



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação

**Avaliação do uso de biodiesel como alternativa  
para redução de emissões de poluentes gasosos em  
processos industriais.**

**Orientadores:** Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo.  
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito.

**Mestrando:** Silene Aparecida Vendrasco

Campina Grande  
Dezembro/2006



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação

**Avaliação do uso de biodiesel como alternativa  
para redução de emissões de poluentes gasosos em  
processos industriais.**

**Orientadores:** Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo.  
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito.

**Mestrando:** Silene Aparecida Vendrasco

Campina Grande  
Dezembro/2006

**DIGITALIZAÇÃO:**

**SISTEMOTECA - UFCG**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V453a

2006 Vendrasco, Silene Aparecida.

Avaliação do uso de biodiesel como alternativa para redução de emissões de poluentes gasosos em processos industriais / Silene Aparecida Vendrasco. — Campina Grande, 2006.

84f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Romildo Pereira Brito e Gilmar Trindade de Araújo.

1. Biodiesel. 2. Poluição. 3. Alumina. 4. Processo Bayer. I. Título.

CDU-662.739 (043)

*AVALIAÇÃO DO USO DE BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA REDUÇÃO  
DE EMISSÕES DE POLUENTES GASOSOS EM PROCESSOS INDUSTRIAIS*

**SILENE APARECIDA VENDRASCO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE COMO PARTE DOS  
REQUISITOS EXIGIDOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: PROF. DR. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO  
PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA  
DEZEMBRO/2006**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DA ALUNA SILENE APARECIDA VENDRASCO**

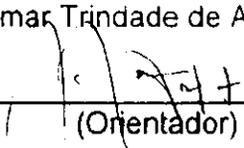
**Título:** Avaliação do uso de Biodiesel como Alternativa para Redução de Emissões de Poluentes Gasosos em Processos Industriais

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**CONCEITO**

Prof. Gilmar Trindade de Araújo (Doutor)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

Prof. Carlos Antonio Pereira de Lima (Doutor)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Externo)

Prof. Vimário Simões Silva (Doutor)

aprovado

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Externo)

Campina Grande, 11 de dezembro de 2006

À Isabela, minha filha querida, pelo companheirismo, pela alegria e pelo seu amor.

Ao Henrique, com carinho. Sem sua ajuda teria sido impossível.

## AGRADECIMENTOS

A todos os professores do programa, especialmente, aos professores Gilmar Trindade de Araújo e Romildo Pereira Brito, pela orientação, incentivo e motivação para realização deste trabalho.

Ao Gustavo que me incentivou a trabalhar nesta área além de uma forcinha com os modelos.

Ao Domingos Campos que me envolveu em vários projetos a partir deste tema.

Ao pessoal do laboratório, principalmente, à Silma, Ivelene, Lenda, Jonnathas e Cássio pelo apoio com as análises.

Ao Marcos e ao Eduardo que sempre me deram apoio nos horários de aula e nos momentos mais críticos.

Ao Greg Mills pelo apoio com os modelos.

A dona Francisca e seu filho Marcos por todo carinho.

Ao Nilton que incentivou com artigos, livros e etc.

Ao François pelas fotos.

À ALUMAR, por todo o programa, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma me apoiaram e acreditaram que poderiam me ajudar.

## RESUMO

A última etapa de obtenção da alumina durante o Processo Bayer consiste na eliminação da água de cristalização do hidrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Para tanto, o hidrato é calcinado a uma temperatura de cerca de  $1000^\circ\text{C}$  nos chamados fornos de calcinação onde é utilizado o óleo diesel e o óleo BPF como combustível. O óleo diesel é utilizado na etapa de aquecimento do calcinador e o BPF para calcinar a alumina.

O óleo BPF utilizado no processo contém, em média, cerca de 1 a 2 % de enxofre. Este elemento é indesejável devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), que ocorre durante sua combustão.

A ALUMAR produz cerca de 1,5 milhões de t/ano de alumina o que consome uma significativa quantidade de óleo BPF. A combustão deste óleo, por sua vez, produz uma grande carga poluidora na forma de emissões de enxofre para o ar ambiente. Visando mitigar o impacto ambiental, a companhia tem buscado alternativas para reduzir as emissões gasosas.

Entre as alternativas pode-se utilizar outro combustível com menor teor de enxofre. Nesta linha, uma opção é a utilização do biodiesel que é um combustível de queima limpa e virtualmente livre de enxofre produzido a partir de matérias primas renováveis, como os óleos vegetais, gordura animal e óleos de frituras residuais. Este combustível é comumente utilizado puro ou misturado ao óleo diesel derivado do petróleo em diferentes porcentagens em motores do ciclo diesel.

Tendo em vista os benefícios ambientais da utilização do biodiesel em motores diesel, neste trabalho optou-se em testá-lo como alternativa aos combustíveis derivados de petróleo no processo de calcinação. Primeiramente foram medidas as propriedades físico-químicas do biodiesel puro e de suas misturas com o óleo BPF. Os resultados foram comparados entre si considerando os parâmetros de controle utilizados no processo de calcinação da ALUMAR. As propriedades físico-químicas estudadas foram o poder calorífico, viscosidade, teor de enxofre, massa específica e teor de vanádio.

Os resultados mostraram que os ganhos em termos de redução no teor de enxofre e viscosidade compensam a perda em termos de poder calorífico e massa específica. Porém, o atual custo, ainda elevado, do biodiesel faz com que sua utilização seja ainda restritiva

para este processo. Isto é reflexo do fato de que o Brasil ainda não tem uma capacidade de produção de biodiesel capaz de substituir parcialmente o óleo BPF utilizado em processos industriais, pois o foco atualmente é a substituição parcial do óleo diesel automotor.

Um outro ganho que deve ser considerado no levantamento do balanço econômico é a questão dos créditos de carbono, pois o biodiesel é um combustível de origem renovável e apesar o Brasil não estar inserido no anexo 1 do protocolo de Quioto, a empresa tem outras unidades no mundo que podem estar se beneficiando destes créditos.

Palavras-chave: Biodiesel, BPF, Óleo Combustível, Emissões de Enxofre, Combustão, Viscosidade.

## ABSTRACT

The last stage of production of alumina during the Bayer Process consists of the elimination of the crystallization water from the hydrate ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). To reach so, the hydrate is calcined at a temperature of about 1000 °C in ovens called "calcinadores" using diesel and BPF oil as fuels. The diesel oil is used in the stage of heating-up the oven ("calcinador") and the BPF to calcine alumina.

The BPF Oil used in the process contains in average about 1 to 2 % of sulphur. This element is undesirable due to corrosive action of its composites and causes the formation of toxic gases as  $\text{SO}_2$  (sulphur dioxide) and  $\text{SO}_3$  (sulphur trioxide) during its combustion.

ALUMAR produces about 1,5 million ton alumina per year what consumes a significant amount of BPF oil. The burning of all this oil, in turn, produces a great load of pollutants in the form of sulphur emissions that is released to the atmosphere. Aiming to mitigate the environment impact, the company has been searched alternative to reduce such gaseous emissions.

Among the alternatives stands the use of other type of fuel with lesser sulphur content. Following this line, an option would be the use of biodiesel or also called green combustible. It is produced from renewable raw materials as vegetable oils, animal fats and waste vegetable oils. It is a clean burning fuel virtually free of sulphur. This fuel has been used pure or blended with diesel in different percentages in diesel cycle engines.

In view of the environmental benefits of the biodiesel use in diesel engines, we choose to test it as an alternative fuel in the calcination process. Firstly it was measured the physical-chemical properties of the neat biodiesel and its mixtures with BPF oil. The properties were evaluated regarding the quality control parameters used in the ALUMAR calcination process. The physical-chemical properties studied were the heat power, sulphur content, viscosity, density and vanadium content.

The results showed that the benefits in the quality of the fuel in terms of sulphur content and viscosity reduction compensate the loss in its heat content and density. Nevertheless, the biodiesel actual cost is still high what restrict its utilization as an alternative fuel in the process. This situation reflects the fact that Brazil still don't have a biodiesel production capacity to replace, at least partially, the heavy oil (BPF) utilized in

industrial processes and nowadays the government effort is focused in the diesel replacement.

Another issue that must be regarded during the evaluation of the economic balance is the carbon credits. Biodiesel is a renewable fuel and in spite of /Brazil is not inserted in the annex 1 of Kioto Protocol, Alcoa have many other branches around the world that can take the benefits of those credits.

Key-words: Biodiesel, Heavy Oil Fuel, Sulphur Emission, Combustion, Viscosity.

## SUMÁRIO

Resumo	6
Abstract	8
Lista de Tabelas	11
Lista de Figuras	12
Lista de Equações	13
Lista de Siglas	14
1 Introdução	15
2 Breve Descrição sobre Biodiesel e Óleo Combustível (BPF)	16
3 Descrição do Problema	19
4 Objetivos e Metas	20
5 Fundamentação Teórica	21
5.1 BPF	21
5.2 Biodiesel	23
5.3 Qualidade de um Óleo Combustível	31
5.4 Reações de Combustão	33
5.5 Balanço de Energia	37
6 Procedimento Metodológico	41
6.1 Caracterização do Óleo BPF, Biodiesel e suas misturas	41
6.2 Preparação das Amostras	48
6.3 Análises Realizadas	50
7 Resultados e Discussão	63
7.1 Influência do Percentual de Biodiesel nas Propriedades do Combustível	65
7.2 Influência sobre o Balanço de Energia	72
7.3 Outros Aspectos Importantes	75
7.4 Aspecto Econômico	76
8 Conclusões	78
9 Sugestão para Trabalhos Futuros	80
10 Bibliografia	81

## LISTA DE TABELAS

11

Tabela 1 - Classificações de óleos combustíveis.	22
Tabela 2 - Emissões do biodiesel com relação as suas misturas com o diesel de petróleo.	29
Tabela 3 - Especificações óleo combustível B1.	32
Tabela 4 - Ponto de Fluidez Superior.	33
Tabela 5 - Planejamento das amostras partindo do BPF puro, com substituições de percentagens mássicas por biodiesel até se obter uma amostra de biodiesel puro.	48
Tabela 6 - Especificações dos equipamentos utilizados com os respectivos modelos e dados de fabricantes para cada tipo de análise realizada.	50
Tabela 7 - Resultados das análises de enxofre, poder calorífico, massa específica, viscosidade e vanádio.	63
Tabela 8 - Percentual de Redução de cada parâmetro analisado: enxofre, poder calorífico, massa específica, viscosidade e vanádio.	71
Tabela 9 - Balanço Energético	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura Cristalina da Alumina tri Hidratada	15
Figura 2-	Diagrama de Blocos do Fluxo de Processo - Refinaria Alumar	18
Figura 3-	Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.	25
Figura 4-	Comparação das emissões de diferentes misturas de biodiesel em relação ao diesel mineral. Fonte: EPA, 2002.	29
Figura 5-	Emissões totais de HC e dos gases tóxicos agregados. Fonte: EPA, 2002.	30
Figura 6-	Calorímetro PARR	42
Figura 7-	Viscosímetro Saybolt	44
Figura 8-	LECO	45
Figura 9-	Picnômetro	46
Figura 10-	ICP Perkin Elmer	47
Figura 11-	Agitador mecânico para homogeneização das amostras	49
Figura 12-	Amostras das misturas	50
Figura 13-	Montagem dos tubos de vidro do LECO	53
Figura 14-	Montagem dos tubos de reagentes do LECO	54
Figura 15-	Éster Ricinoleico ou Hidroxi-oléico e perfis de ácidos graxos no biodiesel de mamona	64
Figura 16-	Gráfico do Teor de Enxofre nas Misturas	65
Figura 17-	Gráfico do Teor de Enxofre nas Misturas com Aquecimento	66
Figura 18-	Gráfico do Poder Calorífico das Misturas	67
Figura 19-	Gráfico da Massa específica das Misturas	69
Figura 20-	Gráfico da Viscosidade das Misturas	70
Figura 21-	Gráfico do Teor de Vanádio nas Misturas	71
Figura 22-	Gráfico da Redução Percentual das Propriedades	72
Figura 23-	Gráfico da Temperatura na Saída da Chaminé	73
Figura 24-	Gráfico do Ponto de Orvalho	74
Figura 25-	Gráfico do Balanço Energético	75
Figura 26-	Gráfico do Incremento em Reais x Percentual de Biodiesel	77

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1-	Reação de Digestão	17
Equação 2-	Reação de Precipitação	17
Equação 3-	Reação de Calcinação	18
Equação 4-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento carbono	33
Equação 5-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento hidrogênio	34
Equação 6-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento enxofre.	34
Equação 7-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento carbono base mássica	34
Equação 8-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento hidrogênio base mássica	34
Equação 9-	Estequiometria da reação de oxidação do elemento enxofre base mássica.	34
Equação 10-	Reação de queima do carbono.	35
Equação 11-	Reação de combustão do CO.	37

## LISTA DE SIGLAS

APF	Alto Ponto de Fluidez
BPF	Baixo Ponto de Fluidez
ANP	Agência Nacional de Petróleo
EPA	Environmental Protection Agency
CO	Monóxido de Carbono
MP	Material Particulado
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre
HC	Hidrocarbonetos Totais
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
Bx	Denominação da mistura biodiesel/diesel, x refere-se ao total de biodiesel adicionado à mistura.
BBx	Denominação da mistura biodiesel/BPF, x refere-se ao total de biodiesel adicionado à mistura.

