emissions in the environment were incorporated. For the mini plant safe operation and maintenance, individual protection equipments (IPEs) were listed and required. The mini plant is still being improved and after each new modification, the biofuel samples collected are getting closer to the technical specification, as well as the mini plant whole operation has been optimized. The biofuel viscosity is still out of specification of the Agência Nacional de Petróleo (ANP) for diesel fuel and new changes are being incorporated to the process to overcome this non-conformity.

Key-words: Renewable energy. Biofuel. Pyrolysis. Soybean oil.

3.2 Introdução

A necessidade da substituição gradual do petróleo impôs ao mundo a busca urgente de um sucedâneo, preferencialmente renovável, para seus derivados de maior consumo, o óleo diesel e a gasolina.

Entre os diversos produtos naturais fixadores da energia solar, os triglicerídeos, ou óleos vegetais, constituem a fonte renovável mais promissora para a obtenção de combustíveis líquidos similares ao óleo diesel. Além do alto poder

calorífico, os óleos vegetais detêm qualidades interessantes do ponto de vista ambiental, como a biodegradabilidade e a baixa quantidade de enxofre em sua composição, além do que sua produção industrial não gera substâncias potencialmente danosas ao meio ambiente, características também presentes no etanol e no butanol.

Com base na facilidade para produção de biodiesel em grande escala, antecipa-se que a tecnologia dominante seja a transesterificação. A grande concentração nesta rota poderá saturar o mercado de glicerol (co-produto da reação química), gerando um problema econômico (custo) e um eventual problema ambiental (descarte), a menos que usos inovadores para a glicerina sejam rapidamente desenvolvidos e transferidos para a indústria e sejam aceitos pelo mercado consumidor. A necessidade de uso de álcool anidro na reação química de transesterificação impõe elevados custos de produção do biodiesel, em função da distância entre os locais de produção de álcool e de biodiesel, considerando que o custo de produção do biodiesel incorpora o preço do álcool e o frete para seu transporte (GAZZONI & FELICI, 2006).

Com base nessas considerações, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em parceria com o Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), desenvolveu um protótipo de um equipamento para transformar óleo vegetal em óleo diesel vegetal (bio-óleo), com características físico-químicas semelhantes ao diesel, sem necessidade do uso de álcool, visando a atender pequenos e médios consumidores de biodiesel. A rota tecnológica de craqueamento térmico foi selecionada para contornar os problemas aventados com a aquisição de álcool anidro e a comercialização do glicerol, além do alto custo fixo de instalação de plantas de transesterificação (GAZZONI & FELICI, 2006).

Suarez et al. (2007) definem que o craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.

A partir da formulação teórica, foi implementado um modelo simplificado em bancada de laboratório, que serviu de modelo para a construção da primeira unidade piloto de craqueamento de óleos e gorduras para produção de 200 litros.dia⁻¹ de biocombustíveis, pela Universidade de Brasília (UnB), com patente depositada em 2002 (SUAREZ et al., 2002). Com a disponibilidade de um protótipo operacional, diversos estudos estão sendo realizados a fim de otimizar o rendimento na produção do biocombustível e determinar a temperatura ideal para que se obtenha combustível de boa qualidade (RODRIGUES, 2007).

Baseada nos resultados e nos avanços incorporados nos primeiros protótipos, foi construída a unidade piloto de craqueamento de óleos e gorduras para produção de biocombustíveis, localizada na Embrapa Soja, em Londrina – PR, utilizada neste trabalho.

O objetivo do estudo foi descrever e avaliar a instalação e o funcionamento da mini-usina de craqueamento, englobando todos os componentes físicos que fazem parte do seu funcionamento, bem como descrever as precauções e medidas de segurança para sua operação e manutenção.

3. Material e Métodos

3.1 Instalação da mini-usina

A mini-usina foi construída em alvenaria, no campo experimental da Embrapa Soja, em Londrina – PR (Figura 3.1), abrigando a matéria-prima, o reator, a torre de destilação, os recipientes para armazenamento do óleo vegetal e do biocombustível obtido (Figura 3.2).



Figura 3.1 Área definida para construção da mini-usina na Embrapa Soja.



Figura 3.2 Complexo da mini-usina na Embrapa Soja e seus componentes.

