





PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural



Avaliação do Processo de Produção do Biodiesel Utilizando Produção Mais Limpa

Thiago de Moraes Moutinho

Monografia

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Dezembro de 2011

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL UTILIZANDO PRODUÇÃO MAIS LIMPA

Thiago de Moraes Moutinho

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Química Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

Aprovado por:	
	Estevão Freire, D.Sc.
	Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
	Reinaldo Mirre Coelho, M.Sc.
Orientado por:	
	Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
	Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil Dezembro de 2011

Moutinho, Thiago de Moraes.

Avaliação do Processo de Produção do Biodiesel Utilizando Produção Mais Limpa / Thiago de Moraes Moutinho. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

x, 49 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Fabiana Valéria da Fonseca Araújo.

1. Biodiesel. 2. Produção Mais Limpa. 3. Gestão ambiental. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. e Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc. I. Avaliação do Processo de Produção do Biodiesel Utilizando Produção Mais Limpa.

 \grave{A} minha família que sempre amarei incondicionalmente.

"Por mais que na batalha se vença a um ou mais inimigos, a vitória sobre a si mesmo é a maior de todas as vitórias."
Sakyamuni

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria e Sérgio, pela dedicação, carinho, apoio ao longo da minha jornada na graduação e principalmente por me apoiarem em todas as minhas escolhas, sejam elas pessoais ou profissionais. À minha irmã, Amanda, pela compreensão nos momentos em que precisei de concentração nos estudos e pela ajuda nos momentos em que precisei.

Aos meus companheiros e amigos da Brasil Soka Gakkai Internacional pelos momentos de sabedoria e apoio nos momentos em que eu não acreditei em mim mesmo e pelos momentos de orações e lutas em prol de um objetivo comum.

Aos amigos da EQ que fizeram parte da minha formação acadêmica e profissional, da formação do meu caráter, que me fizeram ser quem eu sou hoje e que levarei para a vida toda. Pelos momentos mais alegres, que me arrancavam muitas risadas. Enfrentamos desaforos e sempre saímos por cima. Sem vocês a Escola de Química seria muito sem graça.

Gostaria de agradecer também a Marcia Valadão, Professora Selma Gomes e Professora Andrea Salgado que me incentivaram e ajudaram muito no meu processo de mudança de curso para Química Industrial.

Aos meus orientadores Fernando e Fabiana, dois profissionais extremamente requisitados e competentes, em meio a milhões de atividades estavam sempre prontos para tirar qualquer dúvida a respeito do projeto quando solicitados.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL UTILIZANDO BIODIESEL

Thiago de Moraes Moutinho Dezembro, 2011

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

A necessidade de busca por novas fontes de energia ligada à crescente preocupação com o meio ambiente levou muitos países a investirem em soluções mais limpas, a fim de diminuir o impacto ao meio ambiente e atender a essa necessidade. O biodiesel é um forte candidato como fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis por ser menos poluente, e ter alto poder calorífico. Neste contexto, o Brasil se destaca na produção de biodiesel, pois é produzido a partir de recursos renováveis, como plantas e animais, sendo o Brasil destaque na produção de matéria-prima, as oleaginosas. Em 2005, pela Lei n º 11.097 estabeleceu-se a adição obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel mineral vendido. A expectativa é que até 2013 o percentual passa para 5%. A adição gradual de biodiesel ao diesel mineral impacta diretamente na emissão de gases de efeito estufa. Assim, o processo de produção de biodiesel deve estar alinhada não só com a demanda do mercado, mas também com os princípios ambientais e especificações do governo. Adotar a estratégia de desenvolvimento de gestão ambiental abrange as necessidades de empresas em combinar desenvolvimento econômico e social com os princípios da sustentabilidade. O processo de produção de biodiesel não é completamente sustentável, pois ao longo do processo são gerados efluentes com alto potencial de poluição. No processo estudado verifica-se a geração de sabões, resíduos processuais contendo catalisador, triglicerídeos, glicerina não tratada etc. Assim, o objetivo foi avaliar o processo utilizando a Produção Mais Limpa (P+L) como ferramenta de gestão, sendo esta capaz de contribuir para a melhoria na redução dos impactos negativos ao meio ambiente e aumentando a vantagem competitiva. Verificou-se que as principais mudanças que trariam maior impacto positivo, seriam as realizadas na fonte e no processo. O uso de catalisadores ácidos e heterogêneos se mostrou uma alternativa, pois a matéria-prima não necessitaria de tratamento, etapa que gera grande quantidade de sabões, assim como o uso de adsorventes na etapa de purificação. Contudo, as barreiras encontradas para adoção da P+L estão justamente relacionadas a mudanças significativas na fonte e no processo. Outra solução que se mostrou viável a nível de controle, e sem barreiras, foi o aumento da proporção álcool/óleo de 3:1 para 6:1, a fim de atingir conversões de até 99%.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Químico Industrial with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation.

ASSESSMENT OF BIODIESEL PRODUCTION PROCESS USING CLEANER PRODUCTION

Thiago de Moraes Moutinho December, 2011

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

The need to search for new sources of energy linked to the growing concern for the environment has prompted many countries to invest in clear solutions in order to lessen the impact to the environment and meet this need. In this context, Brazil stands out for biodiesel production, and it is considered to be a source of clean and sustainable energy, produced from renewable resources like plants and animals. Biodiesel is a strong candidate for an alternative energy source to fossil fuels to be derived from renewable, less polluting, and has high calorific value. In 2004 the Federal Government established the National Program of Biodiesel Production and Use (PNPB). In 2005, through Law No. 11.097 was it established the obligatory addition of 2% biodiesel to mineral diesel sold. The expectation is that by 2013 the percentage goes to 5%. The gradual addition of biodiesel to mineral diesel directly impacts the emission of greenhouse gases. Thus, we note that the process of biodiesel production should be aligned not only with market demand, but also with environmental principles and government specifications. Adopt the environmental management strategy covers the development needs of companies in the economic and social development combine with the principles of sustainability. The process of biodiesel production is not completely sustainable, because throughout the process effluents are generated with high pollution potential. In the process studied there is a generation of soaps, procedural waste containing catalyst, triglyceride, glycerin etc. The objective was to evaluate the process using the Cleaner Production (CP) as a management tool, which is able to contribute to the improvement in reducing the negative impacts to the environment and increasing competitive advantage. It was found that the major changes that would bring greater positive impact would be made at source and in the process. The use of heterogeneous acid catalysts proved to be an alternative, because the feedstock does not require treatment step that generates a lot of soaps, as well as the use of adsorbents in the purification step. However, the barriers encountered in the adoption of CP are rightly related to significant changes in the source and in the process. An alternative that has proved feasible in terms of control, and without barriers, was the increase in the proportion of alcohol/oil ratio of 3:1 to 6:1, in order to achieve conversions of up to 99%, decreasing the amount of waste.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1 – INTRODUÇÃO	
I.2 – OBJETIVOS	2
	_
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 - BIODIESEL	4
II.1.1 - Conceito	4
II.1.2 - Histórico	
II.1.3 – Matéria-prima	
II.1.3.1 – Óleos Vegetais	
II.1.3.2 – Gorduras Animais	
II.1.3.2 – Gorduras Animais	
II.1.3.4 – Metanol e Etanol	
II.1.4 – Métodos de Processamento de Óleos e Gorduras	11
II.1.4.1 – Microemulsões	
II.1.4.2 – Tratamento Térmico	
II.1.4.3 – Transesterificação	
II.1.4.3.1 – Parâmetros da Reação de Transesterificação	
II.1.4.3.2 – Etapas do Processo de Transesterificação	
II.2 – GESTÃO AMBIENTAL	4.0
II.2 – GESTAU AMBIENTAL	16
II.2.1 - Conceito	16
II.2.2 - Histórico	
II.2.3 – Gestão Ambiental na Indústria	
II.2.4 – Produção Mais Limpa	
II.2.4.1 – Motivação à Implementação de P+L	
II.2.4.2 – Barreiras à Implementação de P+L	
II.2.4.3 – Etapas de Implementação de P+L	26
CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA P+L NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO	
BIODIESEL.	
III.1 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO ESTUDADO	31
III.2 – BALANÇO MATERIAL III.3 – OPORTUNIDADES DE MELHORIA E POSSÍVEIS SOLUÇÕES DE P+L	33
III.3 – OPORTUNIDADES DE MELHORIA E POSSIVEIS SOLUÇOES DE P+L	35
III.3.1 – Pré-tratamento da matéria-prima	35
III.3.2 – Reação de transesterificação	
III.3.3 – Purificação do biodiesel	
III.3.4 – Purificação da glicerina	41
III.3.5 – Emissões de metanol	42
CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
CAPÍTULO V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 - Matriz energética no Brasil e no mundo	-6
Figura II.2 - Matérias-primas usadas na produção de biodiesel	- 7
Figura II.3 - Reação global de transesterificação	11
Figura II.4 - Etapas do processo de transesterificação	13
Figura II.5 - Hierarquia da Produção Mais Limpa	21
Figura II.6 - Balanço de massa e energia	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Vantagens e desvantagens do metanol e etanol	9
Tabela II.2 - Comparação entre as abordagens P+L e "end of pipe"	20
Tabela II.3 - Categorias de barreiras à implementação de P+L	24
Tabela III.1 - Balanço material e energético	44
Tabela III.2 - Custo e consumo de metanol e etanol	48
Tabela III.3 - Comparação entre a lavagem com ácido, Magnesol e sílica	50
Tabela III.4 - Avaliação de P+L do processo de produção de biodiesel	53

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 - INTRODUÇÃO

A preocupação com a exploração de recursos naturais não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural, por exemplo, está presente no cenário econômico há muito tempo, uma vez que esses recursos são limitados. A necessidade de busca de novas fontes de energia atrelada à crescente preocupação com o meio ambiente tem motivado vários países a investirem em soluções mais limpas, a fim de diminuir o impacto ao meio ambiente e suprir essa necessidade.

O aumento da poluição, aumento do consumo de energia, a corrida pelo desenvolvimento de novas tecnologias, a demanda de clientes por produtos e serviços mais sustentáveis, dentre outros fatores, fizeram com que surgisse uma consciência de que o desenvolvimento deve estar atrelado à proteção do meio ambiente.

Nesse contexto, o Brasil se destaca pela produção de biodiesel, considerada fonte de energia limpa e sustentável, produzida a partir de recursos naturais renováveis como oleaginosas e gorduras animais. O biodiesel é um forte candidato a fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis por ser derivado de fonte renovável, menos poluente, e possuir grande poder calorífico.

A maioria das empresas produtoras de biodiesel utiliza o processo de transesterificação de triglicerídeos, usando geralmente catalisadores alcalinos, ou esterificação de ácidos graxos livres, sendo que neste último caso os ácidos graxos livres (AGLs) são submetidos à reação direta com um álcool de 4 carbonos ou menos, na presença de catalisadores ácidos (MA; HANNA, 1999 e CANACKI, 2007).

Na indústria, a escolha do tipo de catalisador depende de vários fatores como matéria-prima utilizada, teor de AGLs e umidade, tempo de reação, formação de subprodutos e outros. A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo emprega atualmente o metilato de sódio como catalisador, embora isto exija uso de óleos neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres e com baixo teor de água (VICENTE *et al*, 2004). O uso do metilato tem as vantagens de ser mais ativo, ter menor tempo de reação, possuir duas etapas de conversão, não formar sabão, a separação entre a fase glicerinosa e a fase éster ser mais fácil, gera menos poluentes e atinge quase 100% de conversão. A

desvantagem é que, para utilizar esse catalisador, a matéria-prima tem elevado custo devido ao seu refino, chegando ser 70-77% do preço final do biodiesel (SCHWAB *et al*, 1987).