## 1. INTRODUÇÃO

O processo industrialmente utilizado para a produção de alumina a partir do minério chamado bauxita e denominado Processo Bayer. Neste processo, a calcinação é a etapa final de obtenção da alumina comercialmente denominada "Smelting Grade Alumina" (SGA). A calcinação consiste em secar a pasta úmida de alumina tri-hidratada para eliminar a água livre, e posteriormente, eliminar as três moléculas de água combinadas quimicamente que compõem a estrutura cristalina da alumina tri hidratada. Figura 1. O aquecimento dos cristais é feito de forma a garantir o grau de calcinação desejado. O processo é altamente endotérmico, requerendo cerca de 1,69 MJ de energia por kg de alumina (17 % para evaporar a umidade do hidrato e 63 % para calcinar a alumina). O Consórcio de Alumínio do Maranhão (Alumar) possui, atualmente, duas unidades de calcinação com capacidade nominal de 90 t/h cada.

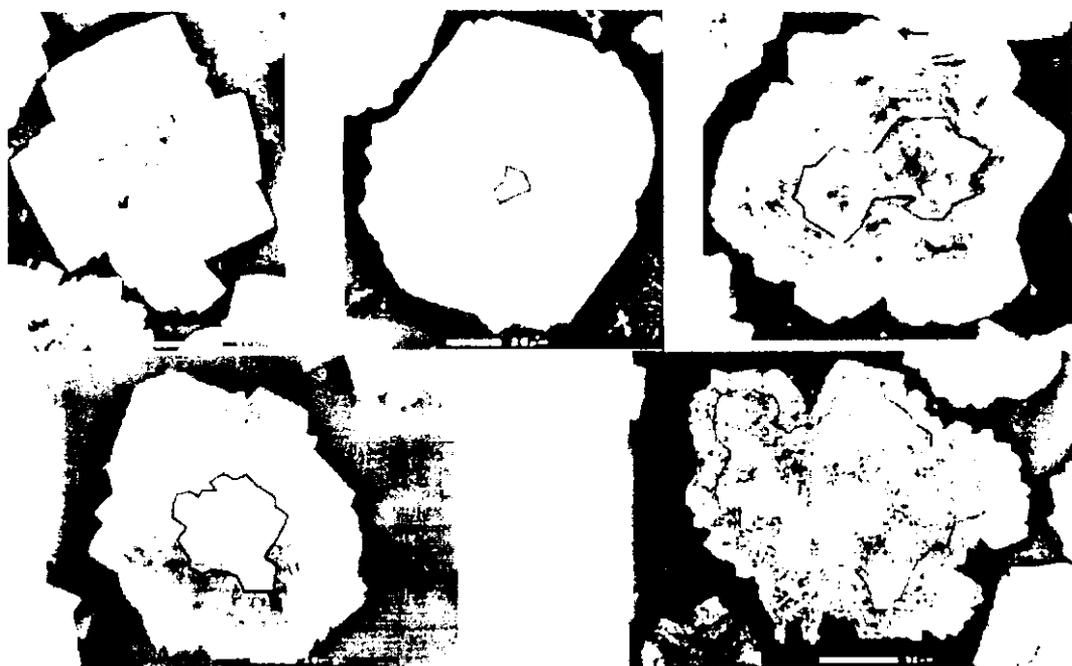


Figura 1: Estrutura Cristalina da Alumina tri Hidratada.

O processo de calcinação de alumina pode acontecer em fornos rotativos tradicionais, ou em fornos verticais dotados de um leito formado pela própria alumina,

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 16 gasosos em processos industriais

porém suspensa por uma corrente de ar quente em sentido ascendente, também chamados de calcinadores do tipo “flash”.

Nas refinarias da Alcoa emprega-se a segunda tecnologia, por proporcionar um melhor controle das propriedades da alumina, bem como maior uniformidade do produto.

Os principais parâmetros de controle são:

- Alimentação de hidrato;
- Volume de combustível no forno principal;
- Temperatura do forno principal;
- Temperatura dos ciclones;
- Temperatura final da alumina.

No processo de calcinação utiliza-se o óleo combustível BPF, classificação B1 (ou 1B).

## 2. BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO BAYER

O alumínio metálico não ocorre naturalmente. A primeira etapa na produção do alumínio é a extração da alumina ( $Al_2O_3$ ) do minério de bauxita. Este processo químico é conhecido como refino e a técnica praticada hoje para produção da alumina é o Processo Bayer, patenteado em 1887, pelo austríaco Karl Joseph Bayer. São de decisiva importância neste processo não só um alto teor de alumina, mas também uma porção mínima possível de sílica ( $SiO_2$ ) e outras impurezas.

A alumina é um pó branco seco, de consistência similar a areia fina de praia. Mais de 90% da alumina produzida no mundo é utilizada para produção de alumínio. O restante é empregado como abrasivo ou material refratário e na indústria química, cerâmica e indústria de vidros.

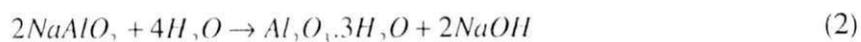
Para reagir com a alumina e separá-la de outros componentes do minério de bauxita, o Processo Bayer emprega uma solução de soda cáustica aquecida.

No processo Bayer, a alumina da bauxita moída, misturada com uma solução de soda cáustica ( $NaOH$ ), reage, tornando possível sua remoção da mistura, conforme Equação (1):



A alumina presente na bauxita está sob a forma do tri-hidrato  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (gibbsita), sendo conhecida como hidrato. A reação acima ocorre em grandes digestores, sendo a reação básica do processo Bayer.

Como a solubilidade do hidrato em soda cáustica aumenta com a temperatura, a reação pode ser facilmente reversível pelo resfriamento da solução, recuperando a alumina conforme Equação (2). Esta reação ocorre nos precipitadores:

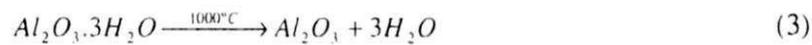


Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 18 gasosos em processos industriais

Além de a reação voltar ao sentido da formação do hidrato, ela também serve para recuperar a soda cáustica do processo.

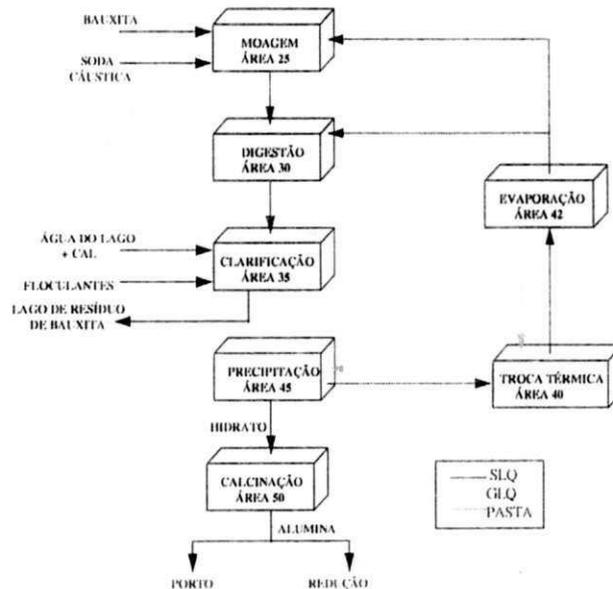
A última etapa do processo Bayer, consiste na eliminação da água de cristalização do hidrato. Para isso, o hidrato é aquecido a cerca de 1000 °C em calcinadores. Utiliza-se nos fornos dos calcinadores o óleo diesel e o BPF. O óleo diesel é usado para aquecimento do calcinador e o BPF para calcinar a alumina.

Essa fase é chamada de calcinação, e a reação envolvida é mostrada na Equação (3):



Daí, a alumina desidratada deixa a unidade da Refinaria e segue para a obtenção do alumínio metálico em cubas eletrolíticas (unidade de Redução).

Na Figura 2 encontra-se um fluxograma do processo de obtenção de alumina na Refinaria da Alumar.



**Figura 2 - Diagrama de Blocos do Fluxo de Processo - Refinaria Alumar**

SLQ – Spent Liquor (Licor usado – pobre em alumina)

GLQ – Green Liquor (Licor Verde – rico em alumina )

### **3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA**

No processo de calcinação utiliza-se o óleo combustível BPF, classificação B1 (ou 1B), com um teor de enxofre de 1 % em média, o que resulta numa emissão de, aproximadamente, 6 t/dia de enxofre na atmosfera, considerando uma produção de 1,5 Mt/ano. Tomando como referência este dado, decidiu-se então analisar, como alternativa para a redução da emissão de enxofre na atmosfera, além de outros aspectos positivos, a utilização do biodiesel e suas possíveis misturas com o óleo BPF, como fonte combustível para a etapa de calcinação da alumina.

#### **4. OBJETIVOS E METAS**

O objetivo dessa proposta de dissertação de mestrado foi testar a substituição do óleo BPF (combustível derivado de petróleo) que é utilizado nos sistemas de calcinação e caldeira por biodiesel, em várias proporções, visando reduzir, principalmente, as emissões de enxofre nas formas de  $SO_x$ . Para alcançar o objetivo citado acima, as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- ✓ Caracterização físico-química do biodiesel e suas misturas com BPF conforme a legislação vigente estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), considerando os parâmetros utilizados para o BPF e que são analisados no laboratório da Alumar;
- ✓ Quantificação das emissões de enxofre das misturas biodiesel/diesel e biodiesel/BPF através da análise no equipamento LECO (Alumar);
- ✓ A partir dos dados obtidos em laboratório, calcular o balanço de massa e o balanço energético na etapa de calcinação de alumina onde se utiliza o óleo BPF para avaliar os impactos ambientais e econômicos.

## 5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 5.1 BPF

Os óleos combustíveis são produzidos a partir de petróleos das mais diversas origens mundiais, apresentando variações consideráveis em suas características. Originam-se de frações residuais das unidades de destilação e de outros processos entre os quais desasfaltação. Outros componentes, denominados diluentes, são misturados ao resíduo para enquadrar a viscosidade dos diferentes tipos de óleos.

São utilizados para fins industriais na produção de energia em turbinas a gás, e de calor em caldeiras e fornos, representando aproximadamente 14% da matriz energética nacional.

Os óleos combustíveis, que hoje são os principais energéticos utilizados em processos térmicos industriais, certamente continuarão a representar uma contribuição valiosa no suprimento energético brasileiro para o futuro por isto é importante a escolha do tipo correto de óleo combustível para cada aplicação, para que seja alcançada a eficiência máxima da instalação e ao mesmo tempo, seja feita uma contribuição favorável à conservação da energia e proteção ambiental.

Os óleos combustíveis se dividem em óleos combustíveis leves e óleos combustíveis pesados. Os primeiros chamam-se óleo diesel e são empregados em motores de combustão por compressão de médias e altas rotações, enquanto que os segundos são os óleos APF (alto ponto de fluidez) e BPF (baixo ponto de fluidez), utilizados em motores de grande porte e de baixa rotação.

Os tipos de óleos combustíveis são especificados pela ANP através da PORTARIA ANP Nº 80, DE 30.4.1999 - DOU 3.5.1999. Na Tabela 1 são apresentadas as classificações dos óleos combustíveis utilizados em território nacional.

Conforme pode-se observar os óleos combustíveis no Brasil estão classificados em dois grupos:

- ✓ GRUPO A: teor de enxofre máximo (5 % em massa - óleo 1A e 5,5 % em massa - demais tipos) - São os óleos normalmente empregados em combustão contínua.
- ✓ GRUPO B: teor de enxofre máximo (1 % em massa) - São utilizados nas indústrias em que o teor de enxofre é muito importante na qualidade do produto fabricado, como por exemplo, certos tipos de cerâmicas, vidros finos, metalurgia de metais não ferrosos; ou quando existem restrições governamentais de meio ambiente.

**Tabela 1:** Classificações de óleos combustíveis

TIPOS DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS NO BRASIL		
VISCOSIDADE SSF a 50°C	TIPO A Alto Teor de Enxofre	TIPO B Baixo Teor de Enxofre
600	1A	1B
900	2A	2B
2.400	3A	3B
10.000	4A	4B
30.000	5A	5B
80.000	6A	6B
300.000	7A	7B
1.000.000	8A	8B
Acima de 1.000.000	9A	9B

Fonte: BR Distribuidora, 1987.

Cada um destes grupos se divide em 9 tipos de óleo de acordo com suas viscosidades.

São considerados óleos combustíveis convencionais os óleos tipos 1 A/B e 2 A/B que são utilizados para os fins industriais gerais. São considerados óleos combustíveis ultra-viscosos os óleos, a partir dos tipos 3 A/B até os tipos 9 A/B. Estes óleos são

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 23 gasosos em processos industriais utilizados em grandes fornos e caldeiras, onde o consumo de combustível é bem elevado, onde são considerados cuidados adicionais à suas utilizações e são disponíveis equipamentos especiais para seus aquecimentos de armazenagem, transferência e nebulização.

## 5.2 Biodiesel

O biodiesel, também denominado combustível verde, é produzido a partir de materiais primas renováveis, como os óleos vegetais. É um combustível de queima limpa para motores Diesel e pode ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel derivado do petróleo em diferentes percentagens.

Quimicamente eles são ésteres de alquila (metila ou etila), produzidos por uma reação de transesterificação dos triglicerídeos de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador, tendo como subproduto a glicerina.

