

FARELO DE ARROZ COMO FONTE DE BIODIESEL.

Tatiana Magalhães, Thaís Corso, Rosane Ligabue, Sandra Einloft, Jeane Dullius. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 1429 jdullius@pucrs.br.

A crise do petróleo no mercado mundial aliada ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental conduziram um movimento global no sentido da produção de energias limpas, renováveis e alternativas aos combustíveis fósseis. Um combustível atóxico, biodegradável e renovável alternativo para motores Diesel pode ser obtido a partir de uma reação entre óleos vegetais ou gorduras animais e álcoois de cadeia curta, tais como etanol ou metanol, formando uma mistura de alquil-ésteres conhecida como biodiesel. Devido às condições climáticas e solo propício o RS apresenta grande potencial para a produção destes combustíveis capazes de substituir os derivados de petróleo. Estes novos combustíveis poderão ser usados no mercado interno e também serem exportados resultando em desenvolvimento sustentável regional e promovendo a inclusão social, principalmente quando a fonte de óleo vegetal for de baixo custo.

A combustão de biodiesel diminui em 90% a quantidade de hidrocarbonetos totais não queimados e de 75 a 90% os hidrocarbonetos aromáticos, reduz em 100% as emissões de dióxido de enxofre e de 80% a 100% as emissões de dióxido de carbono, dependendo do álcool empregado em sua síntese. Além disso, proporciona significativas reduções na emissão de partículas e de monóxido de carbono com relação ao diesel de petróleo (Figura 1).

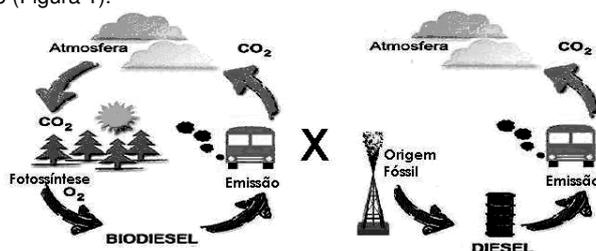


Figura 1: Ciclo fechado do Biodiesel em comparação ao ciclo aberto do Diesel.

A crescente preocupação com questões ambientais fez com que órgãos governamentais permitissem a utilização de biodiesel como aditivo ao diesel de petróleo em 2% a partir de janeiro de 2006, e exigissem sua utilização a partir de 2008 (Lei 11.097 de 13/01/2005). Esta mudança é muito importante para este ramo industrial, pois atualmente o Brasil encontra-se em fase de estruturação para atender a demanda de 840.000 m³/ano que será necessária. Como ocorre em outros países o Brasil prevê um aumento neste percentual para 5% até 2013, o que amplia a demanda para 2,4 milhões de m³. Isto tem impulsionado as pesquisas por sistemas tecnologicamente e economicamente rentáveis para a produção de biodiesel.

Nos níveis atuais de produção, o biodiesel necessita de subsídios para competir diretamente com combustíveis baseados no petróleo. Apesar de todos os benefícios deste combustível, tem-se como maior impedimento para a sua comercialização em grande escala o seu alto custo. Neste sentido, o uso de subprodutos para a produção de biodiesel pode ser um caminho alternativo para lidar com o problema dos custos. O farelo de arroz, um co-produto do polimento do arroz, é um produto de partida de baixo valor para a produção de biodiesel, uma vez que este contém 15-25% de óleo de farelo de arroz, o qual pode ser usado como óleo vegetal para a reação de transesterificação com álcool para produzir os metil-ésteres. A região sul do Brasil tem uma grande produção de arroz e consequentemente no co-produto farelo de arroz que é usado principalmente como

alimento animal, uma vez que este possui enzimas que acidificam o óleo, tornando-o impróprio para consumo humano se não extraído adequadamente. Somente uma pequena quantidade do óleo é transformada em óleo comestível. Assim, o uso do óleo de farelo de arroz com alto teor de ácidos graxos é um produto de partida de baixo valor para a produção de biodiesel.