Em 2004 o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que possui três diretrizes: (i) implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; (ii) garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; e (iii) produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. Em 2005, através da Lei nº 11.097, estabeleceu-se a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral comercializado.

Assim, pode-se notar que o processo de produção do biodiesel deve estar alinhado, com a demanda do mercado e com os princípios ambientais e especificações governamentais. Por isso, é necessária a aplicação de ferramentas de gestão ambiental no processo produtivo, com o objetivo de minimizar os riscos ao ser humano e ao meio ambiente.

Para atender a essas necessidades, a Produção Mais Limpa (P+L) funciona como uma metodologia capaz de avaliar e identificar fatores econômicos, ambientais e tecnológicos dos processos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em um processo produtivo. Esta abordagem induz inovação nas empresas, dando um passo em direção ao desenvolvimento econômico sustentado e competitivo, não apenas para elas, mas para toda a região que abrangem (CNTL, 2007).

Como resultado deste trabalho, espera-se obter uma avaliação qualitativa das possíveis aplicações de ferramentas de Produção Mais Limpa no processo de produção do biodiesel que servirá como base para futuros trabalhos.

I.2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o processo de produção do biodiesel com base na metodologia de P+L. Será feito um diagnóstico a fim de identificar oportunidades de aplicação de práticas de P+L no processo, uma busca na literatura das possíveis soluções existentes e avaliar de forma crítica os possíveis resultados que se espera ao adotar as soluções propostas.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – BIODIESEL

II.1.1 – Conceito

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcialmente ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), biodiesel é uma mistura de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. No Brasil, quem determina esses parâmetros é a Resolução ANP nº 7, 2008.

Misturas de biodiesel e diesel mineral são denominadas B2, B10, B20 e assim sucessivamente, sendo que a parte numérica representa a porcentagem em volume de biodiesel na mistura; logo o biodiesel puro é denominado B100.

II.1.2 – Histórico

Há décadas estuda-se o uso de óleos vegetais como fonte de energia limpa. Em 1900, Rudolf Diesel apresentou o motor de ignição por compressão na Exposição Mundial de Paris, fazendo-o funcionar com óleo de amendoim. Rudolf Diesel ressaltou que o motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e que isso seria de grande contribuição para o desenvolvimento da agricultura.

Entre 1920 e 1947 muitos estudos foram conduzidos sobre o uso de óleos vegetais. Muitos desses estudos abordavam o craqueamento térmico ou catalítico de óleos vegetais para produzir quantidades variáveis de frações de hidrocarbonetos numa faixa próxima a do diesel.

Em 1940 foi depositada a primeira patente de produção de biodiesel a partir de óleo de amendoim e metanol (VIANA, 2008). No Brasil, há registros de estudos datados de

1950 sobre a utilização de óleos de mamona, ouricuri e algodão em motores a diesel de 6 cilindros (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Nessa mesma época, a utilização dos motores a diesel estava sendo disseminada e sua tecnologia melhorada, os motores apresentavam um alto rendimento e, consequentemente, uma diminuição no consumo de diesel. Logo, com o desenvolvimento das tecnologias de derivados do petróleo, os preços dos combustíveis fósseis tornaram-se muito menores e mais competitivos em relação aos de óleos vegetais, tornando o petróleo mais economicamente viável (VIANA, 2008).

Contudo, em 1973, uma crise energética mundial fez com que os custos do petróleo e seus derivados aumentassem drasticamente, tornando-os menos competitivos. Isso motivou muitos países a investirem em pesquisas e desenvolvimento de tecnologias de novas fontes de energia alternativa.

Em consequência à crise, em 1975 foi criado no Brasil o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), implementado pelo Governo Federal. Foi através desse programa que o álcool etílico anidro passou a ser um importante componente utilizado como aditivo na gasolina numa proporção de 22 a 25% do volume. O Brasil passou então a ser o maior produtor mundial de açúcar, cana de açúcar e álcool durante vários anos (PORTELA, 2008).

Em 1979, houve a segunda crise do petróleo, elevando o preço do barril, que permaneceu alto até 1986 quando começou a cair. Devido ao seu caráter não renovável e ao receio de novas crises no mercado petroquímico, fez-se necessária a busca por novas fontes mais econômicas.

Em 1980, o governo brasileiro lança o PROÓLEO – Programa Nacional Produção de Óleos Vegetais para fins energéticos. Com isso, vários estudos sobre o uso de óleos vegetais como combustíveis foram feitos. Contudo, os estudos comprovaram que o uso desses óleos causavam vários problemas como: formação de gomas durante a combustão, que se depositam nas paredes dos motores e a emissão de substâncias tóxicas, como a acroleína. A fim de resolver esses problemas, diversas tecnologias foram desenvolvidas para transformar esses óleos em combustíveis que pudessem ser utilizados (VIANNA, 2006).

Motivado pela alta nos preços de petróleo, em 1983, o Governo Federal lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. É importante ressaltar que esta iniciativa, coordenada pela Secretaria de Tecnologia Industrial, contou com a participação de institutos de pesquisa, de indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, de fabricantes de peças e de produtores de lubrificantes e combustíveis (BIODIESELBR).

Entretanto, devido ao alto custo de produção do biodiesel em relação ao diesel, sua produção em escala comercial ainda não era viável.

Em dezembro de 2004, o Governo Federal lança um marco na história do biodiesel no Brasil, a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB - um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica como economicamente, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (PNPB, 2005).

Logo em seguida, em janeiro de 2005, foi promulgada a Lei nº 11.097/2005 sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território nacional. O prazo para aplicação do disposto é de três anos após a publicação desta lei, sendo de três anos o período para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2%, em volume.

Em razão do desenvolvimento tecnológico, melhoria dos processos e boa eficiência da mistura biodiesel/diesel, a obrigatoriedade da comercialização da mistura B5 foi antecipada e passou a ser utilizada em janeiro de 2010.

O Brasil destaca-se como país com maior participação de biocombustíveis no cenário energético mundial. Pode-se observar na Figura II.1 que o Brasil tem maior participação de biocombustíveis na matriz energética do que em relação ao mundo.

Matriz energética

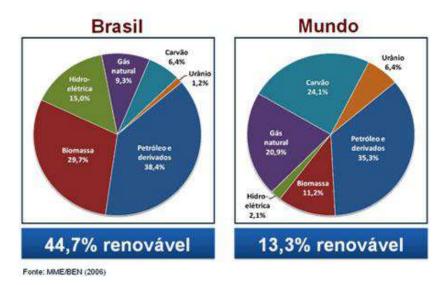


Figura II.1 - Matriz energética no Brasil e no mundo

Com o aumento da participação do biodiesel na matriz energética brasileira, a agricultura é fortalecida e vários benefícios são trazidos ao meio ambiente.

II.1.3 – Matéria-prima

Dentre as diversas fontes de matéria-prima para produção de biodiesel, pode-se destacar as principais fontes empregadas no processo de transesterificação, o processo mais usado industrialmente, como óleos vegetais, animais e residuais e álcoois de cadeia curta como metanol e etanol.

II.1.3.1 – Óleos Vegetais

Muitos estudos são realizados sobre matéria-prima de origem vegetal. Dentre eles, pode-se destacar o estudo feito por Parente (2003), que avalia a transformação de algumas espécies de oleaginosas em biodiesel. Segundo Parente, as seguintes espécies são passíveis de

transformação: baga de mamona, polpa de dendê, grão de amendoim, caroço de algodão, semente de colza, grão de girassol, grãos de soja, nabo forrageiro, dentre outros. Esses óleos podem ser extraídos de sementes, amêndoas ou polpas.

O Figura II.2 representa o gráfico das principais oleaginosas utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel em 2010.

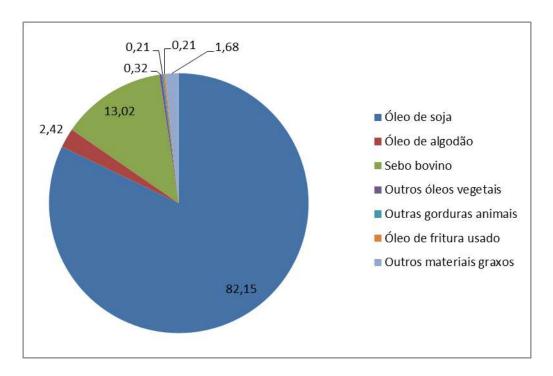


Figura II.2 - Matérias-primas usadas na produção de biodiesel

Fonte: Adaptado de Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2011

Como pode-se observar, a soja é a matéria-prima mais utilizada para produção de biodiesel, correspondendo a 82% do volume total de óleo produzido em 2010. Alguns autores explicam esse fato através de estudos que comprovam que o óleo de soja atinge altos rendimentos (ABREU; LIMA; HAMÚ, 2004).

Outros óleos vegetais, como de palma, girassol, sésamo, amendoim e nabo forrageiro correspondem a 0,32% do total utilizado para produção de biodiesel, enquanto gordura de frango e porco são responsáveis por 0,21%.

Os óleos vegetais são constituídos de ésteres de glicerol com três ácidos orgânicos de cadeia longa chamados de ácidos graxos, constituindo o triglicerídeo. Além disso, fazem parte da composição do óleo os ácidos graxos livres (AGL) e água na forma de umidade, que, dependendo do teor, podem influenciar no rendimento da reação.

II.1.3.2 – Gorduras Animais

As gorduras animais também apresentam moléculas de triglicerídeos de ácidos graxos, podendo também servir de matéria-prima para o biodiesel. São exemplos de gorduras animais: sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal. São obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (PARENTE, 2003).

Segundo Roscoe (2006), o biodiesel obtido a partir de gordura animal tem uma qualidade ligeiramente inferior, mas com o custo de produção 30% menor que o biodiesel obtido a partir de óleo vegetal.

II.1.3.3 – Outras Matérias-primas

Alternativas de matérias-primas são os óleos e gorduras residuais, provenientes de processamento doméstico, comercial e industrial. As principais fontes dessa matéria-prima são lanchonetes, cozinhas industriais, esgotos municipais, águas residuais e indústrias que processam fritura.

Um estudo feito por Parente (2003) revela que a oferta de óleos e gorduras residuais é bem expressiva, chegando a 30 mil toneladas anuais.

II.1.3.4 – Metanol e Etanol

No processo de transesterificação são utilizados álcoois de cadeia curta, principalmente o metanol e o etanol.

Apesar de muitos autores focarem o estudo na produção do biodiesel etílico, a maioria das empresas produtoras de biodiesel o fazem com metanol. Contudo, é de grande interesse para o Brasil investir no uso de etanol, já que este, por sua vez, tem um mercado consolidado, sendo de grande importância no cenário energético nacional. O etanol é de

grande interesse também devido ao apelo ambiental, uma vez que é proveniente de fonte renovável, a cana-de-açúcar.

Antes de questionar a utilização do metanol, derivado de fonte não renovável, como matéria-prima do biodiesel, deve-se fazer um balanço das vantagens e desvantagens do uso de cada um no processo de transesterificação.

A Tabela II.1 mostra as vantagens e desvantagens de cada uma das rotas.