Os benefícios econômicos do biodiesel são imensuráveis, tendo em vista que o Brasil consome anualmente cerca de 40 bilhões de litros de óleo diesel (BEN 2006 - dados de 2005), sendo 10% importados já refinados e outros 20% que são refinados pela Petrobrás. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), atualmente a produção de óleos vegetais é de 3,5 bilhões de litros, que são utilizados somente para fins alimentícios. Ademais, o colapso de energia deflagrada pela falta de recursos hídricos ocorridos em 2001, lembra a importância das políticas e estratégias voltadas para a questão energética.

A substituição do diesel de petróleo pelo biodiesel em motores a compressão (ciclo diesel) resulta numa qualidade do ar significativamente melhor, visto que a utilização do biodiesel possibilita:

- ✓ Redução das emissões de particulados, fumaça preta e fuligem;
- ✓ Redução das emissões de monóxido de carbono;
- ✓ Redução da quantidade de hidrocarbonetos não queimados;
- ✓ Redução das emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos;
- ✓ Redução da quantidade de óxidos de enxofre;

- ✓ Utilização de uma fonte de energia totalmente limpa.

No entanto, as emissões dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) aumentam um pouco em relação ao diesel mineral, não sendo, entretanto, impedimento para a disseminação do biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. Essa emissão é um incremento pequeno se comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes. Existem alguns estudos em andamento visando à redução de formação do óxido de nitrogênio pelo uso do biodiesel. Há várias estratégias possíveis, como a mudança do tempo de injeção do combustível, a utilização de catalisadores adequados e, como mais um exemplo, a identificação da fonte ou propriedade do biodiesel que pode ser modificada para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$ .

Quanto a utilização das misturas biodiesel/BPF para queima em fornos, também espera-se a redução das principais emissões gasosas poluentes analogamente como na queima em motores além de considerável melhoria em algumas propriedades físico-químicas de interesse para o processo de calcinação como por exemplo a diminuição da viscosidade do óleo combustível BPF.

### 5.2.1 O Marco Regulatório do Biodiesel no Brasil

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como sendo um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100, estabelecida pelo Regulamento Técnico nº 042/2004.

Há, no entanto, que se considerar outras definições como a adotada no Relatório Final do Grupo de Trabalho Interministerial da Casa Civil da Presidência da República (Brasil (a), 2004) que também considera biodiesel como combustível obtido da biomassa que possa substituir parcial ou totalmente o diesel de origem fóssil em motores de ciclo diesel, automotivos ou estacionários, esta definição foi colocada para evitar a discriminação de qualquer rota tecnológica de obtenção desse combustível a partir de fonte vegetal ou animal, o que permite incluir, além do próprio óleo in natura, os combustíveis obtidos por

transesterificação etílica ou metílica, por craqueamento térmico catalítico, ou ainda por transformação, em líquido, de gases obtidos de biomassa.

### 5.2.2 Formas de Produção do Biodiesel

O fluxograma mostrado na Figura 3 demonstra a obtenção de ésteres obtido a partir do álcool metílico reação de transesterificação.

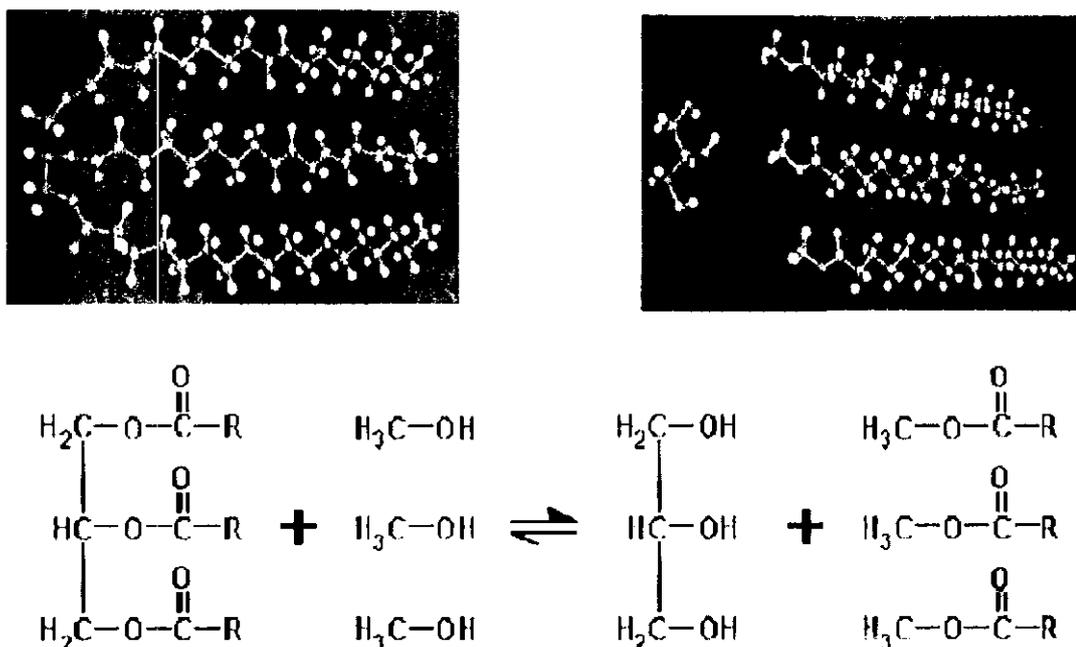


Figura 3: Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.

Na reação de transesterificação, o óleo é transformado em ésteres e glicerina. A massa reacional final é constituída de duas fases: a mais densa é composta pela glicerina bruta contendo o álcool, sais de ácidos graxos, mono e diglicerídeos e o catalisador, além de outras impurezas inerentes à matéria prima e a menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool empregado, estando

presente também às impurezas citadas acima, as fases podem ser separadas por decantação e/ou por centrifugação.

A purificação do biodiesel faz-se através de lavagem com água para retirar o excesso do álcool, os sais de ácidos graxos, o catalisador. Já a glicerina pode ser purificada com a adição de ácidos ou com destilação sob pressão reduzida.

Schuchard et al. (1998) publicaram uma revisão sobre a transesterificação de óleos vegetais com metanol, bem como as principais aplicações de ésteres metílicos de ácidos graxos. Os autores descrevem os aspectos gerais desse processo e a aplicabilidade de diferentes tipos de catalisadores (ácidos, hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos, enzimas e bases não-iônicas, como aminas, amidinas, guanidinas e triamino(imino)fosforanos.

Em relação ao catalisador, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. Os autores apontam as vantagens da catalise básica, que produz maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

Lang et al. (2001) mostraram que metil, etil, 2-propil e butil ésteres podem ser preparados de a partir de óleos de colza através de transesterificação usando KOH e alcóxidos de sódio como catalisadores. Os ésteres metílicos e etílicos foram preparados também a partir do óleo de girassol usando os mesmos catalisadores. A composição química dos ésteres foi determinada por Cromatografia a Líquido (HPLC) e a composição dos ácidos graxos dos lipídios por Cromatografia a Gás (GC). Os ésteres de biodiesel foram caracterizados por suas propriedades físico-químicas tipo massa específica, viscosidade, índice de iodo, índice de acidez, ponto de névoa, calor de combustão.

Nye et al. (1983) investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol. O rendimento obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando hidróxido de potássio como catalisador foi bastante satisfatório. O éster metílico obtido em meio básico, não apresentou problemas de ignição e desempenho, apresentando pouca ou nenhuma fumaça na exaustão.

Oliveira e Vellani (2004) mostraram o potencial de aplicação das enzimas lipases em processos biotecnológicos como a produção de biodiesel de óleos e gorduras. As ações

das lipases sobre ligações éster têm sido estudadas e realizadas em diferentes sistemas e contextos, com o intuito de explorar as vantagens deste catalisador natural. Regioseletividade, estereoespecificidade pelo substrato e baixo consumo de energia são algumas das características que fazem com que os processos catalisados por lipases se tornem mais atrativos que os processos que usam catalisadores convencionais. Os experimentos foram realizados variando temperatura, concentrações de água e enzima no meio reacional e razão óleo-etanol, de acordo com um planejamento de experimentos preestabelecido, possibilitando estabelecer as condições de operação que maximizam a produção de ésteres para cada sistema estudado.

Ban, K. et al. (1999) mostraram a viabilidade da utilização de células de *Rhizopus oryzae* imobilizadas em partículas de sustentação de biomassa (BSPs) como biocatalisador para produção de biodiesel. Experimentos foram realizados avaliando o efeito do tratamento ligação cruzada ("cross-linking") com glutaraldeído na estabilidade da atividade da lipase. Apesar da atividade lípase do BSPs de células imobilizadas decrescerem consideravelmente na presença de ésteres metílicos produzidos por metanólises, a atividade das células tratadas com 0.1% da solução de glutaraldeído não mostraram significativo decréscimo durante seis ciclos de produção, com o índice de reação de mistura do metil alcançando 70 – 83% em cada ciclo.

### 5.2.3 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

O biodiesel por ser considerado um combustível renovável é uma alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis tradicionalmente usados, apresentando uma série de vantagens como sociais, econômicas, e ambientais.

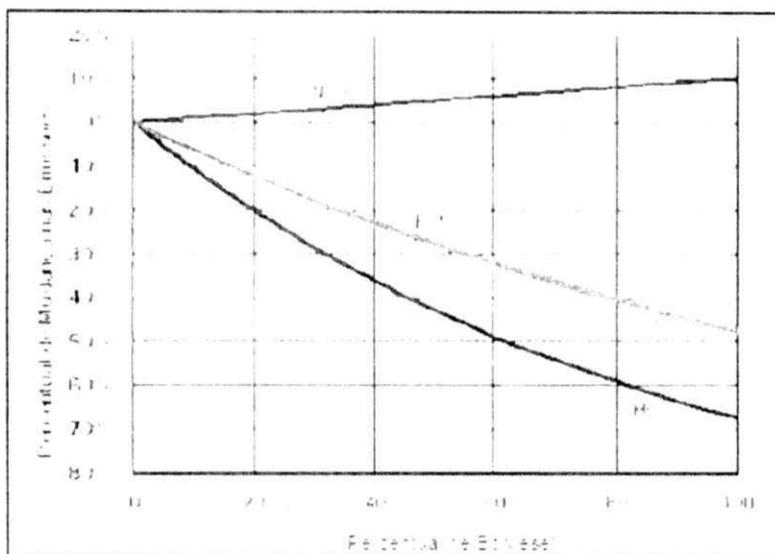
Em termos sociais, há uma considerável vantagem em vista que o biodiesel para ser produzido requer a utilização de várias matérias-primas de origem vegetal ou animal, favorecendo desta forma a inclusão social aos produtores rurais e, garantindo a essas comunidades de diversas regiões do país, emprego e renda.

O governo Federal prevê a estimativa da geração de 1 milhão de empregos com a participação de apenas 6% da agricultura familiar no mercado do biodiesel e, dentre estes 270 mil estão no campo e 810 mil nas indústrias. Com base nestas informações e dentro da expectativa prevista, a produção de biodiesel permite a diminuição das desigualdades sociais e regionais ao se privilegiar a diversidade de culturas e pode beneficiar a agricultura familiar e a gerar empregos principalmente no setor primário na inclusão (Brasil (e), 2004).

Convém ainda destacar o emprego do biodiesel como fonte de geração de energia, garantindo às comunidades isoladas de diversas regiões do país que ainda não são atendidas pelas linhas convencionais de transmissão, o uso da energia elétrica diminuindo as desigualdades em termos sociais.

A questão ambiental está entre as mais sérias a serem abordadas, pois sabe-se que a utilização do biodiesel usado puro ou misturado ao diesel diminui significativamente a emissão de gases poluentes na atmosfera. O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o  $\text{CO}_2$  é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Gases como monóxido de carbono (CO), óxido de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), gases de efeito estufa, além do material particulado (MP), dos hidrocarbonetos totais (HC) e de grande parte dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que são considerados carcinogênicos, sofreram grandes reduções, o que dá ao biodiesel expressivas vantagens em termos ambientais. Contudo, há um pequeno aumento das emissões dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) em relação ao diesel de petróleo, o que não pode ser um impedimento para a utilização do biodiesel se comparado com as outras reduções, Tabela 2.

O biodiesel de referência apresentado na Figura 4, foi produzido do óleo de soja. Observa-se que um grande grupo de óleos vegetais e de gordura animal poderá apresentar benefício ambiental superior, e, por conseguinte, custos evitados da poluição maiores do que os vislumbrados nos estudos em andamento no país.



**Figura 4: Comparação das emissões de diferentes misturas de biodiesel em relação ao diesel mineral. Fonte: EPA, 2002.**

**Tabela 2:** Emissões do biodiesel com relação as suas misturas com o diesel de petróleo. Fonte: Elaboração própria a partir do EPA 2002.

POLUENTES	B100	B20	B5	B2
CO	-48	-12	-3	-1
HC	-67	-20	-5	-2
NO <sub>x</sub>	+10	+2	0,5	0,2
MP	-47	-12	-3	-1

#### 5.2.4 Efeito do Biodiesel em Relação às Emissões de Gases Tóxicos.

Dos 21 compostos tóxicos, que provocam câncer e outros sérios efeitos à saúde, identificados como fonte móvel de gases tóxicos "mobile source air toxics" (MSATs), sete são metais. Como o biodiesel é livre de metais, o mesmo apresentará redução de emissões destes elementos em relação ao diesel mineral e a seus aditivos que contenham metais.