O desenvolvimento científico e tecnológico de processos de obtenção de biodiesel que atendam os requisitos da legislação brasileira, modelados a necessidade do mercado regional e nacional certamente significará um ganho real, pois reduzirá a importação de petróleo e possibilitará a obtenção de um produto de qualidade. Entretanto o Brasil tem potencial para atender não somente este mercado, mas também o mercado Europeu. A União Européia é atualmente a maior produtora de biodiesel, todavia não possui condições de ampliar sua produção para atender os seus próprios planos de inserção de biocombustíveis na matriz energética. O biodiesel produzido pelo Brasil deve ser capaz de atender as normas de qualidade brasileira, americana e européia.

O Biodiesel pode ser obtido por vários métodos, entretanto o mais empregado consiste na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol, produzindo uma mistura de metil-ésteres, tendo a glicerina como subproduto. Esta reação ocorre na presença de um catalisador que pode ser um ácido, uma base ou uma enzima, dependendo de alguns fatores como natureza do óleo, seu teor de ácido graxo livre, entre outros.

Nas reações de transesterificação, vários parâmetros podem alterar a conversão, a seletividade, a atividade, e a separação de fases, biodiesel/glicerina. Portanto, a escolha do catalisador, da razão molar óleo/álcool, do tempo de reação, da temperatura, e a presença de ácidos graxos livres podem influenciar diretamente na reação de transesterificação. Neste trabalho, foram obtidos resultados de reações de transesterificação do óleo de farelo de arroz para conversão no biodiesel com a variação de alguns destes parâmetros, como: razão molar óleo/álcool, tipo de catalisador, tempo de reação e teor de ácidos graxos livres.

A síntese do biodiesel foi realizada pela transesterificação do óleo vegetal do farelo de arroz. Esta reação consiste na transformação dos triglicerídeos do óleo em metil ou etil ésteres, dependendo do álcool utilizado, o que pode ser observado na Figura 2.

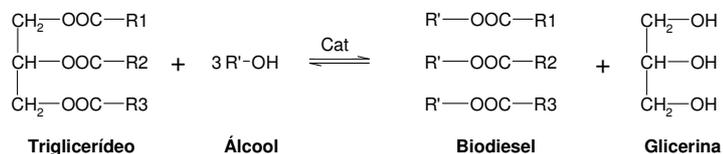


Figura 2: Reação de Síntese do BIODIESEL por transesterificação.

Para estabelecer uma rota sintética para o biodiesel, foi necessário determinar os principais componentes de ácidos graxos do óleo de arroz refinado comercial produzido no RS. A utilização do óleo refinado no lugar do óleo degomado e/ou óleo bruto de arroz foi com o intuito de reduzir o efeito de possíveis impurezas destes, no processo de síntese do biodiesel. De acordo com a literatura, os principais ácidos graxos presentes no óleo de arroz são o ácido palmítico, ácido oléico e ácido linolênico, cujos percentuais estão demonstrados na tabela 1.

Tabela 1 - Composição típica de ácido graxos (%) do óleo do farelo do arroz e de outros óleos vegetais refinados.

| Ácidos Graxos | Óleo do farelo do arroz | Óleo do farelo do arroz * | Soja* | Palma* |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|-------|--------|
| Palmítico | 18,7 | 14,7 | 10,4 | 40,2 |
| Oléico | 43,4 | 42,2 | 24,8 | 43,3 |
| Linolênico | 37,9 | 37,8 | 52,5 | 9,0 |
| Saturado/Insaturado | 0,28 | 0,21 | 0,19 | 0,86 |

*Dados da literatura

Comparando a composição do óleo de arroz com outros óleos comumente usados para a produção de biodiesel (Tabela 1) pode-se observar que são similares em relação aos tipos de ácidos graxos, entretanto as proporções entre eles variam. É descrito na literatura, que óleos com elevada relação entre saturação/insaturação (S/I) nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos, como ocorre com o óleo de palma, solidificam a baixas temperaturas. Sabe-se que o oposto, isto é, o biodiesel com S/I mais baixa e elevados teores de ácidos graxos poliinsaturados, tal como o óleo de soja, estão sujeitos à oxidação e a polimerizações rápidas, sendo necessário que tais óleos sejam refinados antes de serem usados na produção do biodiesel. Como descrito na tabela 1 o óleo de arroz apresenta como vantagem sobre os demais um valor de S/I intermediário, o que possibilita sua utilização na produção do biodiesel sem refino adicional e o emprego do combustível em qualquer faixa de temperatura.