Tabela II.1 - Vantagens e desvantagens do metanol e etanol

Vantagens	Desvantagens			
USO DO METANOL				
 O consumo de metanol no processo de transesterificação é aproximadamente 45% menor que do etanol anidro; O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol; É mais reativo; Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol; Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. 	 Apesar de poder ser produzido a partirda biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil; É bastante tóxico; Maior risco de incêndios (mais volátil); Chama invisível; Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas; Apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional. 			
USO DO	ETANOL			
 Produção alcooleira no Brasil consolidada; Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao Biodiesel metílico; Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável; Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural; 	 Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação; Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico. 			

Fonte: SBRT, 2005a

Não é tão tóxico como o metanol;

Menor risco de incêndios.

Analisando-se as vantagens e desvantagens de cada rota, é fácil observar que a escolha da rota dependerá da proporção de sua influência nos custos de produção do biodiesel. Assim, as empresas hoje ainda preferem utilizar a rota metílica. Esse fato se justifica por um estudo realizado por Parente (2003), que aponta o uso da rota metílica como sendo mais vantajoso sob o ponto de vista técnico e econômico.

II.1.4 - Métodos de Processamento de Óleos e Gorduras

Para adequar os óleos vegetais ou animais como combustível é necessário tratálos. Esse tratamento pode ser feito a partir de microemulsões, tratamento térmico e transesterificação, métodos mais estudados segundo Ma e Hanna (1999). Na indústria, a transesterificação utilizando catalisadores alcalinos homogêneos é o método mais utilizado.

II.1.4.1 - Microemulsões

Segundo Viana (2008), o uso de microemulsões começou a ser estudado para contornar o problema do uso de óleos vegetais como combustíveis, que se mostrava insatisfatório devido a algumas características como alta viscosidade, volatilidade baixa e suas moléculas poli-insaturadas, que causavam danos aos motores.

A combinação de óleos vegetais com um solvente como metanol, etanol e de óleo vegetal com éster e um dispersante (co-solvente), formam as microemulsões, com características bem semelhantes as do diesel. Contudo, problemas nos motores como depósito de carbono e entupimento dos bicos injetores continuavam ocorrendo (DEMIRBAS, 2005).

II.1.4.2 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico, pirólise ou craqueamento térmico de óleos vegetais consiste em sua transformação química através da aplicação de altas temperaturas, podendo ser ou não catalisado.

As ligações químicas das moléculas são rompidas a altas temperaturas para formar moléculas menores na ausência de oxigênio. O mecanismo da pirólise é complexo, já que diversos tipos de compostos podem ser formados. Segundo Srivastava e Prasad (2000), os compostos formados pela decomposição térmica dos triglicerídeos são alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos.

Essa técnica de craqueamento ou pirólise tem um elevado custo devido ao preço dos equipamentos. Assim, torna-se pouco competitiva já que o produto possui baixo valor agregado. Além disso, a remoção de oxigênio ao longo do processo não caracteriza um beneficio ambiental, já que o combustível produzido não é oxigenado.

II.1.4.3 – Transesterificação

Entre os processos de obtenção de biodiesel, a transesterificação é o processo mais utilizado. Segundo Formo (1979), há indícios de que esse processo é utilizado desde 1846 quando foi sintetizado glicerol a partir da alcoólise do óleo de mamona.

A reação de transesterificação consiste na modificação de um éster, no caso triglicerídeo, onde um álcool de cadeia curta desloca o glicerol formando outros ésteres de maior valor agregado, o biodiesel. Ou seja, o triglicerídeo é decomposto em quatro partes, uma parte de álcool (glicerol) e três partes de ésteres (biodiesel). O óleo final de interesse é mais fino e menos viscoso, devendo possuir os parâmetros de qualidade impostos pela ANP.

O processo de transesterificação se dá pela reação mostrada na Figura II.3.

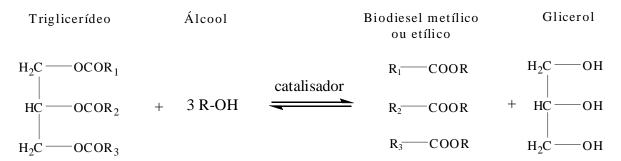


Figura II.3 - Reação global de transesterificação

Os radicais R₁, R₂, e R₃ são cadeias carbônicas ou cadeias de ácidos graxos e R representa a cadeia carbônica proveniente do álcool utilizado, metanol ou etanol.

A estequiometria da reação é de três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Contudo, devido à reversibilidade da reação, utiliza-se excesso de álcool para deslocar a reação no sentido de produção do biodiesel. Industrialmente, a razão óleo/álcool utilizada é de 1:6 e a quantidade de catalisador é 0,4% da massa do óleo (COSTA NETO et al., 2000).

II.1.4.3.1 – Parâmetros da Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é afetada por diversos parâmetros que dependem das condições utilizadas na reação. Dentre eles podem-se destacar os mais importantes como:

- Concentração de ácidos graxos livres e umidade no óleo vegetal: ditam a viabilidade da reação de transesterificação. Quanto maior a acidez, menor o rendimento e quanto maior a umidade, maior a chance de formar sabão devido à falta ou excesso de catalisador.
- Concentração e tipo de catalisador: a transesterificação pode ser homogênea ou heterogênea. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos, alcalinos e enzimáticos. A catálise homogênea alcalina pode ser realizada, por exemplo, utilizando hidróxido de potássio (KOH), metóxido de potássio, etóxido de potássio, hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio, etóxido de sódio. A catálise homogênea ácida é recomendada quando o óleo a ser utilizado possui acidez alta e maior quantidade de água. Os ácidos que podem ser utilizados são ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico ou ácido sulfônico orgânico (FUKUDA, KONDO e NODA, 2001). Muitos estudos sobre a catálise enzimática têm sido desenvolvidos, porém, industrialmente, o uso de enzimas ainda não é viável devido à baixa conversão, rendimento e tempo de reação do processo. Formo (1979) concluiu em seus estudos que os alquilóxidos e hidróxidos alcalinos são os mais eficientes catalisadores quando comparados à catálise heterogênea e enzimática.
- Razão molar óleo/álcool e tipo de álcool: a reação de transesterificação é reversível, por isso utiliza-se excesso de álcool para deslocar a reação no sentido de formação do biodiesel. Em relação ao tipo de álcool, a rota etílica é mais complexa devido à uma emulsão formada entre a fase glicerinosa e a fase orgânica, dificultando essa separação. Isso gera uma perda considerável na lavagem, diminuindo o rendimento. Já a rota metílica não forma emulsão e a separação entre o biodiesel e a glicerina ocorre espontaneamente.
- Tempo de reação e temperatura: a taxa de conversão de biodiesel aumenta com o tempo de reação e a temperatura varia conforme a matéria-prima utilizada (FREEDMAN; BUTTERFIELD e PRYDE; 1986).

 Agitação: essa variável é muito importante, principalmente pela miscibilidade parcial entre o óleo ou gordura e o álcool. A agitação garante que o sistema mantenha-se homogêneo ao longo da reação.

II.1.4.3.2 – Etapas do Processo de Transesterificação

A produção de biodiesel se dá através de várias etapas como pode ser observado na Figura II.4. O resultado desse processo gera uma mistura de ésteres denominado biodiesel. Essa mistura deve atender às especificações brasileiras estabelecidas pela ANP.

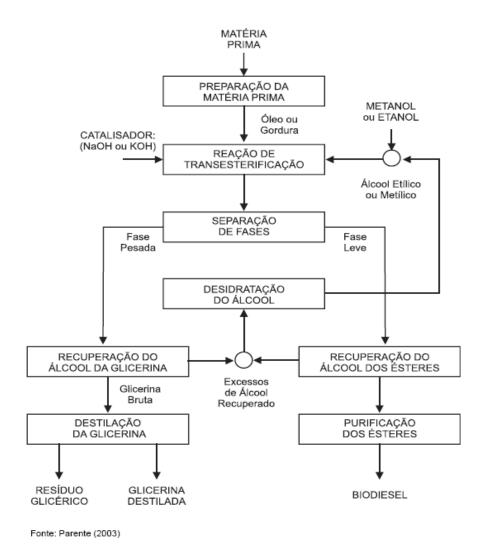


Figura II.4 - Etapas do processo de transesterificação

Preparação da matéria-prima

Essa etapa visa criar condições para que a reação de transesterificação tenha o maior rendimento possível. Assim, o óleo deve passar por uma etapa de neutralização com hidróxido de sódio ou potássio e uma etapa de secagem e desumidificação (PARENTE, 2003).

Reação de transesterificação

Após a correção de acidez e umidade, a matéria-prima é transferida para um reator onde são adicionados álcool e catalisador. Os produtos dessa etapa são uma fase leve e uma pesada.

Separação de fases

O produto reacional é composto por duas fases separáveis por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, excesso de álcool, água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool.

Recuperação do álcool da glicerina

A glicerina bruta pertence à fase pesada e corresponde a 10% em peso de toda massa reacional obtida (KARINEN; KRAUSE, 2006). Para recuperação do álcool a fase pesada é submetida a um processo de evaporação para eliminar os componentes voláteis (álcool e água) que são condensados posteriormente (PARENTE, 2003).

Destilação da glicerina

A glicerina bruta é purificada através de um processo de destilação a vácuo, que gera um produto límpido e transparente denominado glicerina destilada. Além dessa glicerina destilada, a operação gera um resíduo glicérico, que corresponde a uma faixa de 10 a 15% em peso da glicerina bruta (SBRT, 2005b).

Recuperação do álcool dos ésteres

Essa etapa utiliza a mesma operação da recuperação de álcool da glicerina, evaporação seguida de condensação. Após a condensação o álcool precisa passar por uma etapa de desidratação.

Desidratação do álcool

Na desidratação do metanol, a destilação é simples, mas a volatilidade relativa dos componentes da mistura é muito grande. O caso do etanol é mais complexo, uma vez que há formação de uma mistura azeotrópica entre a água e o etanol.

Purificação do biodiesel

Nesta etapa os ésteres são lavados, centrifugados e desumidificados posteriormente, produzindo um biodiesel que deve seguir as especificações estabelecidas pela resolução ANP nº. 42 de 24 de novembro de 2004.

II.2 - GESTÃO AMBIENTAL

II.2.1 - Conceito

A acelerada degradação do meio ambiente, o aumento da atividade regulamentadora, a crescente consciência dos consumidores que passaram a exigir produtos que não agridam ao meio ambiente, são algumas das razões para que se venha crescendo nas empresas a urgência com relação à necessidade de implementação de sistemas de gestão ambiental.

Gestão ambiental é o conjunto de diretrizes e atividades administrativas e operacionais, tais como planejamento, direção, controle, alocação de recursos e outras ações realizadas com o objetivo de obter efeitos positivos sobre o meio ambiente, quer reduzindo ou

eliminando os danos ou problemas causados pelas ações humanas, quer evitando que eles surjam (TEIXEIRA, 2006).

II.2.2 - Histórico

Como consequência da preocupação da degradação do meio ambiente, em 1972 aconteceu uma conferência denominada Conferência de Estocolmo, que culminou logo em seguida no surgimento dos primeiros órgãos ambientais e estabelecidas as primeiras legislações que passaram a regulamentar as atividades das organizações (TEIXEIRA, 2006).