Apesar de haver uma variação grande nos efeitos à saúde que cada composto tóxico provoca individualmente, a quantidade de dados disponíveis sobre o total de compostos tóxicos é muito maior do que o que existe para os compostos desagregados. Assim, a correlação entre as emissões totais de gases tóxicos do biodiesel em relação ao diesel convencional é estatisticamente mais robusta. Como resultado, a EPA apresenta na Figura 5 o impacto do biodiesel nas emissões agregadas dos gases tóxicos, bem como dos hidrocarbonetos totais, em relação ao diesel mineral (Brasil (e), 2004).

A Figura 5 mostra que aumentando o percentual de biodiesel no diesel de petróleo ocorre uma redução no percentual de emissões. No caso dos hidrocarbonetos totais livres existe uma substancial redução das emissões e atingindo um valor de -70 % com o biodiesel 100%.

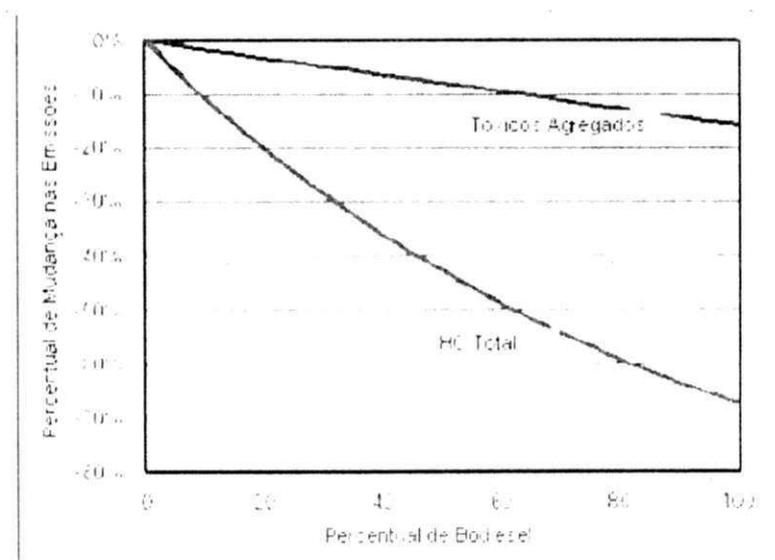


Figura 5: Comparação das emissões totais de HC e dos gases tóxicos agregados.

Fonte: EPA, 2002.

### **5.2.5 O Biodiesel no Mundo**

Países como Japão, Espanha, Itália e países do norte e leste europeu têm demonstrado interesse em produzir e importar biodiesel, especialmente, pela motivação ambiental. Na União Européia, a legislação de meio ambiente estabeleceu que, em 2005, 2% dos combustíveis consumidos deveriam ser renováveis e, em 2010, 5%.

Os países desenvolvidos são os que emitem maiores quantidades de gases tóxicos e por esta razão fazem um maior esforço para introduzir em suas matrizes energéticas combustíveis biodegradáveis como, por exemplo, álcool e/ou biodiesel.

No geral as vantagens sociais e ambientais geram enormes vantagens em termos econômicos. A diminuição na emissão de gases tóxicos, por exemplo, possibilita a venda de cotas de carbono também créditos de “seqüestro de carbono”, através do Fundo Protótipo de Carbono (PCF), e do Fundo Bio de Carbono (CBF), administrados pelo Banco Mundial, limites que foram estabelecidos pelos acordos no protocolo de Quioto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL).

As alternativas para o fornecimento de óleo vegetal são diversas e podem ser obtidas conforme as espécies cultivadas em cada região. No Brasil, conforme Ministério da Ciência e Tecnologia, a soja é a única oleaginosa com escala suficiente para a produção imediata de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da produção brasileira de óleo provém dessa leguminosa.

### **5.3 Qualidade de um Óleo Combustível**

Em todo produto deve ser efetuado o controle de qualidade, visando verificar e assegurar a qualidade do produto em função das normas existentes. A qualidade de cada combustível é ditada em função da utilização do mesmo, desta forma, surgem ensaios objetivando caracterizar a fração, segundo as exigências das condições de operação do equipamento ou do próprio equipamento que vai utilizar o derivado de petróleo ou biocombustível.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 32 gasosos em processos industriais

Para se obter um perfeito controle de qualidade dos produtos faz-se necessário que suas propriedades sejam determinadas por meio de ensaios normalizados. Os registros

básicos que um ensaio deve primar são: a) De rápida e fácil execução, permitindo resultados rápidos e com a frequência necessária; b) Facilmente reproduzido, de forma a sofrer pouca influência de pessoas ou lugares em que é realizada; c) Ser um ensaio que melhor correlaciona determinada característica de desempenho do produto, a fim de garantir seu desempenho.

As características contempladas nos regulamentos técnicos da ANP para combustíveis são aquelas de maior importância para a determinação do desempenho deste produto e seu impacto ambiental, nas finalidades em que é mais comumente utilizado.

Na Alumar o óleo combustível utilizado é o B1. As especificações destes óleos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Especificações óleo combustível B1 [b]

Característica	Unidade	Método(s)		Limites	
		nacional	internacional	mín.	máx.
Ponto de fulgor	°C	MB 48	ASTM D93	66	-
Teor de enxofre	% massa	MB 902	ASTM D 1552 D 2622 D 4294	-	1,0
Água e sedimentos [a] -	% vol.	MB 37 e MB 294	ASTM D95 e D473	-	2,0
Viscosidade Saybolt Furol a 50 °C	SSF	MB 326	ASTM D88	-	600
Viscosidade cinemática a 60 °C	cSt	NBR 10441 NBR 5847	ASTM D445/ D2171	-	620
Viscosidade cinemática a 98,9 °C	cSt	NBR 10441 NBR 5847	ASTM D445/ D2171	anotar	anotar
Ponto de fluidez superior	°C	NBR 11349		-	[c]
Vanádio	mg/kg		ASTM D5863 D5708	-	200
Densidade 20/4°C		NBR 7148 NBR 14065	ASTM D1298 D4052	anotar	anotar

[a] É reportado como teor de água e sedimentos a soma dos resultados dos ensaios de água por destilação e sedimentos por extração. Uma dedução no volume fornecido deverá ser feita para toda a água e sedimentos que exceder a 1% vol.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 33 gasosos em processos industriais

[b] todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E29.

[c] O Ponto de Fluidez Superior deve ser menor ou igual aos valores especificados na Tabela 4 a seguir:

**Tabela 4: Ponto de Fluidez Superior**

Unidades da Federação	Dez, Jan, Fev, Mar	Abr, Out, Nov	Mai, Jun, Jul, Ago, Set
	DF-GO-MG-ES-RJ	27	24
SP-MS	24	21	18
PR-SC-RS	21	18	15
Demais regiões	27	27	24

Fonte: ANP – Portaria nº 80.

## 5.4 Reações de Combustão

### 5.4.1 Principais Reações Químicas

Para se fazer a avaliação do funcionamento de uma caldeira ou forno é preciso saber a quantidade de ar necessário para a combustão do combustível, a composição e a quantidade dos produtos de combustão. Esses valores podem ser obtidos a partir do estudo das reações químicas dos elementos combustíveis do combustível.

A combustão pode ser completa ou incompleta. A combustão completa ocorre quando na fornalha há oxigênio na quantidade suficiente para a oxidação completa de todos os elementos do combustível. No processo de queima no interior da câmara de combustão, os elementos químicos combustíveis (carbono C; hidrogênio H; enxofre S) reagem com o oxigênio do ar formando os produtos de combustão completa segundo as reações químicas escritas em moles, Equações (4), (5) e (6):





As mesmas reações escritas em termos mássicos são as seguintes:



Em resumo:

- ✓ Para queimar de 1 kg de carbono são necessários  $32/12 = 2,67$  kg de oxigênio;
- ✓ Para queimar 1 kg de hidrogênio são necessários  $32/4 = 8$  kg de oxigênio;
- ✓ Para queimar 1 kg de enxofre são necessários  $32/32 = 1,0$  kg de oxigênio.

Então, se tivermos todo o ar teoricamente necessário em uma combustão, esta será completa e nos produtos de combustão teremos somente  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono),  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor da água),  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e o  $\text{N}_2$  (nitrogênio) do ar, que é considerado um gás inerte e não participa das reações químicas. Ademais, se tivermos o ar em excesso na câmara de combustão, os produtos de combustão irão conter  $\text{O}_2$  (oxigênio).

Por outro lado, se fornecermos à câmara de combustão uma quantidade menor de ar que a necessária, a combustão será dita incompleta. Considera-se que o hidrogênio e o enxofre são elementos mais ativos que o carbono. A falta de ar influi sobre a reação da queima do carbono e nos produtos de combustão aparecerá  $\text{CO}$  (monóxido de carbono) devido à reação, Equação (10):



O monóxido de carbono CO é um gás combustível, pois ao reagir com o oxigênio do ar pode liberar calor. Por isso, no caso de combustão incompleta, o aproveitamento do combustível e o rendimento da queima irão diminuir. Além do mais o monóxido de carbono é um gás tóxico e provoca a poluição do ambiente. Ele reage com a hemoglobina do sangue causando envenenamento. Desse modo, a combustão incompleta é inadmissível.

#### 5.4.2 Elementos da Teoria de Combustão e Câmara de Combustão

A combustão do combustível em câmaras de combustão é determinada por complexos processos físicos e químicos. Os fenômenos físicos que acompanham os processos de preparação do combustível e do ar são: pulverização e mistura do combustível e do ar, e sua inflamação. Os fenômenos químicos são caracterizados pela temperatura e concentração das substâncias em reação.

As reações que ocorrem na câmara de combustão que têm o efeito positivo na liberação do calor são as reações de oxidação do carbono, hidrogênio e enxofre. Tais reações são chamadas exotérmicas, pois liberam calor. Nas condições de altas temperaturas que existem no núcleo da chama podem ocorrer reações com efeito térmico negativo, que chamamos de endotérmicas. Exemplos desse tipo de reação são:

- ✓ A reação de oxidação do nitrogênio :  $N_2 + O_2 = 2 NO - \text{calor}$ ;
- ✓ A reação de redução do dióxido de carbono que ocorre na superfície incandescente do coque sob a falta do oxigênio:  $C + CO_2 = 2 CO - \text{calor}$ ;
- ✓ A reação  $C + 2 H_2 = CH_4 - \text{calor}$ .

Existem reações homogêneas e heterogêneas. São homogêneas quando as substâncias químicas em reação ficam no mesmo estado de fase. Como exemplo dessas reações, temos a combustão do combustível gasoso no meio do ar. São heterogêneas

quando os estados físicos dos reagentes são diferentes. Exemplo de reação heterogênea é a combustão do carbono no ar.

### 5.4.3 Controle da Combustão Completa e Índices de Toxicidade dos Produtos de Combustão

Além da presença dos produtos da combustão completa, o dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  e o vapor de água  $\text{H}_2\text{O}$ , existirão nos produtos de combustão uma pequena quantidade de substâncias tóxicas. Essas substâncias tóxicas são produtos da combustão incompleta do combustível (monóxido de carbono -  $\text{CO}$ ), produtos da combustão do enxofre (dióxido de enxofre -  $\text{SO}_2$  e anidrido sulfúrico -  $\text{SO}_3$ ), óxido de vanádio -  $\text{V}_2\text{O}_5$  - hidrocarbonatos de diferentes composições (metano -  $\text{CH}_4$ , benzopireno -  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ), substâncias voláteis não queimadas do combustível, óxidos de nitrogênio  $\text{NO}_x$  (monóxido de nitrogênio  $\text{NO}$  e dióxido de nitrogênio  $\text{NO}_2$ ) que se formam a altas temperaturas, fuligem e cinzas em pó.

A ação deles sobre o corpo humano se processa de maneira diversa. Os mais perigosos para a saúde são o óxido de vanádio -  $\text{V}_2\text{O}_5$  e o benzopireno -  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ . O primeiro forma-se em quantidades pequenas durante a queima de óleo combustível e o segundo pode aparecer na combustão de qualquer combustível sob falta de ar. Ele também se desprende durante a decomposição da fuligem. São muito perigosos:  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_3$ .

O monóxido de carbono é formado a partir da falta de oxigênio na oxidação completa do combustível. A concentração do  $\text{CO}$  nos gases depende do valor do coeficiente de excesso de ar e da espécie do combustível. A formação de hidrocarbonetos  $\text{CH}$  é provocada pela diminuição da velocidade das reações químicas em uma camada fina perto das paredes frias da câmara de combustão, pois uma parte do combustível não tem tempo para a queima completa.

O nitrogênio em condições normais é um gás inerte, mas em altas temperaturas (maiores que 2300 K, que existem no núcleo da chama) ele reage com o oxigênio. Há de se notar que na câmara de combustão em geral (~95%) forma-se monóxido de nitrogênio  $\text{NO}$ ,

já no ar atmosférico ocorre oxidação lenta do NO para NO<sub>2</sub> (a toxicidade do último é mais alta).

O dióxido de enxofre reage com o vapor de água formando o ácido sulfúrico. Desse modo aparecem as chuvas ácidas. O grande perigo da ação dessas substâncias sobre o corpo humano depende da concentração delas em um metro cúbico de ar e são expressas em miligramas por metro cúbico. As concentrações limite dessas substâncias no ar são estabelecidas por normas governamentais.