3.2 Matéria-prima utilizada

A matéria-prima utilizada em todos os testes realizados foi óleo de soja refinado oriundo da Cooperativa Agroindustrial de Maringá (COCAMAR). O óleo vegetal foi adquirido em lotes de 2 mil litros, sendo armazenado em tambores de 200 litros, em local seco e protegido do Sol. Os tambores eram transportados para o complexo da usina e abasteciam os reservatórios conforme necessidade de uso.

3.3 Caracterização da mini-usina

A mini-usina era constituída de um sistema de craqueamento de óleos vegetais ou gorduras animais, compreendendo os seguintes componentes:

- i) unidade de acondicionamento de óleo vegetal;
- ii) unidade de pré-aquecimento do óleo vegetal;
- iii) unidade de craqueamento do óleo vegetal (reator);
- iv) unidade de destilação do óleo vegetal;
- v) sistema de coleta de biocombustível;
- vi) unidade de condensação de vapores orgânicos;
- vii) unidade de lavagem dos gases não condensados.

3.3.1 Unidade de acondicionamento de óleo vegetal

O óleo vegetal era armazenado em um conjunto de recipientes em um local estratégico, em cota mais elevada que os demais componentes, o que possibilitava o seu envio até o reservatório de pré-aquecimento da mini-usina por gravidade (Figura 3.3).

O fluxo de ingresso do óleo vegetal era controlado por válvulas, manualmente, permitindo manter constante o nível no interior do reator pela equivalência entre os fluxos de entrada de óleo vegetal e de saída de biocombustíveis.



Figura 3.3 Localização estratégica dos reservatórios de óleo vegetal da mini-usina na Embrapa Soja.

3.3.2 Unidade de pré-aquecimento do óleo vegetal

O óleo era pré-aquecido por troca térmica com os gases quentes oriundos do queimador, usado para aquecimento do reator. Estes gases eram levados por uma tubulação que saía do interior da fornalha e se conectava com o trocador de calor do pré-aquecedor (Figura 3.4).



Figura 3.4 Unidade de pré-aquecimento do óleo vegetal da mini-usina na Embrapa Soja.

3.3.3 Unidade de craqueamento e destilação do óleo vegetal

O sistema foi montado em estrutura de aço. No interior dessa estrutura estavam localizados o queimador de GLP, que representava a fonte de calor, o reator de craqueamento e a tubulação para transferência de calor para o pré-aquecimento. Entre a parede interna da fornalha e o reator de craqueamento havia um espaço para a colocação de lã de rocha (isolador térmico) a fim de garantir maior eficiência do processo de aquecimento do craqueador. Acima do reator, localizava-se a torre de destilação fracionada para a separação das frações obtidas por processo de condensação (SUAREZ et al., 2002).

O reator da mini-usina da Embrapa Soja (Figura 3.5) tinha capacidade para 70 litros, era construído em aço inoxidável e sua porção inferior, onde incidia a chama do queimador, era envolvida por uma chapa refratária com a função de permitir aquecimento do óleo da maneira mais homogênea possível, sem formação de pontos excessivamente quentes (“hot spots”).