Dentre os parâmetros estudados a escolha do catalisador está diretamente relacionada à quantidade de ácido graxo livre no óleo. Neste trabalho estudou-se o efeito de diferentes compostos de estanho (II), assim como, H₂SO₄ como catalisadores na reação de transesterificação entre o óleo do farelo de arroz e metanol. A escolha de compostos de estanho é devido a estes serem ácidos de Lewis. O óleo do farelo de arroz tem um índice de ácido graxo livre superior a 3%, o que de acordo com a literatura conduz a utilização mais apropriada de um catalisador ácido para impedir uma provável reação de saponificação, que ocorre quando se utiliza catalisador básico e óleos com alto índice de ácido graxo livre. Quando isto ocorre, tem-se no processo dificuldades na separação entre os produtos e a glicerina, resultando em um baixo rendimento em biodiesel. Para estes óleos os processos devem passar por uma primeira etapa de esterificação (Figura 3), para posterior transesterificação.

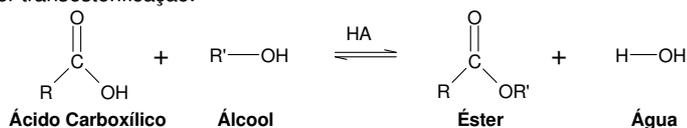


Figura 3: Reação de Síntese do BIODIESEL por esterificação.

O melhor resultado obtido para a síntese de Biodiesel a partir do óleo de arroz com o metanol, na razão álcool:óleo:catalisador 400:100:5, foi quando utilizou-se o DBTDL como catalisador, apresentando rendimento de 99,2% , para um tempo de reação de 4 horas. Este produto foi utilizado para a obtenção da mistura B2 e para os testes B100.

As principais propriedades do biodiesel e do diesel especificadas no Brasil foram determinadas para o produto obtido do óleo do farelo de arroz e são descritas na tabela 2. A análise destes dados evidência que o biodiesel obtido do óleo do farelo de arroz é uma alternativa ao diesel de petróleo.

Tabela 2 - Características principais do combustível biodiesel obtido do óleo do farelo de arroz com catalisador de estanho.

| Características | Especificação Diesel | Especificação Biodiesel | B2 | B100 | Método ASTM |
|--|----------------------|-------------------------|------|------|-------------|
| Viscosidade a 40 °C (mm ² /s) | 2,5 – 5,5 | 2,5 – 5,5 | 3,14 | 5,36 | D445 |
| Densidade a 20 °C (kg/m ³) | 820 - 880 | - | 835 | 884 | D4052 |

O uso dos triglicerídios diretamente como combustível não é recomendado principalmente devido a sua viscosidade elevada. A conversão dos triglicerídios em metil ésteres com o processo de transesterificação reduz massa molecular a um terço, e reduz a viscosidade por aproximadamente um oitavo permitindo o uso do biodiesel nos motores existentes sem nenhuma modificação.

Em resumo, é mostrado que nas condições de reação estudadas os compostos de estanho são ativos para reações de transesterificação do óleo do farelo do arroz usando metanol, e o melhor resultado obtido, nas condições reacionais estudadas, foi quando DBTDL foi utilizado como catalisador.

O uso do óleo do farelo de arroz, um co-produto da indústria do arroz, é uma opção de baixo custo para a produção do biodiesel e uma alternativa interessante aos combustíveis produzidos de fontes não renováveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. **The Journal of Supercritical Fluids**, Hamburg, Germany, v. 34, p. 133-141, 2005.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis**, Brasilia, Brazil, v. 209, p. 29-33, 2004.
- LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology**, Saskatoon, Canada, v. 80, p. 53-62, 2001.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 2006.
- ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R. JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, Taipei, Taiwan, v. 96, p. 1889-1896, 2005.
- LAI, C.; ZULLAIKAH, S.; VALI, S. R.; JU, Y. H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Taipei, Taiwan, v. 80, p. 331-337, 2005.

Agradecimentos: Associação dos Arrozeiros de Uruguaiana, FAPERGS, CNPQ e PUCRS.