As concentrações de CO, CH e NO<sub>x</sub> são medidas com analisadores de gases. Para se determinar o teor de monóxido de carbono, pode ser usado o analisador de gases de veículos que mede a porcentagem de CO nos gases.

Para controlar a combustão química completa pode ser usado o analisador de gases que mede o teor de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Muitas vezes, caldeiras grandes são equipadas com este tipo de analisador. O princípio de funcionamento do analisador de gases é a análise da composição de gases secos, isto porque ao entrarem no analisador arrefecem-se e o vapor de água se condensa. Neste caso, para controlar a combustão química completa, é necessário calcular o valor da porcentagem dos gases triatômicos nos gases secos. A reação de combustão do CO é a seguinte, Equação (11):



Assim, percebe-se que o CO pode aparecer nos produtos de combustão devido à diminuição do teor de CO<sub>2</sub>. Então, caso o analisador mostre o teor de CO<sub>2</sub> menor que o teor máximo na câmara de combustão, estará acontecendo a combustão química incompleta e é necessário ajustar o sistema ar-combustível.

## 5.5 Balanço de Energia

A análise energética é fundamental para assegurar o melhor aproveitamento da energia térmica do combustível e o bom estado operacional do equipamento e do sistema de

controle. Para fazer essa análise, é necessário saber todos os fluxos da massa de água e do vapor, do combustível, do ar, dos produtos de combustão e do calor envolvidos no processo tecnológico de geração do vapor numa caldeira ou de aquecimento de um material num forno.

A análise energética correta pode ser feita com base em uma instrumentação adequada e contemporânea das medições de vazões, pressões, temperaturas e outros parâmetros físicos e químicos dos fluidos envolvidos no processo tecnológicos. Muitas vezes em uma empresa não existe toda a instrumentação necessária para analisar o funcionamento do equipamento, mas de qualquer modo é sempre importante que se faça uma estimativa preliminar dos resultados ou uma verificação da ordem de grandeza de cada parâmetro envolvido na avaliação do equipamento.

Em comparação com os geradores de vapor que têm a construção determinada pela produtividade e pelos parâmetros do vapor, os fornos de aquecimento têm uma grande variedade de construções. Muitas vezes eles são projetados especialmente por um processo tecnológico e para uma só empresa. Outros processos tecnológicos têm as suas particularidades (material a aquecer, dimensões das peças, regime de aquecimento, combustível e etc.). Para tanto o forno deve ser construído de modo a satisfazer esses detalhes.

### **5.5.1 Balanço Energético de Fornos**

Os fornos de aquecimento têm uma grande variedade de construções. Muitas vezes são projetados especialmente por um processo tecnológico e para uma só empresa.

Os fornos de combustível são muito desenvolvidos na indústria. Neles, o calor liberado pela combustão transfere-se para o material a aquecer por radiação e convecção. Os principais processos térmicos que ocorrem no interior do forno são processos de combustão e transferência de calor.

Os fornos de combustível em função do regime de aquecimento do material podem ser subdivididos em dois tipos principais:

O primeiro tipo é o forno de câmara. Neste forno, o material imóvel fica na soleira da câmara do forno. O processo de transferência de calor no forno varia em função do aquecimento do material, o qual exige a variação da quantidade do calor fornecido no forno. No início do aquecimento, a potência do forno é grande (grande consumo de combustível e do ar). No final do aquecimento, para igualar a temperatura do material, a

potência diminui (por exemplo, desligando-se alguns queimadores). No forno de câmara, a temperatura dos gases é quase constante em qualquer zona do volume da câmara.

O segundo tipo é o forno contínuo. Neste forno, o material desloca-se passando por zonas de diferentes temperaturas e a temperatura dos gases varia pelo comprimento do espaço dentro dele, mas a sua potência não muda.

Os fornos, que segundo o processo tecnológico precisam de temperaturas baixas, têm uma câmara de combustão na qual ocorre o processo de combustão do combustível no meio do ar necessário para a combustão ótima. Saindo da câmara, os gases misturam-se com o ar para diminuir a sua temperatura até a necessária. Quando na zona de produtos de combustão, os gases partindo da câmara dirigem-se para um trocador de calor no qual transferem o seu calor para o ar e aquecem-no até a temperatura necessária.

Os fornos podem usar qualquer tipo de combustível. Nos processos de combustão, a formação dos produtos de combustão é idêntica à observada nos geradores de vapor. O balanço energético tem suas particularidades. A equação do balanço é elaborada para um intervalo de tempo. Para um forno contínuo, o balanço energético é a quantidade de calor que entra no espaço de operação do forno e a quantidade que sai, por unidade de tempo. Para o forno de câmara, o balanço é elaborado para o tempo de toda a operação, incluindo o tempo de descarregamento e carregamento.

### **5.5.2 Queimadores**

Por definição o queimador é um dispositivo que deve assegurar a pulverização e a mistura do combustível com o ar (carburação da mistura combustível). A construção dos queimadores depende de vários fatores e os principais são: consumo de combustível e do

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 40 gasosos em processos industriais

ar; pressões disponíveis do combustível e do ar na entrada do queimador; das temperaturas destes, e o comprimento necessário da chama. Qualquer combustível vai apresentar uma queima completa e rápida somente quando forem criadas condições necessárias e adequadas. Geralmente o processo de pulverização ocorre devido à ação recíproca dos escoamentos do combustível e do ar criados no queimador. Para a atomização mais fina são usados dispositivos especiais, chamados pulverizadores ou bicos. O pulverizador próprio, dito em conjunto com um canal para o fornecimento de ar e um dispositivo para turbilhonar o escoamento do ar formam um queima.

## **6. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO**

### **6.1 Caracterização do óleo BPF, Biodiesel e suas Misturas**

Como foi estressado anteriormente, a determinação da qualidade de um combustível como o BPF é função de vários parâmetros especificados pela ANP e é função do seu destino. No caso em questão onde o combustível será utilizado em um processo industrial de calcinação, os parâmetros comumente analisados são: poder calorífico, massa específica e viscosidade.

#### **6.1.1 Poder Calorífico**

Define-se poder calorífico como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será energia contida.

Um combustível é constituído, sobretudo de hidrogênio e carbono, tendo o hidrogênio o poder calorífico de 28700 kcal/kg enquanto que o carbono é de 8140 kcal/kg, por isso, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível maior será o seu poder calorífico.

Quando um combustível é queimado na presença de oxigênio e a água é um dos produtos da combustão, a temperatura da chama adiabática é alta o bastante para que a água esteja na fase de vapor. Em muitos trocadores de calor a temperatura dos produtos da combustão (sua temperatura de saída do trocador de calor) é ainda mais alta que o ponto de ebulição da água e o calor de transformação de vapor é perdido para a atmosfera. Isto reduz o “poder calorífico” do combustível para o seu “Poder Calorífico Inferior”. Se o vapor d’água criado na combustão é condensado, o calor de transformação (condensação) pode ser recuperado e a energia obtida do processo de conversão é aumentada. Estas condições produzem o “Poder Calorífico Superior” do combustível.

**a) Poder Calorífico Superior - PCS**

É a quantidade de calor produzido por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão, em excesso de ar, e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado.

**b) Poder Calorífico Inferior - PCI**

É a quantidade de calor que pode produzir 1 kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada.

Como a temperatura dos gases de combustão é muito elevada nos motores endotérmicos, a água contida neles se encontra sempre no estado de vapor, portanto, o que deve ser considerado é o poder calorífico inferior e não o superior.

O poder calorífico das amostras de BPF foi determinado em calorímetro Parr, Figura 6, pela queima das amostras numa atmosfera de oxigênio em bomba calorimétrica sob condições controladas. A queima das amostras libera calor, e esta liberação de calor é medida pelo aumento de temperatura do banho de água que envolve a bomba em intervalos de tempo específicos. A elevação da temperatura é usada para calcular o poder calorífico.

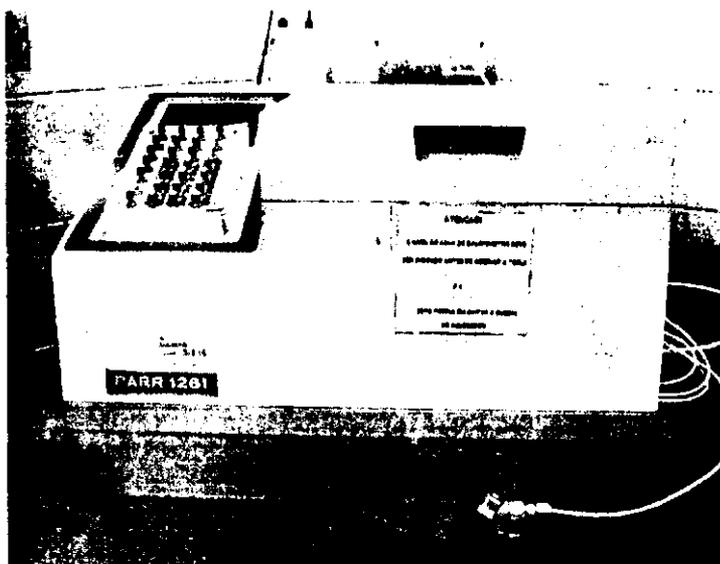


Figura 6 – Calorímetro Parr 1261

### 6.1.2 Viscosidade

A viscosidade se explica pela força de coesão das moléculas do fluido. Ao se tentar deslocar uma camada de água sobre outra, por exemplo, é necessário vencer a força de resistência provocada pela atração entre as moléculas das duas camadas.

A viscosidade é a medida da resistência oferecida por qualquer fluido (líquido ou gás) ao movimento ou ao escoamento. A viscosidade é a consequência do atrito interno de um fluido, isto é, da resistência que um fluido oferece ao movimento, daí a sua grande influência na perda de potência e na intensidade de calor. A viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, assim sendo, quanto maior a temperatura do óleo menor será sua viscosidade.

O equipamento Saybolt, Figura 7, é utilizado para óleo lubrificante e combustíveis (BPF), este por sua vez possui dois tipos de orifício:

- ✓ Orifício universal - deve ser utilizado para óleos lubrificantes e destilados cujos tempos de escoamento sejam maiores que 32 segundos;
- ✓ Orifício furol - deve ser utilizado para óleos combustíveis residuais (óleo BPF) que tenha tempo de escoamento superior a 25 segundos.

Tempo de escoamento furol é aproximadamente 1/10 do tempo de escoamento universal.

A amostra é aquecida a 40 °C, e quando atinge o equilíbrio térmico esta tem a sua passagem forçada através de um orifício de abertura padrão. A viscosidade da amostra é medida através do tempo necessário para que 60 mL da mesma escoe completamente através desse orifício.



Figura 7 – Viscosímetro Saybolt

### 6.1.3 Teor de Enxofre

O teor de enxofre indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes no combustível. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto.

Nos veículos dotados de catalisador, quando a carga de material catalítico não é adequada ou quando não está devidamente dimensionada, o enxofre pode levar à formação de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que é tóxico e apresenta odor desagradável.

A amostra sofre combustão em um forno à temperatura de  $2500^\circ\text{F}$  ( $\pm 1371^\circ\text{C}$ ), num ambiente rico em oxigênio, onde o enxofre é convertido em  $\text{SO}_2$ . Uma bomba de vácuo aspira os gases gerados pela queima e direciona para um sistema de detecção por infravermelho. O sistema de infravermelho produz uma radiação que só é absorvida pelo  $\text{SO}_2$  presente na amostra. A perda de unidade dos raios infravermelhos é convertida em sinal elétrico via detector de estado sólido. Este sinal proporciona a quantidade de  $\text{SO}_2$

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 45 gasosos em processos industriais

gerado. O sinal elétrico é convertido em porcentagem de enxofre, via fatores de calibração previamente determinados com padrões de concentrações conhecidas.

Umidade e poeira remanescente da queima da amostra são retiradas por um sistema de filtros contendo lã de vidro e perclorato de magnésio, uma vez que causam perturbações ao sistema de detecção.

O equipamento utilizado para análise de enxofre neste trabalho é o LECO, como mostrado na Figura 8.

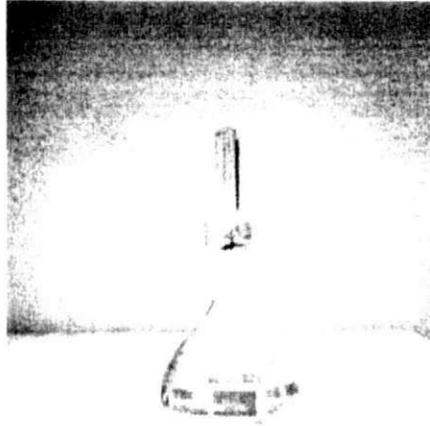


Figura 8 - LECO

#### 6.1.4 Massa específica

Usando um picnômetro, como mostrado na Figura 9, de volume e tara pré-determinados, pode-se determinar o peso de um volume conhecido de óleo BPF e assim calcular a massa específica real do mesmo a uma dada temperatura (40 °C). O volume real do picnômetro é obtido pela calibração do mesmo.

Este procedimento é aplicável às amostras de óleo combustível (BPF). Sua faixa de massa específica varia de 0.800 a 1.040 g/cm<sup>3</sup>. Os resultados são expressos com três casas decimais, e em g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 9 – Pícnômetro**

### **6.1.5 Vanádio**

Vanádio é um metal presente em alguns combustíveis pesados. Não é prático remover ou reduzir esse elemento na refinaria.

Os compostos de vanádio também podem acelerar a formação de depósitos. O vanádio não está presente nos combustíveis destilados.