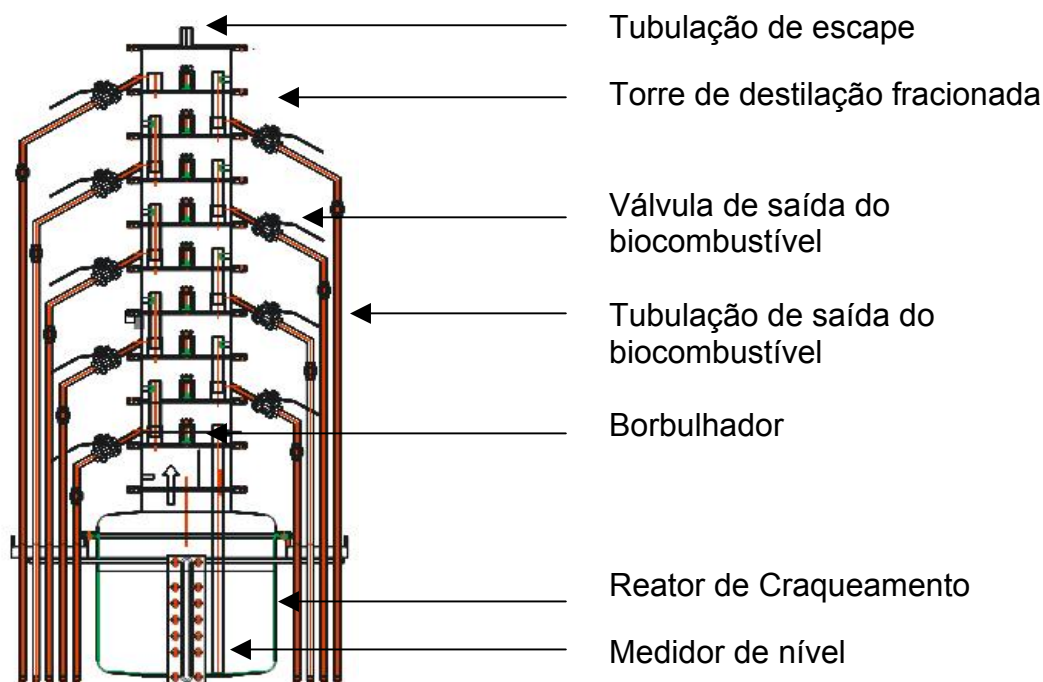


Figura 3.5 Identificação do reator e da torre de destilação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

A torre de destilação era composta por 9 pratos construídos em aço inoxidável e conectados por flanges parafusadas.

No interior dos pratos (Figura 3.6), encontravam-se pequenas tubulações para a passagem das frações de gases no decorrer do processo, além de borbulhadores no formato de pequenos cilindros, que auxiliavam a destilação. Um orifício lateral permitia a saída dos combustíveis, além de uma tubulação chamada de “ladrão”, cuja função era drenar parte dos condensados ao prato inferior para assegurar que a condensação ocorresse no prato correto.

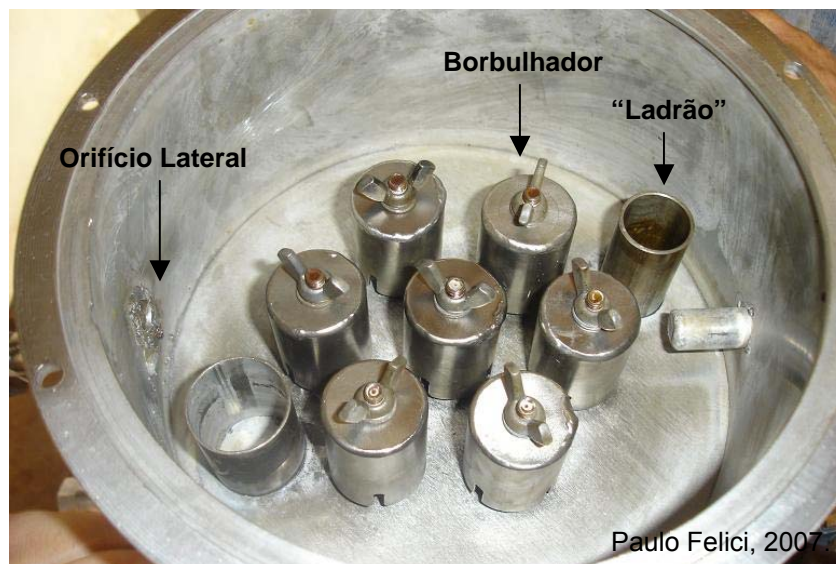


Figura 3.6 Visão interna de um prato da torre de destilação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.3.3.1 Sistema de aquecimento elétrico

No início dos testes (Junho/2006), o óleo era levado à temperatura de craqueamento através de quatro resistores elétricos (Figura 3.7) inseridos no reator através de quatro orifícios.



Figura 3.7 Visão interna do reator, onde se vêem os quatro resistores elétricos da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.3.3.2 Sistema de aquecimento a gás

Com a evolução dos testes, o reator passou a ser aquecido por um queimador do tipo industrial, podendo funcionar com um medidor de vazão acoplado para que se possa mensurar a quantidade de GLP consumida pelo sistema reacional.

3.3.3.3 Sistema de controle e medição de temperatura

Através de um painel de controle (Figura 3.8) previamente programado com as temperaturas mínima, média e máxima desejadas, controlava-se a temperatura, fazendo com que a chama do queimador ligasse e desligasse, automaticamente, para que a temperatura pudesse ser mantida em torno do valor previamente fixado.