A década de 80 foi marcada pela preocupação global com a conservação do meio ambiente: em 1987, foi firmado o protocolo de Montreal, e, no relatório da Comissão de Desenvolvimento e Meio Ambiente das Nações Unidas (*Brundtland Comission*), chamado de "Nosso Futuro em Comum", foi introduzido o conceito de desenvolvimento sustentável, incitando algumas indústrias a desenvolverem sistemas de gestão ambiental mais eficientes (SEBRAE, 2004).

A Organização das Nações Unidas (ONU), através de sua Comissão Mundial do Desenvolvimento e Meio Ambiente (CMMAD), publicou em 1987 o relatório Nosso Futuro Comum. Neste relatório foi definido o conceito de desenvolvimento sustentável: "Atender às necessidades da geração presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem suas próprias necessidades". O documento fazia um alerta para a necessidade das nações unirem-se na busca de alternativas para os rumos vigentes do desenvolvimento, a fim de evitar a degradação em nível planetário. Afirmava que o crescimento econômico sem melhorar a qualidade de vida das pessoas e das sociedades não poderia ser considerado desenvolvimento (OLIVEIRA, 2006).

Contudo, essa ideia só ganhou espaço em 1992, quando 179 países reuniram-se no Brasil para a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento Sustentável, ficando conhecida como ECO 92 ou RIO 92. Este encontro mostrou que a questão ambiental ultrapassava os limites das ações isoladas para se constituir numa preocupação de todos (TEIXEIRA, 2006).

Assim, a preocupação com o meio ambiente é um fator que não pode deixar de ser considerado no modelo de gestão de uma organização, devendo esta ser incorporada nos processos e atividades diárias da empresa.

Nesse contexto, surge uma metodologia capaz de ajudar as empresas e organizações a gerenciarem e organizarem seus processos a fim de ter um diferencial competitivo e se tornarem ambientalmente correta. As normas internacionais da série ISO 14000 vêm oferecendo para as organizações o atendimento à crescente demanda da sociedade e do mercado com os aspectos relacionados à poluição e ao uso de recursos naturais. A implantação de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) traz para a empresa, além da certificação perante a norma ISO 14001, a melhoria da imagem junto aos diversos setores sociais e a garantia de um programa contínuo de aprimoramento do desempenho ambiental e organizacional, com consequente racionalização dos custos, agregando valores aos negócios da empresa (ABNT, 1996).

II.2.3 - Gestão Ambiental na Indústria

Até a década de 1990, predominava o emprego de tratamentos convencionais de *end of pipe* - fim de tubo - nos processos produtivos das indústrias, o que gerava alto custo e não eliminava o problema de geração de rejeitos. Essa abordagem *end of pipe* remedia os problemas causados pelo mau gerenciamento do processo e não age na causa do problema.

Em 1991, a denominação "eco eficiência" foi criada pelo *World Business Council Sustainable Development* (WBCSD) — Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável — através de um concurso de ideais que buscava um conceito que sintetizasse a finalidade dos negócios efetuados numa perspectiva de desenvolvimento sustentável. A partir desse evento para o WBCSD, a eco eficiência passou a ser difundida como uma abordagem que, em termos simplificados, significava criar mais produtos e serviços com uma redução tanto na utilização de recursos como na produção de desperdícios e poluição (ROSETTI, 2008).

Com isso, um número cada vez maior de empresas preocupadas com o gerenciamento de seus recursos e com o meio ambiente passou a buscar a melhoria de seus processos a fim de obter um desempenho ambiental mais satisfatório. Por meio de sistemas de gestão ambiental (SGA) as organizações empresariais investem em ações para um desenvolvimento sustentável, estudos sobre ciclo de vida dos produtos e processos, geração, controle e tratamento de resíduos, consumo de recursos naturais e a questão do passivo ambiental (KRAEMER, 2004).

Contudo, segundo BARBIERI (2004), as preocupações ambientais das empresas não são espontâneas, são influenciadas por três grandes conjuntos de forças que se interagem reciprocamente: o governo, a sociedade e o mercado. O governo quando impõe legislações mais rígidas às empresas em relação às especificações de emissões, efluentes e resíduos, por exemplo. A sociedade sob a forma de consumidores, investidores, que estão cada vez mais exigentes e preocupados em se relacionar com empresas social e ambientalmente corretas. E por fim, o mercado, que por consequência torna-se mais competitivo à medida que as empresas adotam um sistema de gestão ambiental mais eficiente.

II.2.3.4 – Produção Mais Limpa

A consciência da necessidade da busca de soluções definitivas para o problema da poluição ambiental fez com que a Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) criassem um programa voltado para as atividades de prevenção da poluição. Ele prevê a instalação de vários Centros de Produção mais Limpa em países em desenvolvimento, os quais formam uma rede de informação em Produção mais Limpa.

Para a UNIDO, Produção Mais Limpa (P+L) é a aplicação contínua de uma estratégia ambiental integrada e preventiva a processos, produtos e serviços, com a finalidade de aumentar a eficiência e reduzir os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente.

A organização não governamental Greenpeace desenvolveu, ainda na década de 80, o conceito de Produção Limpa (Clean Production), que vem a ser mais rigoroso que o de P+L, uma vez que questiona, antes de tudo, a necessidade do próprio produto. (GREENPEACE *apud* LEMOS, 1998). O conceito de P+L carrega em sua essência a noção de que não existem processos ou produtos inteiramente "limpos", levando a um conceito de melhoria contínua, visando tornar o processo produtivo cada vez menos agressivo ao meio ambiente (BERKEL, 1995; CHRISTIE et al., 1995).

A P+L não se baseia somente em tecnologia ou em inovação tecnológica. Ela também se baseia na mudança na forma de gestão das empresas. Esta mudança propicia a adoção de abordagens preventivas da poluição, ao invés de abordagens "fim-de-tubo" ou "end-of-pipe" (BERKEL, 1995; CHRISTE et al., 1995). Logo, tratamento de efluentes,

emissões e destinação de rejeitos não são técnicas de P+L, pois são essencialmente abordagem fim-de-tubo.

No entanto, a Produção Mais Limpa ganha espaço não somente pela percepção da otimização do uso de recursos, mas, também pela aplicação de *know-how* e mudança de atitudes que são fatores diferenciais quando comparado a outras técnicas ligadas ao processo de produção. Para empresas que operam há anos um determinado processo, mudanças de tecnologia como solução de P+L torna-se às vezes algo inviável economicamente, ou até mesmo ter como barreira uma postura conservadora da alta gerência. Nesse caso, melhorar a eficiência e a eficácia adotando melhores técnicas de gestão, fazendo alterações por meio de práticas de *housekeeping* ou soluções caseiras, revisando políticas e procedimentos são questões importantes quando se analisa a emergência de sua inclusão nas atuais práticas produtivas (CEBDS).

A Tabela II.2 apresenta uma comparação entre as abordagens de Produção Mais Limpa e *end of pipe*, onde percebe-se que a abordagem P+L tem um caráter preventivo, enquanto a fim-de-tubo tem caráter de controle.

Tabela II.2 – Comparação entre as abordagens P+L e "end of pipe"

O enfoque do Controle de Poluição	O enfoque da Prevenção à Poluição	
Fim de Tubo	Produção Mais Limpa	
Poluentes são controlados por filtros e métodos de	Poluentes são evitados na origem, através de medidas	
tratamento do lixo	integradas	
O controle de poluição é avaliado depois do	A prevenção da poluição é parte integrante do	
desenvolvimento de processos e produtos e quando	desenvolvimento de produtos e processos	
os problemas aparecem		
Controles de poluição e avanços ambientais são	Poluição e rejeitos são considerados recursos	
sempre considerados fatores de custo pelas empresas	potenciais e podem ser transformados em produtos	
	úteis e sub-produtos desde que não tóxicos	
Desafios para avanços ambientais devem ser	Desafios para avanços ambientais deveriam ser de	
administrados por peritos ambientais tais como	responsabilidade geral na empresa, inclusive de	
especialistas em rejeitos	trabalhadores, designers e engenheiros de produto e	
	de processo	
Avanços ambientais serão obtidos com técnicas e	Avanços ambientais incluem abordagens técnicas e	
tecnologia	não técnicas	
Medidas de avanços ambientais deveriam obedecer	Medidas de desenvolvimento ambiental deveriam ser	
aos padrões definidos pelas autoridades	um processo de trabalho contínuo visando a padrões	
	elevados	
Qualidade é definida como 'atender as necessidades	Qualidade total significa a produção de bens que	
dos usuários'	atendam às necessidades dos usuários e que tenham	
	impactos mínimos sobre a saúde e o ambiente	

Fonte: Greenpeace, 2005

Pelas características ultrapassadas da antiga abordagem e pela divergência com a economia e o atual conceito de Produção Mais Limpa, a aplicação da abordagem fim-de-tubo tende a diminuir. Já a adoção das técnicas de Produção Mais Limpa tem gerado vantagens econômicas significativas para o setor produtivo, já que é direcionada para a não geração de resíduos (reduzindo custos de tratamento) e racionalização do uso dos recursos (reduzindo custos de aquisição de matéria prima). Consequentemente, a P+L pode evitar custos com penalidades ambientais, acidentes, fiscalizações e gerenciamentos. Em resumo, a P+L proporciona aumento da lucratividade uma vez que resulta em: redução de emissões atmosféricas, redução no consumo de energia e água, resíduos sólidos segregados e livres de contaminação, redução no tratamento de efluentes líquidos e redução no consumo de matéria prima.

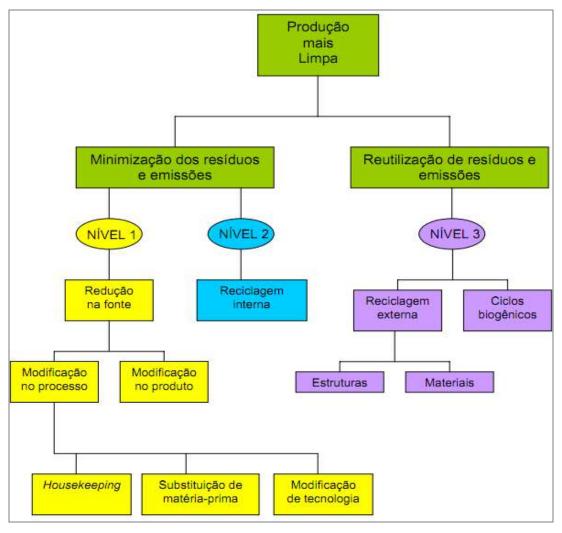


Figura II.5 - Hierarquia da Produção Mais Limpa Fonte: Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI (2007)

A Figura II.5 representa os níveis hierárquicos da P+L e os principais elementos a serem considerados na aplicação de P+L. As alternativas do Nível 1 representam a prioridade da P+L que envolve a modificação de produtos e processos (foco na redução de emissões e resíduos na fonte e redução ou eliminação de sua toxicidade). Quando a geração de resíduos for inevitável, os resíduos devem preferencialmente ser reutilizados no processo de produção da empresa (Nível 2). O Nível 3 ocorre quando não há possibilidade de reutilizar as emissões e resíduos internamente e está ligado a mudanças que envolvem mudança no processo, substituição de matéria-prima, visando a diminuição ou não geração de emissões e resíduos.

Oliveira (2006), em seu estudo, implementou um projeto de P+L em uma metalúrgica em nível de *housekeeping*, reciclagem interna e externa. Foram identificadas algumas oportunidades de melhorias, como consumo de água e energia, geração de resíduo de

chapa de aço e destinação dos resíduos da fábrica. Após a implementação, resultados significativos foram observados. O consumo de água passou de 1800 para 80 litros por dia. Outro resultado que chama a atenção foram as reduções nas perdas. Os resíduos, que ultrapassavam 30% da matéria-prima, passaram a representar somente 4%.