Vanádio no combustível corrói rapidamente componentes quentes. Em geral aparece primeiro sob a forma de escória fundida.

O vanádio forma compostos altamente corrosivos durante a combustão. Esses compostos formam-se nas superfícies metálicas quentes. Os compostos de vanádio podem derreter sobre superfícies metálicas e remover os revestimentos de óxidos. Podem ainda, em função da corrosão, formar canais de fuga que prejudica a troca de calor. O vanádio

também pode danificar as extremidades dos queimadores utilizados no processo dependendo do material de fabricação dos mesmos.

Para análise, após a queima total da amostra em mufla, o resíduo é solubilizado em bomba de digestão com uma solução de ácido sulfúrico 10 %.

A amostra líquida é nebulizada em câmara para ser analisada via ICP (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer), Figura 10. O spray formado na câmara de nebulização é carregado por uma corrente de argônio e introduzido exatamente no centro do plasma, o qual é formado pela ação de uma fonte de rádio frequência sobre o argônio. Devido à alta temperatura do plasma, o material se dissocia em átomos e íons que são excitados pela energia térmica incidente. Este estado de excitação é instável, a tendência dos elétrons é de voltar ao estado de mais baixa energia. Durante este decaimento é emitida uma radiação correspondente às raias espectrais dos elementos. Estas emissões luminosas incidem numa grade de difração as quais são separadas e dirigidas através de espelhos e fendas específicas para as células fotoelétricas. A energia luminosa de comprimento de onda correspondente a cada metal é transformada em corrente elétrica de intensidade proporcional às concentrações dos metais na amostra. Estes potenciais elétricos são comparados por um micro computador à concentração de uma curva de calibração e as concentrações dos elementos são determinadas e listadas.



Figura 10 – ICP Perkin Elmer

## 6.2 Preparação das Amostras

### 6.2.1 Materiais

O biodiesel utilizado neste trabalho foi o mesmo que está sendo testado na ALUMAR adquirido da empresa Brasilecodiesel, produzido a partir de óleo de mamona.

O óleo BPF utilizado é o mesmo óleo que é utilizado no processo de calcinação e caldeiras da ALUMAR. Este óleo é comprado da Petrobrás e é produzido no pólo petroquímico de Camaçari.

Todos os demais reagentes utilizados nos ensaios físico-químicos e testes de controle de qualidade são de grau analítico de diferentes procedências.

### 6.2.2 Preparação das Misturas BPF/Biodiesel

Foram preparadas 8 misturas de BPF com biodiesel em proporções que variaram de 2,5% a 75%, em massa, de substituição de BPF por biodiesel, conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5: Planejamento das amostras partindo do BPF puro, com substituições de percentagens mássicas por biodiesel até se obter uma amostra de biodiesel puro.**

Experimento	Amostra	BPF (%)	Biodiesel (%)
1	BB0	100	0
2	BB 2,5	97,5	2,5
3	BB5	95	5
4	BB10	90	10
5	BB15	85	15
6	BB20	80	20
7	BB25	75	25
8	BB50	50	50
9	BB75	25	75
10	BB100	0	100

As misturas foram preparadas no laboratório da refinaria da Alumar, à temperatura ambiente. A homogeneização foi feita utilizando-se um agitador mecânico, Figura 11. Cada mistura foi agitada por 2 h. Para garantir a homogeneização, cada mistura foi agitada por 15 minutos imediatamente antes de cada análise.

Novas misturas foram preparadas para se avaliar o efeito da homogeneização nas análises de enxofre. Assim, neste caso, as misturas foram aquecidas a 100 °C por 15 minutos e então homogeneizadas através de agitação. Da mesma forma, as misturas foram homogeneizadas imediatamente antes da análise.

As propriedades destas misturas foram comparadas com as propriedades do BPF puro e do B100.



**Figura 11 – Agitador mecânico para homogeneização das amostras**

Na Figura 12, pode-se ver uma foto das misturas já preparadas prontas para análises.



Figura 12 – Amostras das misturas

### 6.3 Análises Realizadas

As 10 amostras foram analisadas, em duplicata, no laboratório da ALUMAR conforme dados de análises relacionadas na Tabela 6.

Tabela 6: Dados dos equipamentos para cada análise.

Análise	Equipamento	Modelo	Fabricante
Teor de Enxofre	Analizador de Carbono e Enxofre	SC 144 DR	LECO
Viscosidade – BPF	Viscosímetro Saybolt	-	ELCAN
Poder Calorífico	Calorímetro PARR 1261	C613A	PARR
Massa específica – Biodiesel	Densímetro para petróleo e seus derivados		INCONTERM
Massa específica – BPF	Picnômetro		IDEL GLASS
Vanádio	ICP	OTIMA 5300DV	PERKIN ELMER

### 6.3.1 Análise do Teor Enxofre

- ✓ Primeiramente, calibra-se a balança limpando o prato da mesma;
- ✓ Coloca-se uma barquete de combustão vazia sobre a balança, aciona-se a teclatare e aparecerá "PUT 1 GRAM IN CRUC WT = 0.000";
- ✓ Colocar o peso padrão (+/- 1.000 g) dentro da barquete aparecerá "AUTO CALIBRATION 01 WT = 1.000";
- ✓ Após alguns segundos, o sistema fará a auto calibração para 1.000 g e retornará ao modo de operação normal;
- ✓ Remove-se a barquete da balança;
- ✓ Seta-se a data e o horário de análise e edita-se as constantes;
- ✓ Seta-se a temperatura de referência do Sistema;
- ✓ Seta-se a temperatura do forno;
- ✓ Aumenta-se a temperatura de 1800 para 2500 °F, ajustando-se gradativamente de "100 em 100 °C" em intervalos de 5 minutos para evitar aquecimento abrupto, até atingir a temperatura ideal de análise (2500 °F ou 1371 °C );
- ✓ Ao final da análise, ajusta-se o forno à temperatura de repouso (1800 °C), diminuindo-se de "100 em 100 °C " em intervalos de 5 minutos;
- ✓ Seleciona-se o modo de resposta e monta-se o sistema de filtro;
- ✓ Passa-se o perclorato de magnésio em uma peneira de malha entre 10 e 16 mesh de forma a descartar os finos;
- ✓ Para montar o tubo de vidro da esquerda: coloca-se lã de vidro na parte inferior, perclorato de magnésio no meio e lã de vidro na parte superior, acrescentando as peneiras inferior e superior;
- ✓ Para o tubo de vidro da direita: coloca-se lã de vidro na parte inferior, enchendo com perclorato de magnésio e acrescentando a peneira na parte inferior. Figura 13 – Montagem dos tubos de vidro do LECO e Figura 14 – Montagem dos tubos de reagentes do LECO;
- ✓ Seta-se a pressão e o fluxo de oxigênio, regulando a pressão de análise para 30 psi (2.1 Kgf/cm<sup>2</sup>), utilizando o manômetro localizado próximo do equipamento;

- ✓ Ajusta-se o rotâmetro de purga do sistema para um fluxo de 4 L/min, e de atraso de lançamento de oxigênio na amostra para 1 L/min, ambos localizados na parte frontal do equipamento.

### Discriminação dos canais

Canais de calibração	Amostras a serem analisadas	Massa a ser utilizada
01	Carvão e Piche	0.200 g (+/- 0.003)
02	Anodos, pó de carbono e coque	0.200 g (+/- 0.003)
03	Óleos BPF e Diesel	0.150 g (+/- 0.003)

Para selecionar o canal a ser calibrado, coloca-se a barqueta na entrada do forno e empurra-se a barqueta até que a mesma toque na parede de fundo. Ao final da análise, aguardar a impressão do resultado.

### Análise das amostras

- ✓ Colocar a barqueta sobre a balança, aguardar zerar automaticamente;
- ✓ Pesar a massa correspondente à amostra, no lado oval da barquete, e teclar "enter"; Acionar "ANALYZE", aguardar até que a lâmpada "LOAD FURNACE" acenda;
- ✓ Colocar a barqueta na entrada do forno e empurrar até que a mesma toque na parede de fundo;
- ✓ Para as amostras de óleo, colocar uma ponta de espátula de óxido de magnésio (Com-Aid) dentro da barquete, pesar a amostra sobre o Com-Aid e cobrir com a mesma quantidade, cuja função é retardar a queima. Esta amostra deve ser analisada em duplicata.

### EMPACOTAMENTO DA LÃ DE VIDRO

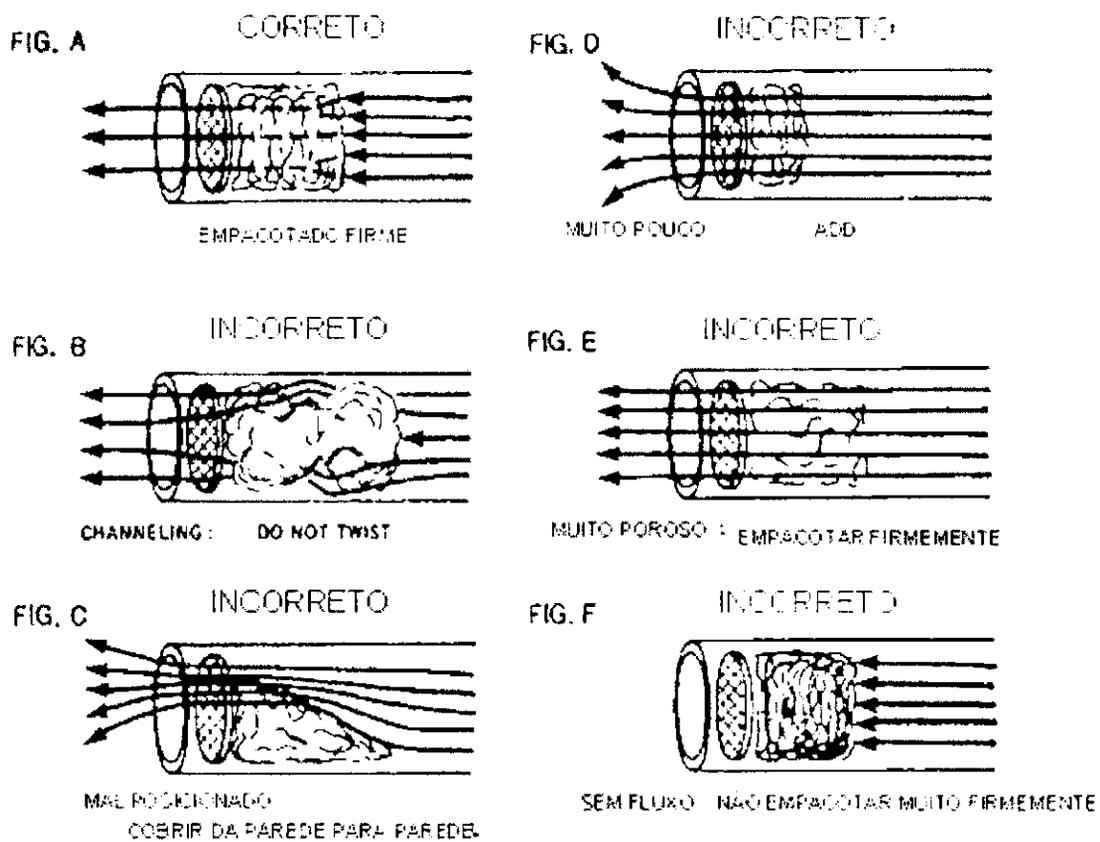
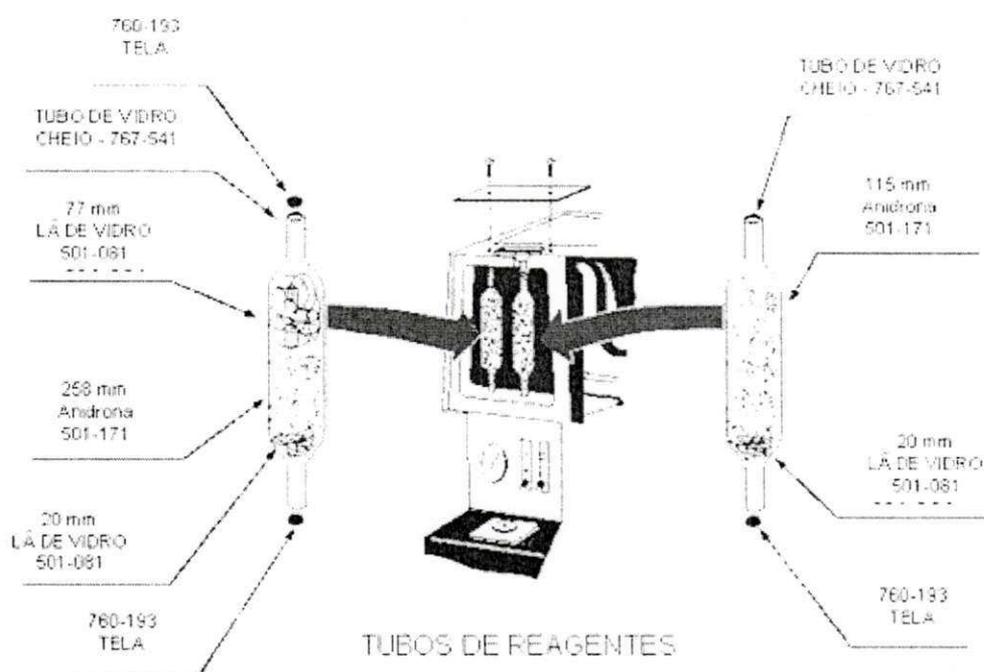