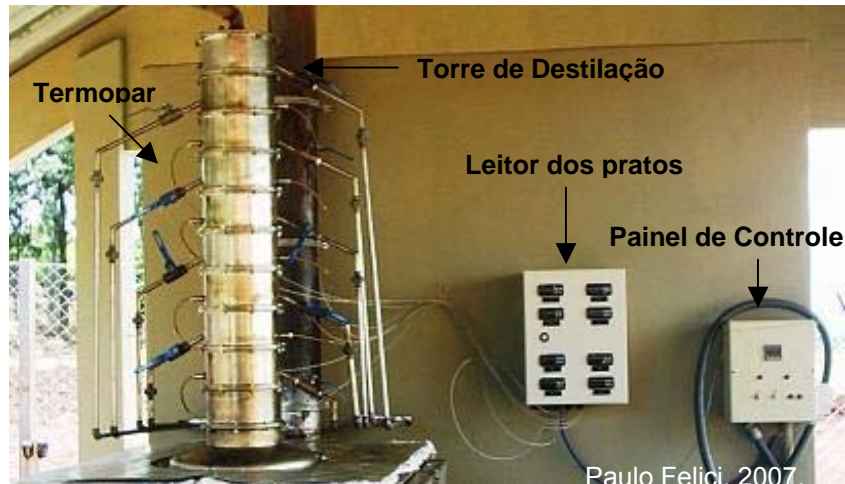


Figura 3.8 Torre de destilação, painel de leitura da temperatura dos pratos e painel de controle de temperatura do reator da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

Em cada prato foi instalado um termopar (Figura 3.8) para monitoramento da temperatura durante a operação de craqueamento, uma vez que o equilíbrio dessas temperaturas durante o processo era de extrema importância para garantir a reprodutibilidade do perfil químico das amostras de biocombustível coletado (RODRIGUES, 2007).

3.3.4 Sistema de tubos de saída do biocombustível

As frações combustíveis eram conduzidas através de tubulações, a partir das saídas laterais da torre de destilação, para os respectivos recipientes de coleta, sendo estas saídas controladas por válvulas. Tais tubulações (Figura 3.9) eram confeccionadas em aço inoxidável, com comprimento médio de 9 metros, para que durante o caminho a ser percorrido até o reservatório, pudesse haver troca térmica com o ar ambiente e a temperatura do biocombustível fosse reduzida, minimizando a emissão de vapores.

Ocorreram algumas tentativas de troca de calor, como uso de serpentina de cobre imersa em água. Em outro momento, tubos de menor

comprimento sofreram resfriamento com água, o que não foi suficiente para diminuir a temperatura na coleta. Antes da implementação dos tubos com grande comprimento, também foi testado um ventilador que forçava a troca de calor com o ar ambiente.

Para reduzir a saída de gases e vapor juntamente com o bio-óleo, sifões foram instalados nos tubos de saída (Figura 3.9).

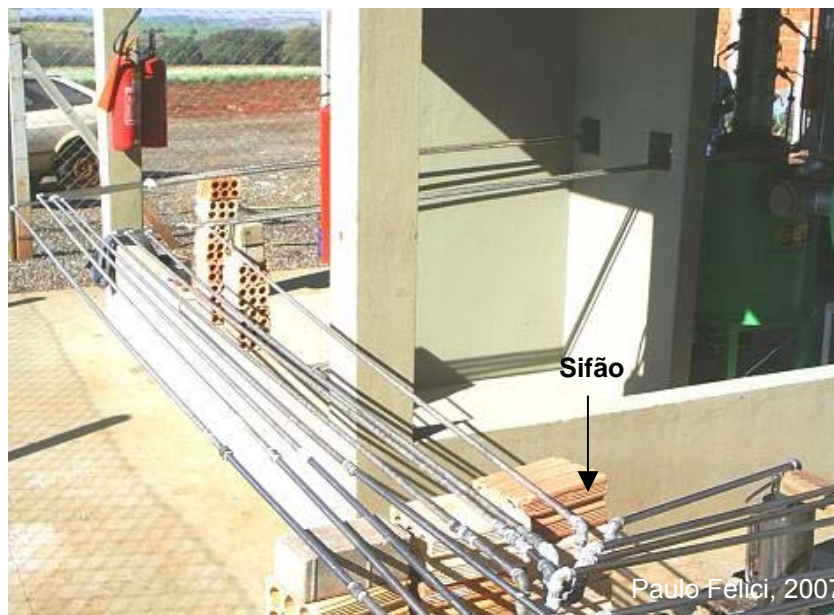


Figura 3.9 Tubos de saída do biocombustível da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.3.4.1 Sistema de coleta de biocombustível

O início da coleta ocorria quando as temperaturas dos pratos entravam em equilíbrio, ou seja, quando praticamente não havia variação na temperatura medida em cada prato. O bio-óleo era coletado em recipientes de 2 litros (Figura 3.10), os quais eram, posteriormente, enviados para análise em laboratório. Eram enviadas as frações referentes a cada prato e uma fração referente à mistura de todos os pratos.