II.2.3.5 – Motivação à Implementação de P+L

Segundo Christie, Rolfe e Legard (1995), a adoção do processo de P+L pode estar associada às características empreendedoras dos gestores da organização, à percepção de novas oportunidades geradoras de vantagens competitivas, às conformidades legais e à responsabilidade social, ambiental e ética da empresa.

A mudança nos paradigmas ambientais induz as empresas a voltarem-se para a origem da geração de seus resíduos sólidos, emissões atmosféricas e seus efluentes líquidos, buscando soluções nos seus próprios processos produtivos, minimizando, assim, o emprego de tratamentos convencionais de fim-de-tubo, muitas vezes onerosos e de resultados não definitivos para os resíduos (CNTL, 2007a).

Minimizar resíduos e emissões também significa aumentar o grau de emprego de insumos e energia usados na produção, isto é, produzir mais produtos e menos resíduos, garantindo processos mais eficientes e lucrativos, inserindo a organização num novo patamar competitivo.

A implementação da P+L também está relacionada com a existência ou não das tecnologias necessárias, com as fontes de geração de inovações tecnológicas, com a trajetória tecnológica da empresa e com as barreiras à implementação.

A aplicação da metodologia de Produção Mais Limpa a processos produtivos permitirá a obtenção de soluções que contribuam mais para a solução definitiva dos problemas ambientais, já que a prioridade da metodologia está baseada na identificação de opções de não geração dos resíduos produzidos nestes processos produtivos.

II.2.3.6 - Barreiras à Implementação de P+L

Existe uma grande relutância em relação à adoção da prática de P+L. Os maiores obstáculos ocorrem em função da resistência à mudança, da concepção errônea (falta de informação sobre a técnica e a importância dada ao ambiente natural), a não existência de políticas nacionais que dêem suporte às atividades de produção mais limpa, barreiras econômicas (alocação incorreta dos custos ambientais e investimentos) e barreiras técnicas (novas tecnologias).

São três os principais fatores que impedem a implementação de um projeto de P+L: (i) as preocupações econômicas, (ii) a falta de informações e (iii) as atitudes dos gerentes (CEBDS). Essas barreiras impedem a visualização da diversidade de benefícios do projeto de P+L, como por exemplo competitividade, aumento da eficiência do processo e maior lucratividade, diminuição do impacto ambiental.

As organizações ainda acreditam que sempre necessitariam de novas tecnologias para a implementação de P+L, quando na realidade, aproximadamente 50% da poluição gerada pelas empresas poderia ser evitada somente com a melhoria em práticas de operação e mudanças simples em processos (UNIDO *apud* OLIVEIRA, 2006).

Na Tabela II.3, pode-se destacar os principais tipos de barreiras, que podem ser internas ou externas à organização.

Tabela II.3 - Categorias de barreiras à implementação de P+L

Tipos de barreias	Internas	Externas
	Alto turnover do staff (empregados)	Falta de pessoal qualificado
	Falta de participação dos trabalhadores	
Organizacionais	Falta poder de tomada de decisão	
	Ênfase na produção	
	Falta de reconhecimento	
	Falta de documentação confiável da	Insuficiente pressão de políticas ambientais
Sistêmicas	produção	Informação ambiental não disponibilizada
Sistemicas	Falta de um sistema contábil	(substitutos mais seguros, tecnologias
	Falta de planejamento	limpas, etc.)
	Atitude de baixo risco do empreendedor	Limitada consciência pública ambiental
	Indiferença à proteção ambiental	
	Nenhuma orientação para a manufatura	
Comportamentais	Falta uma cultura de "housekeeping"	
Comportamentals	Resistência à mudança	
	Falta de liderança	
	Falta de supervisão efetiva	
	Medo do fracasso	
	Critério de investimento Ad hoc (eventual)	• "Custos ambientais" baixos ou mesmo
	Sem disponibilidade de fundos	inexistentes
	Plano de investimentos inadequado	• Falta de políticas de impostos preferenciais
Econômicas		para as indústrias de Pequeno Porte
		Ocorrência de impostos de importação para a
		tecnologia mais limpa
		Diferenciação em impostos de importação
	Equipamento obsoleto	Informação limitada sobre tecnologias
	Falta de infra-estrutura adequada na	disponíveis localmente
Tecnológicas	empresa	• Falta de acesso à informação técnica –
	Falta de pessoal técnico treinado	orientada para o desenho de produto
	"Gap" tecnológico	
		Inadequada política de preços para a água
		Ênfase na abordagem fim-de-tubo
Governamentais		Falta de uma política industrial
		Falta de incentivos para esforços de redução
		de resíduos e emissões
	Limitação de espaço	Falta de apoio institucional
Outras barreiras	Variações sazonais	• Falta de pressão pública para controlar a
		poluição

Fonte: Adaptado de Sethi *apud* Berkel, 1995, UNIDO/UNEP, 1995.

II.2.3.7 – Etapas de Implementação de P+L

A metodologia de implementação da Produção Mais Limpa é a *Ecoprofit*, desenvolvida pela UNIDO/ UNEP e sugerida pelo CNTL/SENAI como uma ferramenta de auxílio para as empresas implementarem essa metodologia em seus processos.

A implementação de um Programa de Produção Mais Limpa em um processo produtivo, segundo CNTL e a Rede de Produção Mais Limpa, segue uma sequência conforme as seguintes etapas:

ETAPA I: Planejamento e organização

Antes de dar início ao estudo de implementação de P+L é necessário o comprometimento explícito do dono da empresa, de toda direção e alta gerência para realização do trabalho.

Feito isto, é necessário reunir todos os funcionários e colaboradores para comunicar sobre a realização do programa de P+L, informando claramente as etapas do projeto e dizendo-lhes que terão total apoio da direção. Estabelecer prazos individuais é fundamental para que as tarefas sejam executadas de acordo com o planejamento.

O segundo passo é identificar os funcionários e colaboradores que mais conhecem a empresa, que tem maior conhecimento de toda a cadeia produtiva ou que sejam responsáveis por áreas importantes como: compras, produção, vendas, manutenção, saúde e segurança, meio ambiente e qualidade. Essas pessoas serão responsáveis por repassar a metodologia aos demais funcionários e fazer acontecer sua implementação na empresa.

Os componentes do ecotime deverão participar de treinamentos preliminares para uma melhor compreensão da metodologia, realizar reuniões e estudos em grupo a fim de promover uma maior integração e compreensão do trabalho que lhes cabe. Com o ecotime pronto, seguem as etapas da implantação propriamente dita.

ETAPA II: Pré-Avaliação e Diagnóstico

Nesta etapa, é necessário fazer o levantamento do perfil da empresa, características operacionais, econômicas e de pessoal. É necessário ter conhecimento sobre o licenciamento ambiental da empresa, pois o trabalho de P+L requer que o ecotime e demais colaboradores tenham conhecimento da situação em que a empresa se encontra.

É importante que o ecotime tome consciência de todos os pontos de geração de resíduos sólidos, efluentes e emissões que são gerados no processo. Também é necessário que conheçam todos os sistemas de tratamento para esses resíduos, efluentes e emissões, como Estação de Tratamento de Águas (ETA), Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), área de disposição de resíduos sólidos, filtros para as emissões atmosféricas e outros tratamentos de "fim-de-tubo". Nesta etapa é importante também conhecer bem o *lay out* da planta, ou seja, a disposição dos equipamentos, bancadas e materiais, estando isso documentado em papel para melhor visão espacial sobre a localização.

Para tanto, é necessário que a equipe envolvida elabore um fluxograma detalhado do processo explicitando todas as entradas de matéria-prima, insumos como água e energia elétrica, e saídas de produto e subproduto, geração de efluentes, rejeitos e emissões.

O próximo passo é quantificar todos os elementos identificados no fluxograma do processo. No caso de um estudo de caso, isso pode ser obtido diretamente com a empresa através de documentos como notas fiscais, recibos, demonstrativos de vendas, conta de água e luz, ou diretamente no processo com os operadores. No caso do presente trabalho, os dados foram obtidos na literatura. As informações que devem ser quantificadas são basicamente matéria-prima, reagentes, consumo de água e energia, efluentes, rejeitos e emissões além de informações de custos.

A definição de parâmetros para avaliar os dados coletados é de grande relevância. Esses parâmetros servem de indicadores para fazer a avaliação do processo e identificar oportunidades de P+L.

Por fim, é necessário selecionar o foco da P+L. Esse foco é principalmente selecionado por razões financeiras, a fim de reduzir custos e aumentar a lucratividade, de legislação impostas por órgãos governamentais ou ambientais (OLIVEIRA, 2006).

ETAPA III: Avaliação de P+L

Definidos e coletados os dados, a empresa precisa definir quais serão os mais relevantes e onde serão realizadas as medições efetivas, ou seja, aquelas que serão utilizadas no Balanço de Energia e Material, conforme esquematizado na Figura II.6.

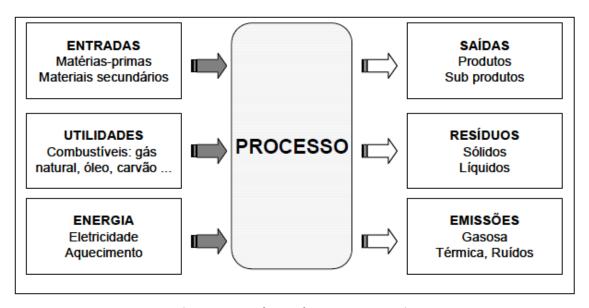


Figura II.6 - Balanço de massa e energia

Fonte: GUETHI (2003)

O ecotime tem que observar esses dados com bastante cuidado, interpretar e questionar quando houver dúvidas quanto ao levantamento desses dados. Uma análise critica deve ser feita levantando as seguintes questões:

- Quantidades e toxicidade dos resíduos gerados e das matérias-primas consumidas;
- Regulamentos legais que devem ser cumpridos para utilização e disposição dos materiais e resíduos;
- Custos envolvidos: compras, tratamento e relativos a possíveis punições de órgão ambiental.

Em cada etapa do processo deverão ser consideradas as maiores quantidades de geração de resíduos, os que apresentam toxicidade, aqueles que, de acordo com legislação

específica, não estão dentro dos padrões de disposição adequada; e deverão ser considerados também os valores gastos com matérias-primas, água e energia.

Em seguida, o processo deve ser avaliado de forma específica, originando um balando material específico para cada equipamento, setor ou etapa do processo.

Após realizar o balanço material das etapas que são foco do estudo, a equipe deverá avaliar e identificar as causas da geração dos resíduos, a fim de identificar oportunidades de melhoria e minimizar ou erradicar a sua geração.

ETAPA IV: Avaliação técnica, econômica e ambiental

Após identificar as oportunidades de melhoria, deve-se dar continuidade ao projeto com uma avaliação técnica, econômica e ambiental.

Na avaliação técnica são considerados as propriedades e requisitos que a matériaprima e outros insumos devem apresentar para o produto que se deseja fabricar, de maneira que se possam sugerir modificações que tragam melhoria ao processo. Caso seja possível a modificação, deve-se proceder com a avaliação ambiental.