Figura 13: Montagem dos tubos de vidro do LECO



**Figura 14 – Montagem dos tubos de reagentes do LECO**

### 6.3.2 Análise de Viscosidade

- ✓ A amostra é aquecida a 40 °C, e quando atinge o equilíbrio térmico esta tem a sua passagem forçada através de um orifício de abertura padrão. A viscosidade da amostra é medida através do tempo necessário para que 60 mL da mesma escoe completamente através desse orifício;
- ✓ Instala-se o viscosímetro Saybolt em local onde não haja correntes de ar, nem variações bruscas de temperatura ambiental. A localização deve ser tal que elimine a possibilidade de contaminação da amostra por vapores ou poeiras durante o ensaio;
- ✓ Ajusta-se a temperatura desejada girando o botão do controlador para  $40 \pm 0.3$  °C;

- ✓ Quando o banho atingir a temperatura escolhida, estando o aquecimento rápido ligado, o alarme soará e a resistência interminente desligará. Em seguida, desliga-se o aquecimento rápido;
- ✓ Coloca-se a amostra dentro de uma estufa 110 °C por 10 minutos, para ficar mais fácil a homogeneização da mesma;
- ✓ Adapta-se a rolha na câmara (base do tubo), de modo a não permitir escape de ar, caso contrário poderá ocorrer vazamento do óleo, que será evidenciado pela rolha suja;
- ✓ Coloca-se a amostra dentro do orifício furol, até um nível acima do arco de transbordo;
- ✓ Caso a amostra contenha partículas em suspensão, filtrar através de uma tela de 100 mesh, colocando-a diretamente dentro do orifício, até um nível acima do arco de transbordo;
- ✓ Mede-se, com um termômetro, a temperatura do óleo  $40 \pm 0.3$  °C;
- ✓ Agita-se a amostra durante 1 minuto usando o próprio termômetro;
- ✓ Coloca-se o frasco coletor de vidro na posição em que o filete da amostra ao sair do tubo, escorra no centro do mesmo. A marca de graduação deve estar entre 10 e 13 cm de saída do tubo do viscosímetro;
- ✓ Retira-se cuidadosamente a rolha do orifício e simultaneamente dar partida no cronômetro. Acompanha-se o escoamento da amostra até serem coletados 60 mL no frasco. Interrompe-se a cronometragem ao atingir o menisco;
- ✓ Anota-se o tempo em segundos.

### **Cálculo da viscosidade das amostras**

$$\underline{V(S_{sf}) = T(s) \times F}$$

onde:

T = Tempo de escoamento corrigido em segundo

F = Fator de calibração do orifício usado

### Calibração do orifício (universal ou furol)

$$F = \frac{V_c (S_{sf})}{T(s)}$$

onde:

V<sub>c</sub> = Viscosidade do óleo padrão certificado

T = Tempo de escoamento corrigido em segundo

### 6.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico de amostras combustíveis é determinado em calorímetro Parr, pela queima de uma amostra numa atmosfera de oxigênio em bomba calorimétrica sob condições controladas. A queima da amostra libera calor, e esta liberação de calor é medida pelo aumento de temperatura do banho de água que envolve a bomba em intervalos de tempo específicos. A elevação da temperatura é usada para calcular o poder calorífico.

#### Análise da amostra

- ✓ Liga-se a bomba de recirculação de água;
- ✓ Espera-se +/- 3 minutos até que a temperatura do banho da jaqueta esteja próxima da temperatura de "STANDBY" (27°C);
- ✓ Liga-se o refrigerador PARR. Esperar que o equipamento acenda o led de STANDBY (aproximadamente 20 minutos).

#### Montagem da bomba calorimétrica

- ✓ Pesa-se de 0,60 a 0,70 g da amostra, dentro do cadinho seco;

- ✓ Posiciona-se a tampa da bomba no suporte adequado, mede-se com uma régua 10 cm de fio de níquel/cromo, corta-se e passa-se suas extremidades nos furos dos dois eletrodos. Prende-se o fio com os fixadores;
- ✓ Coloca-se a cápsula com a amostra no suporte da tampa e posiciona-se o fio de modo que este toque a superfície da mesma;
- ✓ Pesa-se 2000 g +/- 0.5 g de água destilada no balde a uma temperatura de 2 a 4 °C (aproximadamente 22 °C) abaixo da temperatura da jaqueta (27°C);
- ✓ Coloca-se a bomba no suporte próximo ao calorímetro;
- ✓ Pipeta-se 10 mL da água do balde e transferir para dentro da bomba;
- ✓ Posiciona-se a tampa com a amostra no corpo da bomba tendo o cuidado para não derramar a amostra;
- ✓ Verifica-se o “o-ring” selante observando se o mesmo não está mascado ou arranhado;
- ✓ Retira-se o excesso de água com um papel absorvente;
- ✓ Fecha-se a bomba com a tampa rosqueável.

### **Enchimento da bomba calorimétrica**

- ✓ Abre-se o cilindro de oxigênio no pátio de gases;
- ✓ Regula-se a pressão de saída do cilindro em 40 kgf/cm<sup>2</sup>;
- ✓ Verifica-se se há vazamento de gás;
- ✓ Regula-se a pressão interna de enchimento da bomba em 30 kgf/cm<sup>2</sup>, abrindo a válvula e verificando no manômetro localizado na sala analítica;
- ✓ Conecta-se a válvula de enchimento na entrada de gases na bomba;
- ✓ Aciona-se a tecla "O2 FILL" no painel do calorímetro, o visor do calorímetro mostrará a mensagem O2 FILL, durante o enchimento;
- ✓ Deixa-se a válvula de alívio de pressão aberta por 10 segundos;
- ✓ Fecha-se a válvula de alívio;
- ✓ Desconecta-se o terminal de enchimento.

### Leitura da amostra

- ✓ Seleciona-se o canal / unidade que será utilizada para o resultado pelo código de \*520;

CANAL	AMOSTRA	UNIDADE
01	BPF	Gj/t
02	Diesel	BTU/lb

- ✓ Coloca-se o balde, contendo 2000.0 +/- 0.5 g de água na jaqueta do calorímetro, ajusta-se de modo que haja coincidência entre os furos da parte inferior do balde e os três pontos de fixação do calorímetro;
- ✓ Fixa-se o grampo de manuseio da bomba nos furos situados ao lado desta;
- ✓ Coloca-se a bomba dentro do balde tendo o cuidado para não projetar respingos de água para fora do mesmo;
- ✓ Fixam-se os fios de ignição nos eletrodos da bomba; Fecha-se cuidadosamente a tampa do calorímetro, evitando-se operações rápidas;
- ✓ Observa-se se a temperatura do balde mantém um diferencial de 2 a 4 °C abaixo da temperatura de STANDBY;
- ✓ Pressiona-se a tecla START para iniciar o teste. O calorímetro acenderá uma série de leds indicando os dados requisitados para início do teste, os quais são:
- ✓ SAMPLE WT = Peso da amostra - Entrar com peso real da amostra a ser analisada, teclar "ENTER".
- ✓ Após a entrada dos dados o calorímetro assumirá a condução do teste. Durante este período, o instrumento estabilizará o equilíbrio inicial, queimará a amostra e fornecerá o resultado do poder calorífico;
- ✓ A conclusão do teste ocorrerá quando o calorímetro mostrar no visor o valor preliminar do calor de combustão ou energia equivalente;
- ✓ Pressionando a tecla "DONE", o resultado será arquivado na memória do equipamento e será emitido pela impressora um relatório preliminar;

- ✓ Pressionando-se a tecla “SKIP” o calorímetro já solicitará a entrada dos dados para as correções calorimétricas (ácido, fuse, sulfur) e, após a informação, imprimirá o relatório final;
- ✓ Abre-se a tampa do calorímetro e remove-se o conjunto bomba/balde;
- ✓ Retira-se a bomba de dentro do balde e a coloca no suporte, despressurizando-a lentamente abrindo a válvula de alívio;
- ✓ Abre-se a bomba tendo o cuidado de não deixar o cadinho sair da posição de queima;
- ✓ Lavam-se os eletrodos e as partes internas da tampa com água destilada, recolhendo-se as águas de lavagem dentro da bomba;
- ✓ Lavam-se as paredes internas da bomba, transferindo-se toda a água de lavagem para um béquer de vidro;
- ✓ Adiciona-se 15 gotas do indicador metil-orange modificado e titulam-se as águas de lavagens com solução de carbonato de sódio 0.0709 N até mudança de azul para verde;
- ✓ Anotar o volume gasto;
- ✓ Anotar a quantidade de fio queimado (subtraindo dos 10 cm usado, a quantidade restante);
- ✓ Inserem-se os dados necessários para que o equipamento calcule o poder calorífico de cada amostra.

### Cálculo do Poder Calorífico

$$Hc = \frac{WT - e1 - e2 - e3}{m}$$

Onde:

Hc = calor de combustão bruto;

W = variação da temperatura obtida;

T = energia equivalente do calorímetro;

e1 = calor produzido pela queima do nitrogênio.

e2 = calor produzido pela queima do enxofre para trióxido de enxofre e formação de ácido sulfúrico;

E3 = calor produzido pela fusão do fio.

m = massa da amostra.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 60 gasosos em processos industriais

#### 6.3.4 Massa específica

- ✓ Coloca-se a amostra do óleo BPF dentro de uma estufa com temperatura a 60 °C por 1 hora, para facilitar o manuseio e homogeneização da amostra;
- ✓ Pesa-se o picnômetro previamente limpo e seco. Anotar o peso como "P1";
- ✓ Enche-se o picnômetro com a amostra de óleo B.P.F., tampe-o e limpar toda a sua parte externa;
- ✓ Coloca-se o picnômetro num banho de água a temperatura constante de  $\pm 40$  °C;
- ✓ Com um lenço de papel, remove-se o excesso de óleo que sair pelo orifício da tampa;
- ✓ Aguarda-se estabilizar a temperatura do picnômetro (quando não mais sair óleo pela extremidade da tampa);
- ✓ Retira-se o picnômetro do banho e aguarda-se o tempo suficiente para que o nível do óleo abaixe no orifício da tampa à temperatura ambiente;
- ✓ Enxuga-se bem o picnômetro externamente com um lenço de papel, procede-se a pesagem e anota-se o peso como "P2";
- ✓ Calcula-se a massa específica do óleo conforme fórmula:

$$Densidade = \frac{P_2 - P_1}{V_p}$$

Onde:

P1 = Peso do picnômetro vazio(g);

P2 = Peso do picnômetro com o óleo BPF(g);

V<sub>p</sub> = Volume do picnômetro (cm<sup>3</sup>).

#### 6.3.5 Vanádio

##### Queima do óleo BPF para análise de metais

- ✓ Pesa-se 2.0000 g  $\pm$  0.0005 g de óleo BPF num cadinho de platina;

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 61 gasosos em processos industriais

- ✓ Coloca-se o cadinho na mufla com circulação de ar a 200 °C, por aproximadamente 24 h;
- ✓ Aumentar gradativamente a temperatura da mufla (aproximadamente 50 °C em intervalos de  $\pm 1$  hora), até a temperatura constante de 400 °C, e mantê-lo por aproximadamente mais 24 h;
- ✓ Transferir o cadinho para uma mufla a 750 °C por aproximadamente 24 h;
  
- ✓ Retirar o cadinho da mufla, resfriar em dessecador e colocar para digerir.

### **Digestão da amostra**

- ✓ Transferência da amostra para o “liner”;
- ✓ Transfere-se quantitativamente o resíduo para o “liner” de teflon da seguinte maneira:
- ✓ Pipeta-se 20 mL da solução de digestão (  $H_2SO_4$  10% );
- ✓ Se segura o cadinho com uma das mãos e com a outra a pipeta dispensa-se uma pequena alíquota em volta da parede do cadinho, agitando-o em círculos vagorosamente e despejar no “liner”;
- ✓ Repete-se este procedimento até que toda a solução tenha sido usada e a amostra totalmente transferida;
- ✓ Ao término da transferência, mantêm-se o cadinho inclinado sobre o “liner” por  $\pm 1$  minuto a fim de escoar a solução remanescente no mesmo.

### **Montagem da bomba Parr**

- ✓ Coloca-se o fundo da bomba com a cavidade voltada para baixo;
- ✓ Encaixa-se a bomba no suporte adequado localizado na sala de análise;
- ✓ Coloca-se o “liner” de teflon devidamente tampado, o disco de corrosão (286 AC), o disco de ruptura (287 AC), o suporte da mola (282 AC), a mola (241 AC) e a trava superior (283 AC);

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 62 gasosos em processos industriais

- ✓ Rosquea-se manualmente a tampa e aplicar mais 1/8 de volta usando a chave adequada.

#### **Aquecimento / resfriamento da bomba**

- ✓ Coloca-se a bomba na estufa de barra rotativa à temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ Liga-se a agitação e manter por aproximadamente 3 h até completa dissolução;
  
- ✓ Desliga-se a agitação da estufa;
- ✓ Retira-se a bomba e resfriar à temperatura ambiente sobre um refratário;
- ✓ Procede-se o inverso da montagem para retirada do “liner”.

#### **Análise de metais**

As amostras são analisadas no ICP após leitura e aprovação dos padrões da curva de calibração e expressas como  $\text{V}_2\text{O}_5$  - %

## 7. RESULTADOS E DUSCUSSÃO

Os resultados são apresentados primeiramente em tabela e logo a seguir em gráficos por propriedade avaliada. Para cada propriedade é realizada uma análise do comportamento da mesma.