Figura 3.10 Recipientes para coleta do bio-óleo produzido na mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.3.5 Unidade de condensação de vapores orgânicos

Após o nono prato, havia uma saída para coletar os produtos mais leves que não eram condensados nos pratos da torre. A tubulação passava pelo interior de um recipiente onde os voláteis eram condensados (Figura 3.11).

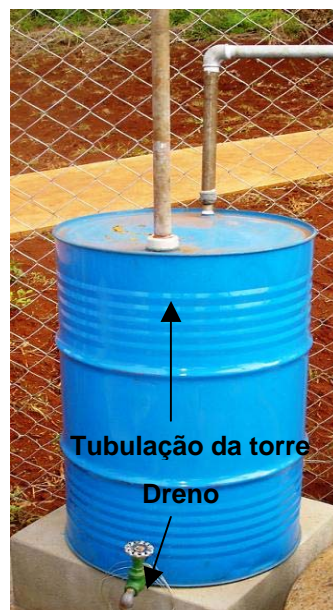


Figura 3.11 Recipiente para condensação de vapores da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.3.6 Unidade de lavagem dos gases não condensados

Finalmente, os voláteis passavam por um último recipiente (figura 3.12) que continha água, na qual os gases, formados durante a reação, eram borbulhados e, posteriormente, queimados.



Figura 3.12 Recipiente para lavagem e queima dos voláteis resultantes do processo da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

3.5 Seqüência dos ensaios

Os ensaios foram realizados sempre durante um período de, pelo menos, quatro horas; os dados reacionais e as amostras de biocombustível foram coletados antes e após o processo entrar em regime estacionário, ou seja, em operação com temperaturas constantes dos pratos.

A temperatura do reator foi estabelecida em 405°C para os ensaios, baseado em Rodrigues (2007).

4. Resultados e Discussão

O protótipo vem sofrendo constantes melhorias visando à produção de bio-óleo que atenda ou supere as especificações da ANP para diesel de petróleo.

Igualmente, as melhorias objetivam transformar o protótipo em um equipamento comercial com características de solidez, resistência, durabilidade e facilidade de operação.

4.1 Funcionamento do Protótipo pré-comercial

O funcionamento do protótipo (craqueador de aço inoxidável), baseado em um processo semelhante ao refino de petróleo, ocorre com o óleo vegetal sendo submetido a altas temperaturas. No craqueador, acontece o rompimento das ligações atômicas, em especial daquelas mais instáveis como as ligações duplas, e as da glicerina com os ácidos graxos. Desse modo, os triglicerídeos, que possuem 50 ou mais átomos de carbono, são desdobrados em moléculas orgânicas (normalmente lineares), com 17 ou menos átomos de carbono.

Posteriormente, os vapores das novas moléculas passam por uma torre de destilação fracionada, com um complexo sistema de fluxo e refluxo, onde ocorre a separação das diferentes frações. Os vapores são recuperados em diferentes alturas da coluna, em função do seu ponto de condensação. No protótipo testado, podiam ser recolhidas até quatro frações destiladas, com características similares ao óleo diesel, à gasolina, ao querosene e ao gás liquefeito de petróleo (GLP). Essa última fração também continha outras moléculas (monóxido e dióxido de carbono e vapor de água). Entretanto, qualquer uma das saídas de biocombustível líquido podia ser fechada, forçando a formação das demais frações. No estudo em questão, como o interesse primordial era a produção de bio-óleo, foram fechadas as saídas das frações equivalentes a querosene e gasolina, obtendo-se, então, apenas as frações de gás (juntamente com vapor de água) e bio-óleo.