Nessa etapa deverão ser observados os benefícios ambientais que poderão ser alcançados pela empresa. Dentre eles podem ser citados a redução no consumo de matéria-prima, diminuição ou erradicação de rejeitos tóxicos, e a redução da carga orgânica e inorgânica. Estes resultados são comprovados fazendo-se análises em laboratório; contudo, neste trabalho será realizada somente uma estimativa das possíveis mudanças já que se trata de um estudo teórico.

Um projeto de P+L precisar saber, antes da implementação, se as mudanças serão economicamente viáveis. Isso é feito através de um estudo de viabilidade econômica, onde será considerado o período de retorno do investimento, a taxa interna de retorno e o valor presente líquido.

ETAPA V: Implementação de opções e plano de continuidade

Todas as etapas anteriores foram de suma importância para que esta, enfim, possa ser colocada em prática. Após a implementação, um plano de monitoramento deve ser colocado em prática para avaliar os indicadores ambientais que foram definidos anteriormente. Esse plano consta de análises, medições e documentos para acompanhamento do programa. Assim pode-se manter, acompanhar e dar continuidade ao projeto de P+L.

CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DA P+L NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Este trabalho compreende um estudo adaptado onde foi utilizado como exemplo o processo de produção de biodiesel descrito por Encarnação (2008). O processo utiliza como matéria-prima uma mistura de óleo vegetal e gordura animal, metanol, utilizando como catalisador metilato de sódio.

Além disso, dados de composição de matéria-prima, conversão e eficiência foram retirados da literatura. Essa avaliação possui caráter qualitativo, gerando como resultado uma avaliação crítica acerca das oportunidades, ferramentas, possíveis soluções e barreiras às práticas de P+L que podem ser adotadas no processo produtivo do biodiesel com foco principal no Nível 1, concernente à mudança de tecnologia e mudança de matéria-prima. Contudo não serão descartadas as possíveis avaliações a Nível 2 e 3 da hierarquia de P+L.

Como este trabalho não caracteriza um estudo de caso, não será possível seguir todas as etapas de implementação de Produção Mais Limpa. Assim, a etapa de formação de ecotime, estudos detalhados de viabilidade técnica e econômica, implementação, avaliação e medições de indicadores não foram contempladas neste trabalho.

III.1 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO ESTUDADO

A primeira etapa do processo consiste na preparação da matéria-prima para remoção da acidez e umidade. Primeiramente o óleo de soja é aquecido por vapor e acidificado num misturador com ácido fosfórico. A mistura óleo/ácido é introduzida num reator onde as gomas tornam-se hidratáveis. O óleo segue para um segundo misturador onde é adicionado hidróxido de sódio que saponifica os ácidos graxos livres num segundo reator, facilitando a remoção do precipitado, o *soapstock*, junto com o excesso de solução alcalina, que ocorre numa centrífuga. O óleo neutralizado, que ainda possui pequenas quantidades de sabão, é aquecido, lavado com água quente num misturador, reage no reator e é enviado para um separador centrífugo, onde o sabão é separado do óleo úmido. Para garantir baixos níveis de umidade, o óleo passa por um processo de secagem sob vácuo e temperatura. O tratamento do sebo bovino é mais simples: consiste no aquecimento da gordura com vapor, passando por

um desaerador para retirar a umidade e ar e, em seguida, é refinado numa coluna de destilação que gera como produtos de topo ácidos graxos e como produto de fundo uma gordura neutra.

O óleo de soja e o sebo bovino são misturados em quantidades mássicas iguais e enviados para a etapa de reação de transesterificação. À mistura de óleos são adicionados o catalisador metilato de sódio e o metanol. A corrente combinada de óleo, metanol e catalisador é aquecida à temperatura de reação antes de ser introduzida no reator. Após a reação, a mistura obtida segue para um decantador onde as fases de biodiesel e glicerina separam-se por diferença de densidade. A fase pesada (glicerina) é escoada para um misturador para ser tratada, como será visto mais adiante. A fase leve (biodiesel) é transferida para um segundo reator, onde é adicionado mais metanol e catalisador, a fim de converter os tri, di e mono glicerídeos ainda não convertidos. A mistura reagida é enviada a outro decantador para separação de fases.

O biodiesel segue então para um misturador para ser purificado. Nesse misturador são adicionados água quente e ácido cítrico para neutralizar qualquer resíduo de catalisador e complementar a separação de fases, retirando a glicerina remanescente na fase leve. Essa mistura segue para um decantador, onde a fase de glicerina é mais uma vez separada do biodiesel. O biodiesel segue para lavagem com água aquecida e posterior separação num decantador. A água é reaproveitada para diluir o ácido concentrado. Após a lavagem do biodiesel ainda há pequenos traços de água e metanol no produto. A carga é pré-aquecida com o próprio óleo quente e seco que deixa o evaporador.

A glicerina obtida ao longo do processo contém água, metanol e pequenas quantidades de sabões. Para eliminar os traços de sabões e promover uma boa separação entre as fases aquosa e orgânica, a corrente é acidificada no misturador com ácido clorídrico, reage, é neutralizada com hidróxido de sódio, e centrifugada e concentrada em múltiplas evaporações. O metanol e a água evaporados seguem para a coluna de destilação, enquanto a glicerina concentrada é enviada para o tanque como produto final.

O metanol obtido a partir da purificação da glicerina possui elevado teor de água, tendo a necessidade de realizar uma operação de retificação. Como resultado dessa operação o etanol é recuperado no topo da coluna de retificação enquanto a água é recuperada no fundo.

III.2 - BALANÇO MATERIAL

O balanço material será feito com base na produção de 1000 kg de biodiesel, obtido pelo processo descrito no item anterior.

A reação de transesterificação se dá pela equação química representada na Figura II.3 (pág. 12).

Onde R-OH é o metanol, o catalisador é o metilato de sódio e os radicais R₁, R₂ e R₃ são cadeias carbônicas de ácidos graxos, que variam conforme a composição da matéria-prima. As massas molares do óleo de soja e do sebo bovino utilizadas neste trabalho foram obtidas da literatura, através de estudos que se basearam na composição graxa desse óleo e gordura. Segundo Moura (2008), a massa molar do sebo bovino é 861,653 g.mol⁻¹. A massa molar do óleo de soja é de 876,4 g.mol⁻¹, sendo sua composição em matéria graxa de 12,36% de ácido palmítico, 3,7% de ácido esteárico, 27% de ácido oleico, 50,25% de ácido linoléico e 10,61% de ácido linolênico (SERRÃO e OCÁCIA, 2007). A massa molar do biodiesel metílico é de 294,39 g.mol⁻¹ (PORTELA, 2008).

Tem-se então através da estequiometria, supondo um rendimento de 100%, a produção de 883,17 g de biodiesel a partir de 869 g da mistura de óleo e gordura (1 mol de mistura equivale a 430,8 g de sebo bovino e 438,2 g de óleo de soja) e 96 g de metanol. A massa de glicerina que seria formada é de 109,2 kg.

No processo descrito são utilizados 1040 kg de mistura óleo/gordura, sendo 520 kg de óleo se soja e 520 kg de gordura, equivalente a 1197 moles de mistura óleo+gordura e 99 kg de metanol. Para um rendimento de 100%, a quantidade de biodiesel que deveria ser obtida é de 1057 kg. Contudo a quantidade de óleo e gordura utilizados equivalem a produção de 1000 kg de biodiesel. Logo pode-se concluir que o rendimento desse processo é de 94,6%, sendo 5,4% correspondente a resíduos processuais sob a forma de ácidos graxos livres,

triglicerídeos não reagidos, sabões e restos de catalisador. Assim, para uma produção de 1000 kg as perdas somam 54 kg.

A Tabela III.1 mostra todas as entradas e saídas no processo de produção de 1000 kg de biodiesel.

Tabela III.1 - Balanço material e energético

Aspectos Ambientais	Unidade	Quantidade
Entradas		
- Matéria-prima		
Óleo/Gordura	kg	1.040,00
Metanol	kg	99,00
Metilato de Sódio	kg	183,30
- Insumos		
Ácido Fosfórico	kg	1,00
Ácido Cítrico	kg	0,65
Ácido Clorídrico	kg	8,00
Soda Cáustica	kg	4,21
Ácido Sulfúrico	kg	0,20
Água	kg	53,80
Vapor	kg	409,08
Energia elétrica	MJ	0,08
Saídas		
- Produtos		
Biodiesel	kg	1000,00
Glicerina	kg	103,30
- Efluentes Líquidos		
Sabão e Soda Cáustica*	kg	52,00
Sabão**	kg	16,00
Resíduos processuais	kg	54,00
- Emissões		
Metanol	kg/h	0,30

^{**}separadora centrífuga

III.3 - OPORTUNIDADES DE MELHORIA E POSSÍVEIS SOLUÇÕES DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA

Seguindo a metodologia de implementação de P+L, avaliou-se o processo de produção do biodiesel e foi verificado que algumas etapas podem sofrer melhorias.

Nesse processo, há em sua concepção algumas etapas onde são observadas práticas de Produção Mais Limpa. Na secagem do óleo, por exemplo, a carga é pré-aquecida com o próprio óleo que sai do evaporador, minimizando o consumo de energia. A água recuperada na etapa de purificação é utilizada para diluir o ácido concentrado utilizado na neutralização do biodiesel. O consumo de energia também é minimizado na etapa de secagem, onde o biodiesel seco e aquecido é utilizado para pré-aquecer a carga de alimentação do evaporador.

Assim, foram escolhidos os seguintes aspectos como oportunidade para aplicação de um projeto de P+L: pré-tratamento da matéria-prima, reação de transesterificação, purificação do biodiesel, purificação da glicerina e emissões de metanol.

III.3.1 - PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Oportunidade de P+L

Na etapa de pré-tratamento do óleo de soja constata-se a geração de uma grande carga poluidora. São gerados 52 kg de efluentes a cada 520 kg de óleo de soja processado denominado *soapstocks*. Os *soapstocks* são sabões, gerados na reação entre os ácidos graxos com o hidróxido de sódio, numa emulsão com um pouco de triglicerídeos.

Possíveis soluções, motivações e barreiras

De acordo com os princípios de Produção Mais Limpa, o ideal seria a não geração de rejeitos. Uma solução para eliminar os rejeitos na etapa de pré-tratamento seria a utilização de catalisadores ácidos homogêneos como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, pois não exigem matéria-prima refinada, eliminando a formação de *soapstoks* do processo. Porém, a planta de biodiesel utilizando catálise ácida é mais complexa, exigindo um alto investimento de mudança do processo. Segundo Encarnação (2008), o processo de hidroesterificação também se apresenta como uma alternativa, pois o processo dispensa qualquer tratamento da matéria-prima, que pode ser de baixa qualidade, como óleos de fritura e óleos com alto teor de acidez e umidade, não utiliza nenhum outro insumo além de catalisador heterogêneo e não gera efluente em nenhuma etapa do processo. Uma mudança para matéria-prima, neste caso, pode levar a mudança completa do processo, que acarretaria num alto investimento. Além disso, o processo de hidroesterificação produz como produto biodiesel e glicerina com alto teor de pureza. Segundo alguns autores, a substituição da matéria-prima é uma das principais barreiras à implementação de P+L, devido ao alto custo que a mudança no processo pode gerar.