4.2 Otimização da mini-usina e de seus componentes físicos

Os ensaios realizados identificaram problemas de especificação do biocombustível obtido, de segurança e de operação do protótipo. Foram introduzidas melhorias para se reduzirem as perdas de calor e para eliminar os vazamentos nas junções do reator e da torre e entre os pratos. Os voláteis resultantes do processo foram coletados, condensados, lavados e incinerados. A estrutura do equipamento e a sua operação sofreram ajustes e alterações, para sanar os problemas detectados. As principais mudanças estruturais são descritas a seguir:

- i) *Fonte de energia para o craqueamento*: no início dos testes (Junho/2006), o óleo era levado à temperatura de craqueamento através de quatro resistores elétricos, inseridos no reator através de quatro orifícios (vide pág.23, figura 3.7). Verificou-se, após os testes, que não ocorria um aquecimento homogêneo do óleo, pois a porção inferior do reator permanecia à temperatura ambiente, enquanto o topo atingia a temperatura de craqueamento 405°C, segundo Rodrigues (2007). As amostras de bio-óleo apresentavam alta viscosidade, solidificando-se à temperatura ambiente. Foi suposto que, na superfície de contato do envoltório dos resistores com o óleo vegetal, a temperatura era muito elevada, provocando craqueamento e vaporização instantânea das substâncias geradas. Entretanto, a massa de óleo mais distante não recebia calor suficiente, gerando falta de uniformidade térmica e problemas de especificação das substâncias craqueadas. A súbita vaporização, em temperatura muito alta, provocava um arraste dos triglicerídeos não craqueados, contaminando a produção de biocombustível com a presença de óleo vegetal.

- ii) *Vazamentos no encaixe dos resistores*: foram detectados vazamentos na rosca de encaixe do resistor ao reator. Esse problema, bem como os anteriormente citados, foram equacionados com a mudança do sistema de aquecimento do óleo, utilizando-se um queimador a gás.
- iii) *Implantação do aquecimento a gás*: foi instalado um queimador a gás, cuja chama aquecia a parte inferior do reator e este, por condução, transferia calor à massa de óleo de forma mais homogênea que com o uso de resistores. Com a implantação do queimador, os orifícios do reator, onde se inseriam os resistores, foram vedados (Figura 3.13), impossibilitando vazamentos.



Figura 3.13 Reator da mini-usina de craqueamento de óleos vegetais com orifícios dos resistores elétricos vedados (Embrapa Soja).

- iv) *Vazamentos nas juntas da torre de destilação*: a torre de destilação apresentava constantes vazamentos nos flanges de conexão entre seus pratos, provocados pelo empenamento dos pratos ou pelo ressecamento

do material usado para vedação (Figura 3.14a). Testaram-se diversos vedantes existentes no mercado, específicos para altas temperaturas. Solucionou-se o problema com juntas de amianto (Figura 3.14b) que, ao serem colocadas nos flanges dos pratos corretamente usinados, vedaram-nos completamente, impedindo a passagem das frações líquidas ou gasosas. Esta solução é sabidamente temporária, tendo em vista as restrições para uso do amianto, cuja utilização deve ser abolida brevemente.



Figura 3.14 (a) Prato da torre de destilação de óleos vegetais com junta de silicone e (b) prato com junta de amianto, da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

- v) *Alta temperatura do combustível coletado*: as frações combustíveis obtidas em cada prato eram conduzidas através de tubulações, a partir das saídas laterais de cada prato, sendo coletadas em recipientes de 2 litros. Tais tubulações, no início dos testes, apresentavam um comprimento de aproximadamente 1 metro entre o prato e a coleta, provocando excesso de liberação de vapores e gases, bem como alta temperatura dos produtos coletados. A solução foi aumentar o comprimento dos tubos, que passaram a medir 9 metros (vide pág.25, figura 3.9), em média, para que

durante o caminho percorrido até o reservatório, o bio-óleo se resfriasse através da troca de calor com o ar ambiente.

vi) *Emissão de voláteis no ambiente*: originalmente, o tubo de saída dos voláteis no topo da torre de destilação liberava os gases diretamente ao ambiente, provocando fortes odores e irritação das mucosas dos operadores. Solucionou-se o problema conectando-se o tubo de saída de voláteis a um coletor das frações que se condensavam na própria tubulação (vide pág.26, figura 3.11), e esse a um segundo coletor com água onde ocorria a lavagem dos gases (vide pág.27, figura 3.12), retirando-se as substâncias que se condensavam a temperatura ambiente. Após o segundo coletor, a fração gasosa era incinerada.

vii) Alta diferença de temperatura entre o óleo vegetal de entrada (óleo novo) e aquele presente no reator: no início dos trabalhos, ocorria abastecimento do reator com óleo vegetal à temperatura ambiente, o que provocava queda de temperatura no sistema em consequência do choque térmico. Um pré-aquecedor de óleo foi acoplado ao sistema, de forma que parte dos gases de combustão provenientes do aquecimento do reator fossem direcionados a este reservatório para aquecimento prévio do óleo. Desta forma, a adição de óleo ao sistema não causava diminuição significativa de temperatura no interior do reator (vide pág.20, figura 3.4).

4.3 Equipamentos de segurança para operação da mini-usina

O processo de craqueamento térmico exige temperaturas internas ao reator da ordem de até 405°C, tornando sua operação perigosa. O risco de queimaduras para os operadores está sempre presente. Podem ocorrer vazamentos no sistema e a coleta do bio-óleo é toda realizada manualmente. Há proximidade

constante dos operadores com vapores orgânicos quentes e combustível em alta temperatura, além de resíduos voláteis inflamáveis, com elevado risco de incêndio.

A operação da mini-usina, para permitir um nível de segurança mínimo, deve envolver pelo menos três pessoas treinadas e habituadas a trabalharem em equipe. Os equipamentos de proteção individual imprescindíveis incluem:

- Respiradores com filtro anti-vapores orgânicos (Figura 3.15a);
- Luva de segurança contra agentes térmicos (Figura 3.15b),
- Avental de segurança com mangas (Figura 3.15c).



Figura 3.15 (a) Respirador, (b) luvas de segurança e (c) avental, EPIs necessários para operação da mini-usina de craqueamento na Embrapa Soja.

O ambiente de produção não deve permitir acesso de pessoas estranhas ao serviço, bem como de animais. Para tanto, foi instalada uma cerca, do tipo alambrado, fixa por postes de concreto pré-moldado, ao redor de toda a extensão da mini-usina, dispondo de portão metálico para entrada e saída do local, com dimensão suficiente para movimentação de veículos, caso se considere necessário, ou no mínimo, para movimentação de tambores e outros materiais de grande porte que são utilizados na mini-usina.

Como forma de extinção de princípios de incêndio nos equipamentos da mini-usina, recomenda-se a instalação de três extintores de incêndio, sendo um de gás

carbônico (CO₂), com carga de 4 kg, e dois de pó químico seco (PQS), com carga de 8 kg, todos dispostos em locais de fácil acesso e afastados dos agentes de calor.

De modo a garantir a eficácia no combate a um possível princípio de incêndio, recomenda-se que toda equipe envolvida na operação da mini-usina seja treinada sobre o uso correto de extintores.

5. Conclusões

A mini-usina encontra-se em processo de aperfeiçoamento, necessitando de adaptações para simplificar seu funcionamento e para minimizar os gastos energéticos.

Durante os ensaios, várias dificuldades foram encontradas, dentre elas: manter constante o nível de óleo vegetal no interior do reator; entupimentos com o bio-óleo residual na torre de destilação e nos tubos de saída da torre; não repetibilidade da leitura das temperaturas dos pratos em diferentes ensaios nas mesmas condições.

A cada nova modificação, as amostras coletadas têm apresentado melhorias e o processo de operação da mini-usina tem sido otimizado. No entanto, a viscosidade do biocombustível produzido ainda se encontra acima das especificações da ANP, impossibilitando a análise de outros itens da especificação; desta forma, novas mudanças estão sendo incorporadas para solucionar estas não conformidades.

Os ensaios mostraram que o processo está se tornando de alto custo e de difícil operação, ficando cada vez mais distante do escopo de atender pequenos consumidores de biocombustível.

Faz-se necessário, para continuidade dos ensaios, a realização de experimentos fixando-se cada variável (temperatura e tempo de reação, tamanho da chama do aquecedor, volume de óleo no reator, matéria-prima utilizada, entre outras), independentemente, para que, através das amostras obtidas, sejam alcançados produtos dentro das especificações necessárias.

6. REFERÊNCIAS

ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N.N. Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. **Energy & Fuels**, n.19, p. 1735 – 1741, 2005.