Segundo Abreu, Lima e Hamú (2004) a o óleo de soja apresenta os melhores rendimentos, sendo este também o motivo de sua utilização. A substituição do óleo de soja para produção de biodiesel apresenta diversas barreiras que vão além de mudanças na tecnologia do processo de produção do biodiesel, barreiras que se encontram no cultivo da soja e processamento do óleo. Dentre essas barreiras à mudança pode-se destacar: o óleo de soja conta com um processo bem estruturado, com tecnologias modernas e bem definidas; o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios (como no caso do biodiesel feito com óleo de dendê, que solidifica no frio do Sul); o preço é mais barato por ser a oleaginosa mais produzida devido a grande demanda.

Noventa por cento do óleo vegetal produzido no Brasil é de soja e outros 4% provêm do algodão, justamente as duas oleaginosas com o menor teor de óleo por unidade de peso. (...) O óleo de soja é consequência da demanda - sempre crescente - por mais farelo protéico, a matéria-prima da ração animal que alimenta o frango, o porco e o bovino confinado, produtores de carne, de ovos e de leite, cuja demanda não para de aumentar, resultado do crescimento da economia e da renda per capta, principalmente dos países emergentes. Com mais dinheiro no bolso, os cidadãos desses

países estão comprando cada vez mais proteína animal, principalmente carnes. (Dall'Agnol *apud* BiodieselBr)

Não sendo possível uma mudança na fonte (nível 1) e tecnologia, e sendo inevitável a geração de *soapstocks*, outros níveis de P+L podem ser aplicados, como reciclagem externa. Algumas soluções de destinação de *soapstocks* são apresentadas a seguir:

- Depois de tratado, pode ser utilizado como fonte de gordura em ração para frango de corte e outros animais (GAIOTTO; MENTEN; RACANICCI e IAFIGLIOLA, 2000);
- Purtle, Eyal e Vitner (2009) desenvolveram um processo que gerou uma patente cujo título é Soapstock treatment, onde os sais de ácidos graxos que constituem essa borra sofrem hidrólise, a fim de transformar os sais em ácidos graxos livres puros e com valor agregado;

No pré-tratamento do sebo bovino não há geração de efluente, pois a gordura é somente destilada para remoção dos ácidos graxos livres.

III.3.2 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Oportunidade de P+L

Diversos são os fatores que influenciam a eficiência da reação de transesterificação. Nesta etapa serão avaliados dois aspectos: tipo de álcool utilizado e razão molar óleo/álcool.

O metanol é um derivado do petróleo, fonte não renovável, o que torna o processo não sustentável. A exposição aos vapores de metanol pode causar uma série de problemas à saúde, como irritação das mucosas, intoxicação, e a exposição contínua pode causar lesões nos olhos. No processo verifica-se a emissão de 0,3 kg/h de metanol na atmosfera oriundo dos *vents* dos tanques.

Outro aspecto que pode ser observado é em relação a razão molar óleo/álcool. No processo é utilizado praticamente a razão estequiométrica de 1:3.

Possíveis soluções, motivações e barreiras

Para a problemática do metanol existem algumas opções. A primeira seria a substituição do metanol pelo etanol, tornando o biodiesel etílico inteiramente sustentável. Entretanto, diversos problemas podem ser citados quanto à utilização do etanol. A catálise básica entre o óleo e etanol forma uma emulsão estável. Na etapa de separação essa emulsão dificulta a separação das fases biodiesel e glicerina e desfavorece a purificação do biodiesel. Já a catálise básica entre óleo e metanol, a emulsão formada se quebra facilmente, tendo uma boa separação das fases. Logo, a quantidade de efluente rico em sabão, gerado no processo, aumentaria, estando em desacordo com a filosofia de "diminuição ou não geração de rejeitos" da Produção Mais Limpa. Além disso, o preço do metanol é inferior ao do etanol e a quantidade de metanol utilizada para cada tonelada de óleo é menor, o que torna o uso do metanol mais atrativo do ponto de vista econômico, como pode ser observado na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Custo e consumo de metanol e etanol

Álcool	Custo unitário	Consumo por tonelada de óleo
Metanol	1.268 R\$/t	92 kg/t
Etanol	1.470 R\$/t	126 kg/t

Fonte: LEN, Relatório Técnico, 2007

Outro problema identificado foi em relação à razão molar óleo/álcool, cuja proporção utilizada é de 1:3. Essa é uma das mais importantes variáveis que influenciam o rendimento do biodiesel. Como a reação de transesterificação é uma reação de equilíbrio, utiliza-se excesso de álcool para deslocar a reação no sentido de formação dos ésteres. Segundo Meher, Sagar e Naik (2006), e segundo acontece na maioria das indústrias produtoras de biodiesel, a razão ideal de óleo e álcool 1:6 é a ideal para se atingir a máxima conversão a biodiesel. Assim, para massa de 1040 kg da mistura de óleo/gordura, a quantidade ideal de metanol a ser utilizada é de 230,4 kg. A rota metílica pode alcançar rendimentos de até 99% quando essa razão é utilizada (MUNIYAPPA; BRAMMER e NOUREDDINI, 1996).

Atuando na hierarquia de nível 1 da P+L, onde ocorre uma pequena modificação no processo utilizando uma maior quantidade de metanol, pode-se gerar um cenário otimista

onde ocorra um rendimento de 99%. Assim, a produção de biodiesel seria otimizada e a geração de resíduos processuais passaria de 54 kg para 10 kg a cada 1000 kg de biodiesel produzido. O metanol em excesso seria recuperado no processo e reutilizado na etapa de transesterificação (Nível 2, reciclagem interna).

III.3.3 - PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Oportunidade de P+L

Na etapa de purificação do biodiesel são utilizados 650 g de ácido cítrico, que são diluídos em água, para neutralizar o excesso de base presente e remover resíduos de glicerina. O efluente gerado nessa etapa possui basicamente hidróxido de sódio, glicerina, sabões, ésteres e pequena quantidade de ácido cítrico.

Possíveis soluções, motivações e barreiras

O método de purificação de biodiesel mais utilizado pelas indústrias é por via úmida, conforme descrito no processo. Contudo, o estudo da etapa de purificação por via seca tem sido bastante discutido. Essa rota se mostra bastante interessante devido ao apelo ambiental, pois não é utilizada água no processo, logo não há geração de resíduos aquosos. A solução proposta é a utilização de adsorventes como silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de sódio, silicato de cálcio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outros (MAHAJAN; KONAR e BOOCOCK, 2007). O Magnesol[®] é um exemplo de adsorvente sintético disponível comercialmente. Ele é composto por silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro e remove do sistema água, sabão, glicerina livre e glicerina ligada ao biodiesel. O processo é feito em batelada utilizando de 1 a 2% de adsorvente no biodiesel a ser purificado. Os estudos feitos por Faccini (2008) mostraram que a purificação por via seca se mostrou mais eficiente que a via úmida, como pode ser observado na Tabela III.3.

Tabela III.3 - Comparação entre a lavagem com ácido, Magnesol e sílica

	Biodiesel não	Biodiesel purificado		
	Purificado	Lavagem Ácida	1% Magnesol®	2% Sílica 0,19 ± 0,02
Indice de acidez (mg KOH/g)	0,13 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,02	
Sabão (ppm)	1670 ± 7.3	$158,1 \pm 3,0$	$84,48 \pm 4,2$	$73,51 \pm 2,6$
Potássio (ppm)	$23,2 \pm 0,2$	19,9 ± 1,6	$0,480 \pm 0,06$	$10,4 \pm 0,9$
Teor de metanol (%)	$2,1 \pm 0,1$	0.01 ± 0.0	0.6 ± 0.1	$0,5 \pm 0,1$
Teor de água* (%)	0,13	0,14	0,05	0,05
Glicerina total* (%)	0,54	0,36	0,34	0,39
Glicerina livre* (%)	0,26	0,01	0,02	0,03
Monoacilgliceróis* (%)	0,14	0,15	0,15	0,16
Diacilgliceróis* (%)	0,05	0,07	0,06	0,07
Triacilgliceróis* (%)	0,09	0,13	0,11	0,13

n = 3

(*) Desvio padrão não fornecido, análise terceirizada

Fonte: FACCINI (2008)

A utilização de adsorvente na purificação do biodiesel tem muitas vantagens e, como observado, adequa o biodiesel aos padrões brasileiros de qualidade impostos pela Resolução ANP Nº 7/2008. Enquanto no processo atual ocorrem geralmente dois ciclos de lavagem e posterior passagem por uma centrífuga, o processo proposto eliminaria essas duas etapas que são demoradas, reduzindo bastante o tempo do processo. A utilização de adsorvente reduz drasticamente a geração de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto. Essas soluções se dão em nível de mudança de processo e na fonte, ou seja, a Nível 1 da hierarquia de P+L.

O Magnesol[®] não pode ser reutilizado no processo (Nível 2), pois não é passível de regeneração. Os estudos de Faccini (2008) mostraram através de uma análise que o Magnesol[®] usado tem uma composição passível de ser uma alternativa de corretivo de solo na agricultura, agregando valor ao biodiesel (reciclagem externa).

III.3.4 - PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

Oportunidade de P+L

Nessa etapa, ácido clorídrico é utilizado para neutralizar os sabões presentes,

convertendo-os em ácido graxo (oleína) puro, que possui valor comercial. Na etapa de

centrifugação são formadas duas fases: uma formada por glicerina, água e álcool e outra

formada pelos soapstocks. Após a purificação, a glicerina terá um grau de pureza de 84%.

Possíveis soluções, motivações e barreiras

Os soapstocks formados nessa etapa podem sofrer o mesmo tratamento descrito na

etapa de pré-tratamento do óleo de soja.

A glicerina com 84% de pureza ainda possui baixo valor comercial. Para agregar

valor a esse produto, pode ser realizada uma destilação a vácuo. Como produto desse processo

é gerado uma glicerina denominada comercialmente de glicerina destilada, que possui grau

farmacêutico com 99% de pureza. Além disso, são formados também resíduos glicéricos, que

correspondem a 10% em massa do total de glicerina purificada após a transesterificação.

Logo, para produção de 1000 kg de biodiesel seriam formados 103,3 kg de glicerina, dos

quais 10,33 kg seriam resíduos glicéricos e 92,97 kg seriam glicerina destilada com alto valor

agregado.

O mercado de glicerina é bem diversificado e ainda absorve toda a glicerina

produzida quimicamente a partir do biodiesel, quanto à glicerina produzida a partir de

microorganismos. As principais aplicações da glicerina hoje são (BiodieselBr):

• Síntese de resinas, ésteres: 18%

• Aplicações farmacêuticas: 7%

• Uso em cosméticos: 40%

• Uso alimentício: 24%

40

• Outros: 11%

Muitas outras aplicações ainda estão sendo pesquisadas. Dentre elas vale destacar a produção de biogás a partir de glicerina e a substituição do sorbitol pela glicerina nos alimentos e bebidas.

Apesar de ser um mercado promissor atualmente, os empresários temem investir nesse devido à crescente oferta de glicerina, fazendo com que seu preço diminua. Com os incentivos do governo para produção de biodiesel, a tendência é cada vez ter mais glicerina no mercado, podendo, futuramente, gerar um excesso que não será absorvido.

III.3.5 - EMISSÕES DE METANOL

Oportunidade de P+L

Ao longo do processo de produção de biodiesel são lançados, por hora na atmosfera, 0,3 kg de metanol, provenientes dos vents dos tanques de misturas, reatores etc.

Possíveis soluções, motivações e barreiras

A substituição do metanol por etanol seria uma opção viável para contornar os problemas de saúde que possam ocorrer decorrentes das emissões de metanol. Contudo, já foi identificado anteriormente que existe uma barreira econômica em relação ao etanol.

Trazendo o problema para uma abordagem de fim-de-tubo, uma solução seria a utilização de filtros mais eficientes que removam o metanol da corrente gasosa que sai dos vents. O escoamento desses gases para um condensador e posterior separação do metanol que poderia ser reutilizado no processo, também seria uma solução para essas emissões. Outra solução seria conduzir todo o processo em sistema completamente fechado, evitando assim as emissões de metanol.

A tabela III.4 mostra o resumo de todas as oportunidades de aplicação de P+L no processo de produção do biodiesel, as possíveis soluções e barreiras encontradas e os resultados esperados.

Tabela III.4 - Avaliação de P+L do processo de produção de biodiesel

Aspectos	Problema	Solução proposta	Nível P+L	Possíveis barreiras	Resultados esperados
Pré-tratamento da matéria-prima	Geração de 52 kg de efluente, geração de <i>soapstocks</i>	Utilização de nova matéria-prima	Nivel 1	Soja já consolidada no Brasil; mais barata; apresenta melhores rendimentos	Dispensa tratamento da MP, evitando a geração de <i>soapstocks</i> nessa etapa
		Utilização de catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos	Nível 1	Planta mais complexa; alto investimento	Dispensa tratamento da MP, evitando a geração de <i>soapstocks</i> nessa etapa
		Tratamento e destinação de <i>soapstocks</i> como fonte de gordura em rações animais	Nivel 3	Nenhuma	Reciclagem externa agregando valor ao biodiesel
		Tratamento de <i>soapstocks</i> para recuperação de ácidos graxos livres	Nível 3	Nenhuma	Reciclagem externa agregando valor ao biodiesel
Reação de	Uso do metanol	Substituição pelo etanol	Nível 1	Etanol forma emulsões; metanol é mais barato; metanol reage mais rápido e tem boa separação de fases	Formação de emulsões estáveis; formação de maior quantidade de sabões; rendimento mais baixo
transesterificação	Razão molar álcool:óleo de 3:1	Utilizar razão de 6:1	Nível 1	Nenhuma	Aumento de rendimento para até 99%; metanol é recuperado; resíduos processuais passariam de 54 para 10 kg
Purificação do Biodiesel	Geração de efluente composto por catalisador, glicerina, ésteres	Utilização da purificação por via seca utilizando como adsorvente a base de silicato de magnésio	Nível 1	Postura conservadora da direção; processo por via úmida é tradicional e bem estabelecido	Não gera efluentes aquosos; tempo do processo menor, pois evita etapa de centrifugação (usado na rota úmida); adsorvente usado pode ser destinado para correção de solo na agricultura; gera um biodiesel dentro das especificações brasileiras
Purificação da Glicerina	Geração de soapstocks	Idem pré-tratamento	Nível 3	Idem pré-tratamento	Idem pré-tratamento
	Geração de 103,3 kg de glicerina com grau de pureza de 84%, com baixo valor comercial	Destilação da glicerina para obtenção de glicerina destilada	Nível 3	Alto investimento; receio por parte dos gestores, pois a oferta de glicerina tende a aumentar, acarretando uma possível prática de preços mais baixos;	Geração de 10,33 kg de resíduos glicéricos; obtenção de 92,97 kg de glicerina destilada com 99% de pureza e alto valor agregado
Emissões de metanol	0,3 kg/h de metanol são lançados na atmosfera	Utilização de filtros mais eficientes	Nível 3	Necessidade de estudos de novas tecnologias	Menor quantidade emitida
		Realização do processo em sistema completamente fechado	Nível 1	Necessidade de estudos de novas tecnologias	Não ocorrem emissões
		Escoamento desses vapores para condensadores	Nível 2	Necessidade de estudos de novas tecnologias	Recuperação do metanol para ser reutilizado no processo

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo avaliar, a partir de um processo já existente e praticado por uma empresa, identificar oportunidades de melhoria baseado na metodologia de implementação de um projeto de Produção Mais Limpa, e permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A identificação de oportunidades de P+L no processo estudado confirma o fato de que o processo produtivo do biodiesel não é totalmente sustentável, necessita de melhorias, e muitos estudos estão sendo realizados a fim de desenvolver novas tecnologias para minimizar o impacto causado na sua produção.
- Durante o estudo, pôde-se verificar que as principais barreiras são decorrentes de mudanças na fonte, mudança de tecnologia e de processo.
- Quando a solução proposta é feita em nível de housekeeping, reciclagem interna e reciclagem externa, as barreiras encontradas na literatura não pareceram mostrar um empecilho para adoção de práticas de P+L.
- O que pode explicar o fato de as empresas não adotarem determinada prática, onde se sabe que haverá um resultado positivo é a falta de conhecimento técnico por parte dos gestores e muitas vezes o medo de arriscar uma mudança de postura. Isso explicaria o motivo pelo qual poucas empresas utilizam adsorventes na purificação do biodiesel. Existem adsorventes comerciais testados, estudos comprovando que sua eficiência é maior quando comparado à utilização de ácidos na purificação por via úmida; contudo, as empresas se mantêm numa posição conservadora.
- A metodologia de P+L se mostrou eficiente para esse estudo qualitativo, permitindo observar os pontos que mais impactam na produção de biodiesel, as possíveis soluções, as motivações e barreiras relacionadas a cada proposta e os resultados que se espera obter de acordo com a literatura.

Para dar continuidade a este estudo alguns trabalhos ainda podem ser desenvolvidos, como:

- Simulação de cenários de possíveis modificações ao longo do processo para avaliar o impacto dessas mudanças no processo;
- Realização de um estudo de caso em uma fábrica de biodiesel aplicando a metodologia de P+L, implementando o projeto e verificando o resultado real dessa implementação;
- Realização de uma avaliação técnica, econômica e ambiental.

CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.R; LIMA, D.G; HAMÚ, E.H.; Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 209, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR ISO 14001: BARBIERI, José Carlos. **Gestão Ambiental Empresarial: conceito, modelos e instrumentos**. São Paulo: Saraiva, 1996.

BERKEL, R. Van. F. 1995. **Fostering Cleaner Production in Developing Countries: Example Results and Experiences from India and China**. [s/e], University of Amsterdam, Qualitymark Ed., (mimeo).

BIODIESELBR, Biodiesel e História. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm/. Acesso em 10 de agosto de 2011.

BIODIESELBR, Por que fazemos biodiesel de soja. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm. Acessado em 10 de novembro de 2011.

CANACKI, M.; Bioresour Technology. 2007, 98, 183.

CEBDS - Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. Produção Mais Limpa (PmaisL). Disponível em: http://www.cebds.org.br/cebds/ecopmaisl-conceito.asp. Acessado em 3 de junho e 2011.

CHRISTIE, I.; ROLFE, H; LEGARD, R. 1995. Cleaner Production in Industry: Integrating business goals and environmental management. Londres, PSI-Policy Studies Institute, 267 p.

CNTL, Centro Nacional de Tecnologias Limpas. A Produção mais Limpa como um fator de desenvolvimento sustentável, 2007a.

CNTL, Centro Nacional de Tecnologia Limpa. Histórico, 2007b.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P., 2000. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, vol. 23(4), p. 531-537.

DEMIBRAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. Progress in Energy and Combustion Science, V. 31, p. 466-487, 2005.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FACCINI, C. S. Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. Journal of American Oil Chemists Society. n.31, p. 548-559, 1954.

FORMO, M. W. **In: Physical properties of fats and fatty acids**. 4th ed. Bailey's industrial oil and fat products, New York: John Wiley and Sons; 1979. v.1.

FREEDMAN, B.;BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists Society**, 1986, 63, 1375.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, n. 92, p.205-416, 2001.

GAIOTTO, J. B.; MENTEN, J. F. M;. RACANICCI, A. M. C.; IAFIGLIOLA, M. C. Óleo de Soja, Óleo Ácido de Soja e Sebo Bovino Como Fontes de Gordura em Rações de Frangos de Corte. **Revista Brasileira de Ciência Avícola.** Vol. 2, no. 3, 2000.

GUETHI, Duvivier Júnior, *Centro SENAI de Produção Mais Limpa*, 2003, Disponível em: http://www.sp.senai.br/. Acessado em 6 de junho de 2011.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I., 2006. **New biocomponents from glycerol**. Applied Catalysis A: General. V. 306, p. 128-133.

KRAEMER, Maria Elizabeth Pereira. **Gestão Ambiental: Um enfoque no desenvolvimento sustentável**. Universidade do Vale do Itajaí, 2004.

LEMOS, A. D. C. A Produção Mais Limpa Como Geradora de Inovação e Competitividade: O Caso da Fazenda Cerro do Tigre. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

MA, F.; HANNA, M.A.; **Biodiesel Production: a review**. Bioresource Technology. V. 70, p. 1-15, 1999.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil**. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.

MAHAJAN, B.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Journal of American Oil Chemists Society 2007, 84: 189-195.

MEHER, L. C.; SAGAR, D.; NAIK, S. N., 2006. "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterefication: A Review." Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10(3) 248-268.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved Conversion of Plan Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. Bioresour. Techonol. V. 56, p. 19-24, 1996.

OLIVEIRA, M. A Produção Mais Limpa Como Ferramenta de Gestão Ambiental Para as Industrias do Município de Juiz de Fora. Monografia. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2006.

PARENTE, J. S. Biodiesel: Uma aventura tecnologia num país engraçado. Ceará, 2003.

PNPB. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. 2005.

PORTELA, H. E. Avaliação Técnico-Econômica de um Empreendimento Produtivo de **Biodiesel**. Tese de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

PURTLE, I. C.; EYAL, A. M.; VITNER, A. **Soapstock treatment**. United States patent US 20090093648. 2009 september 4.

ROSCOE, R. EMBRAPA – Artigos Agroenergia. Biodiesel: uma opção emergente para a agricultura em Mato Grosso do Sul, 2006. Disponível em: http://www.cpao.embrapa.br/portal/artigos/artigos/artigo14.html. Acesso em 12 de agosto de 2011.

ROSETTI, E. K. Gestão Ambiental: Ecoeficiência a Caminho da Sustentabilidade: O Caso do Segmento Moveleiro da Serra Gaúcha. Tese de Mestrado. Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

SBRT - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Equipamentos para destilar glicerina bruta, subproduto da produção de biodieel, 2005b. Disponível em: http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt983.pdf. Acessado em 12 de agosto de 2011.

SBRT – Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Metanol e Etanol destinados à produção de biodiesel, 2005a. Disponível em: http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt783.pdf. Acesssado em 12 de agosto de 2011.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B.; Fuel 1987, 66, 1372.

SERRÃO, A. A.; OCÁCIA, G. C., 2007. **Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul.** Universidade Luterana do Brasil, Canoas.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS – SEBRAE. **Metodologia Sebrae para Implementação de Gestão Ambiental em Micro e Pequenas Empresas**. Brasília: Sebrae, 2004. 113p.

Sistemas de Gestão Ambiental – Especificação e Diretrizes para Uso. Rio de janeiro, 2004.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n.4, p. 111-133, 2000.

TEIXEIRA, J. P. B. Implementação de um Sistema de Gestão Ambiental à Luz da Produção Limpa: O Caso da HJ Bahia. Monografia. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

VIANA, M. M. Inventário do Ciclo de Vida do Biodiesel Etílico do Óleo de Girassol. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

VIANNA, F. C. Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel. Dissertação de Mestrado — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

VICENTE, G.; MATÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Bioresour. Technol. 2004, 92, 297.