CÂMARA. **Craqueamento Térmico**. Disponível em: <<http://www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel03.pdf>> Acesso em: 23/11/2007.

DI LASCIO, M.; ROSA, L. P.; MOLINO, L. C. B. **Projeto de atendimento Energético para comunidades isoladas da Amazônia**. COPPE/UFRJ, UNB, UFAL, 1994.

EMBRAPA.. **Embrapa e UnB pesquisam produção de biodiesel**. Disponível em: < http://www.embrapa.br/noticias/banco_de_noticias/folder.2006/janeiro/noticia.2006-01-20.5153393668/mostra_noticia > Acesso em: 31/05/2007.

ERGENEMAN, M.; OZAKTAS, T.; KARAOSMANOGLU, F.; et al. Ignition delay characteristics of some Turkish vegetable oil-diesel fuel blends. **Petroleum Science and Technology**. 15 (7-8): 667-683. 1997.

FELICI, P.H.N.; CORONATO, M.S.; GAZZONI, D.L. **Balanco energético das culturas de girassol e soja para produção de biodiesel**. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. Aceito para publicação, 2007.

GAZZONI, D.L.; FELICI, P.H.N. **Biodiesel para auto-consumo**. Agroanalysis, São Paulo - SP, v. 26, p. 43 - 44, 02 out. 2006.

GERÇEL, H. F. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake. **Biomass e Bioenergy**, n. 23, p. 307-314, 2002.

MA, F. e HANNA, M. A. **Bioresource Technology**. Biodiesel production: a review, 1999.

ÖZATKTAS, T. *et al.* Alternative Diesel Fuel Study on Four Different Types of Vegetable Oils of Turkish Origin. **Energy Resources**. 19: 173-181. 1997.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Tecbio: Fortaleza – CE, 2003.

PERES, J. R. R. **Biocombustíveis: Oportunidade de Inserção Social**. Disponível em: < http://www.universia.com.br/html/materia/materia_chji.html > Acesso em: 23/11/2007, 2004.

PETERSON, C.L. Vegetable oils as a diesel fuel: status and research priorities. **Trans ASAE**. 29 (5): 1413–1422. 1986.

PIMENTEL, D., The limitations of biomass energy, *in* Meyers, R., ed., **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. (3ed.), Vol. 2: Academic, San Diego, CA, p. 159 -171, 2001.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. **Natural Resources Research**, v.14, n.1, 2005.

PNA - Plano Nacional de Agroenergia. **Caderno**, n.1, 118 p, 2005.

REVISTA RURAL. **Biodiesel do óleo de soja em Brasil**. Disponível em: <http://www.revistarural.com.br/Revistas/2002/Artigos/rev55_biodiesel.htm> Acesso em: 31/05/2007.

RODRIGUES, J.P.; **Avaliação da produção de combustível em processo de craqueamento de óleo de soja em sistema contínuo**. 2007. 50f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília.

SÁ FILHO, H. L. et al. Diagnóstico de Viabilidade Técnica de Utilização dos Óleos Vegetais Brasileiros como Combustível/Lubrificantes. **Informativo do INT**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 22, p. 29-39, maio/ago, 1979.

UnB, SITE. Alternativa em Combustível. Disponível em: <<http://www.unb.br/acs/releases/rl0106-15.htm>> Acesso em: 23/11/2007.

SHEEHAN, J.; CAMOBRESO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. **Overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles**. [S.l.]: U.S. Department of Energy. National Renewable Energy Laboratory, 1998.

SOARES, V. C. D.; LIMA, D. G; De; RIBEIRO, E. B; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **Journal of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C.; MUNDIM, K.C. **Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis**. PI BR 0204019-0, 2002.

SUAREZ, P. A. Z. **Usina de craqueamento**. Disponível em: <<http://www.unb.br/iq/lmc>> Acesso em: 23/11/2007, 2006a.

SUAREZ, P. A. Z. **Produção de biodiesel na Fazenda**. Centro de Produções Técnicas – CPT, Viçosa, 2006b.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Química Nova**, 30, 667, 2007.

ULLMANN. Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Fats and Fatty Oils**, v. 10, p.173-244, 1992.

URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M. Produção de biocombustíveis, a questão do balanço energético. **Revista de Política Agrícola**, v.14, n.5, p.42-46, 2005.

WEISZ, P. B.; HAAG, W. O.; RODEWALD, P. G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. **Science**, 1979.