A Tabela 7 apresenta a média dos resultados obtidos para as análises de enxofre, poder calorífico, massa específica e viscosidade, para as misturas, partindo do BPF puro e a seqüente substituição percentual do BPF por biodiesel de mamona.

Para enxofre têm-se duas colunas. A primeira para as amostras preparadas sem aquecimento e a segunda coluna, identificada como Enxofre\*, que são os resultados das amostras preparadas com aquecimento de 100 °C por 15 minutos.

Em função da restrição no número de análise para vanádio, não temos os resultados para 2 amostras, BB20 e BB100.

**Tabela 7:** Resultado médio das análises de enxofre, poder calorífico, massa específica e viscosidade.

Amostra	Enxofre %	Enxofre* %	Poder Calorífico MJ/kg	Massa específica g/cm <sup>3</sup>	Viscosidade SSF	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
BB0	2,516	1,209	42,071	0,9831	786,7	0.0063
BB2,5	2,255	1,202	42,123	0,9727	597,1	0.0059
BB5	1,845	1,175	42,026	0,9738	461,8	0.0059
BB10	1,634	1,152	41,894	0,9669	251,9	0.0057
BB15	1,505	1,085	41,811	0,9574	154,6	0.0054
BB20	1,428	1,043	41,742	0,9557	81,7	-
BB25	1,279	0,957	41,617	0,9538	71,6	0.0048
BB50	1,194	0,697	40,863	0,9237	25,6	0.0032
BB75	0,631	0,448	40,290	0,8929	8,1	0.0017
BB100	0,004	0,027	39,659	0,879	2,4	-

\* Enxofre para misturas aquecidas – Novas misturas.

O biodiesel utilizado nas misturas foi produzido a partir do óleo de mamona. A mamona é a única fonte de óleo comercializada que contém em sua composição ácidos graxos hidroxilados. Cabe, também, destacar o fato do ácido graxo chamado ácido ricinoleico (C18:1, OH) é predominante em sua composição com teor variando de 88% a

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 64 gasosos em processos industriais

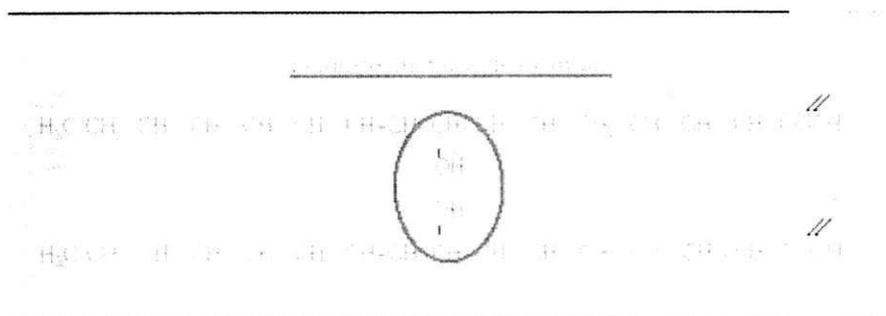
90% na composição do óleo (Goodrum & Geller, 2005), conforme perfil de ácidos graxos no biodiesel de mamona a seguir.

Perfil de ácidos graxos no biodiesel de mamona.

Triglicerídeo	Nome	Teor (%)
C14:0	Mirístico	*
C14:1	Miristoleico	*
C16:0	Palmítico	0,86
C16:1	Palmitoleico	*
C16:2	Hexadecanóico	*
C18:0	Estearico	1,01
C18:0, 2OH	Densipólico	0,70
C18:1	Oléico	2,63
C18:1, OH	Ricinoleico	89,54
C18:2	Linoleico	4,10
C18:3	Linolenico	0,36
C18:4	Octadecatetraenóico	0,29
C20:0	Araquídico	0,16
C20:1	Eicosenóico	0,35
C20:1, OH	Lesquerólico	*
C20:2, OH	Auricólico	*
C22:0	Behenico	*
C22:1	Eurucico	*

\* Componente não detectado no metil éster.

O ácido ricinoleico é um ácido graxo complexo que possui também uma dupla ligação, conforme mostra a Figura 15.



**Figura 15: Ester ricinoleico ou hidróxi-oleico.**

### 7.1. Influência do Percentual de Biodiesel nas Propriedades do Combustível

Na Figura 16 tem-se o comportamento do teor de enxofre em função das misturas BPF/Biodiesel preparadas sem aquecimento e na Figura 17 tem o comportamento do teor de enxofre em função das misturas BPF/Biodiesel preparadas com aquecimento. A determinação do teor de enxofre requer uma atenção especial, pois o enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos com  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. O teste de teor de enxofre é um indicativo da concentração deste elemento no óleo, que na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente.

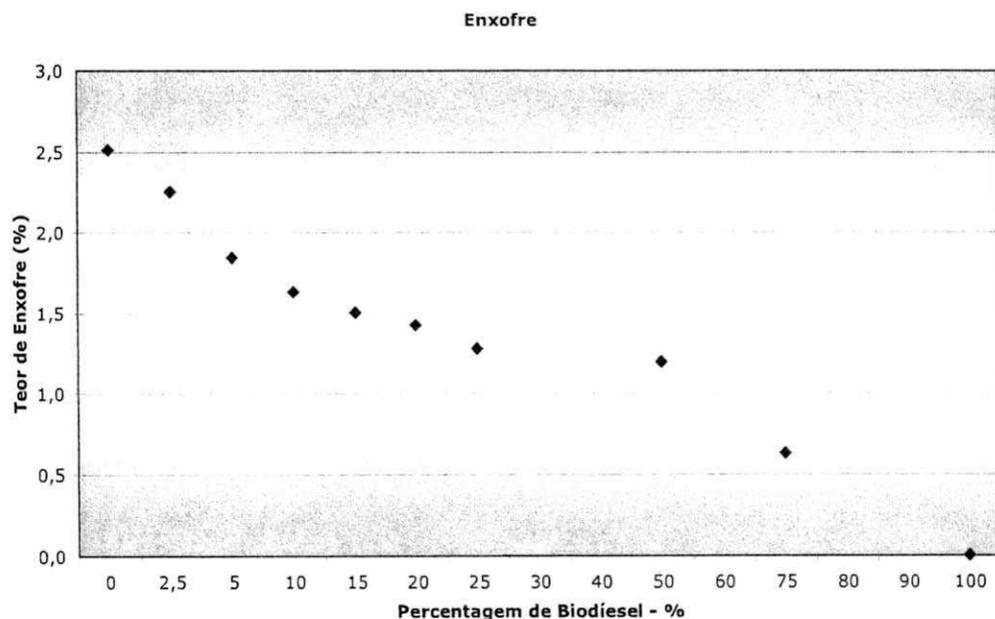
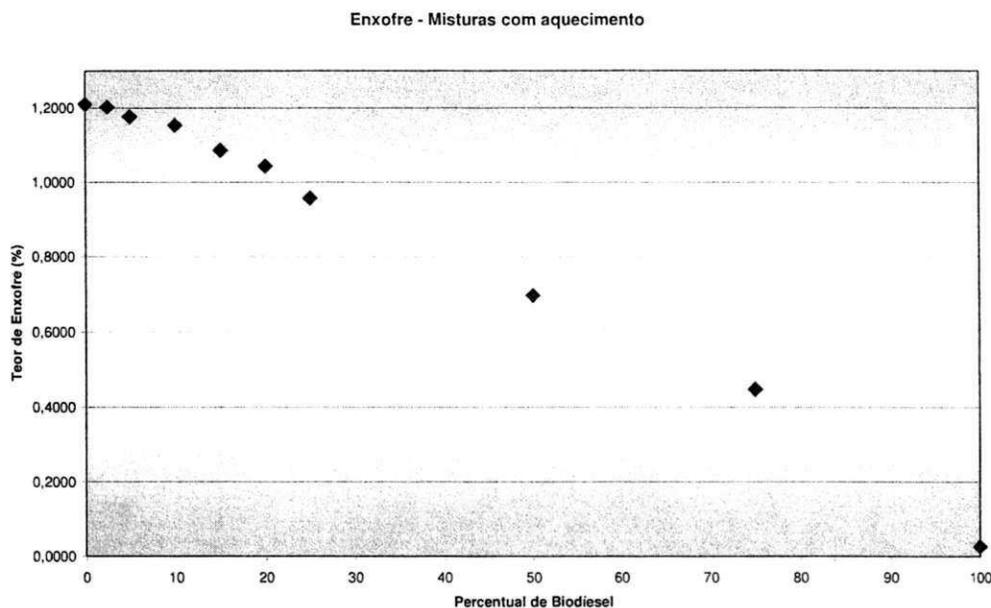


Figura 16: Gráfico do Teor de Enxofre nas Misturas



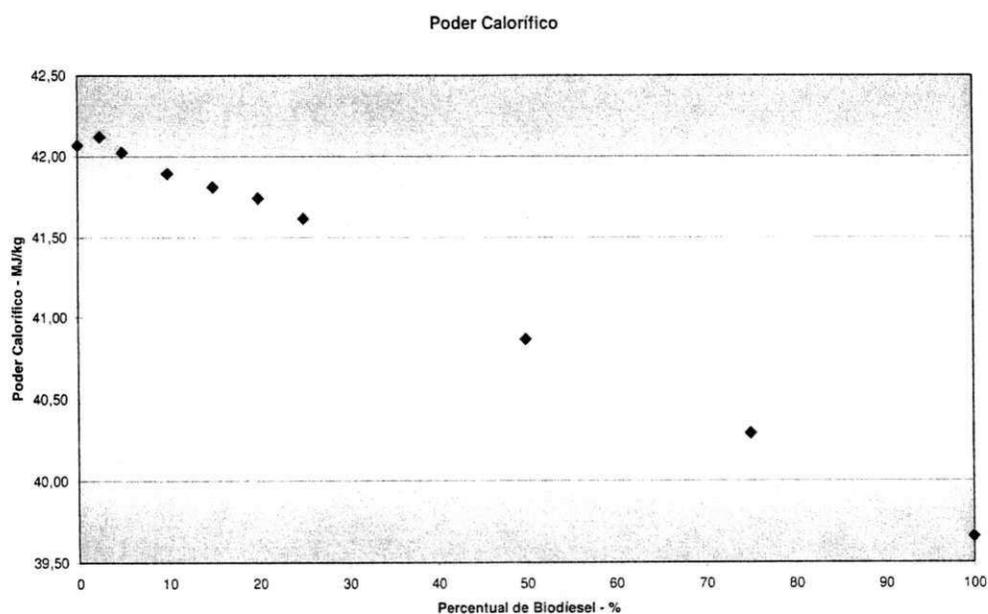
**Figura 17: Gráfico do Teor de Enxofre nas Misturas com Aquecimento**

Observa-se que a substituição do BPF pelo biodiesel resulta numa positiva diminuição do teor de enxofre. Tomando como referência o BPF puro, que possui 2,5 % de enxofre, nota-se que o teor de enxofre se reduz, porém, para as misturas preparadas sem aquecimento, nota-se também que os resultados são diferentes do que se espera teoricamente. Provavelmente, em função da homogeneização não se dar completamente para as misturas com menores proporções de biodiesel e este fato impactar diretamente nos teores de enxofre encontrados devido ao tipo de queima que ocorre no equipamento onde se faz a análise, LECO. Porém, nota-se que a partir de 50% de biodiesel na mistura, os resultados esperados já são encontrados.

Para se garantir que os resultados de enxofre podem ter sido impactados pelo processo de homogeneização adotado, optou-se por preparar novas misturas utilizando uma nova forma de homogeneização das mesmas. Neste caso, as misturas foram aquecidas a 100 °C por 15 minutos e então agitadas. Os resultados obtidos conforme apresentados na Tabela 7, comprovam o decréscimo nos teores de enxofre\* à medida que se aumenta a substituição do BPF por biodiesel conforme esperado. Neste caso, partiu-se de um BPF com 1,2 % de enxofre.

Assim, observou-se um decréscimo de 2,8 % para a mistura contendo 5 % de biodiesel, 10,2% para a mistura com 15% , 42, 3% de decréscimo para a mistura com 50% de biodiesel e 62,9% para a mistura com 75% de biodiesel. As emissões de enxofre são virtualmente eliminadas com o biodiesel puro, ou seja, as emissões dos principais agentes causadores das chuvas ácidas como os óxidos e sulfatos de enxofre são praticamente eliminados quando comparados com o BPF.

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. Quando se analisa o comprometimento do poder calorífico devido a adição do biodiesel, Figura 18, tomando como referência máxima o poder calorífico do BPF puro, que é de 42,07 MJ/kg e como referência mínima o poder calorífico do biodiesel puro, 39,66 MJ/kg. Esta importante propriedade do combustível é um dos parâmetros que determinam sua adequação como substituto ao óleo combustível. Os derivados de petróleo são constituídos, sobretudo de hidrogênio e carbono, tendo o hidrogênio o poder calorífico de 28700 Kcal/kg enquanto que o carbono é de 8140 Kcal/kg, por isso, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível maior será o seu poder calorífico. O oxigênio é geralmente presente no biodiesel, sendo que sua presença diminui o poder calorífico do combustível, bem como as exigências teóricas de ar de combustão.



**Figura 18: Poder Calorífico das Misturas.**

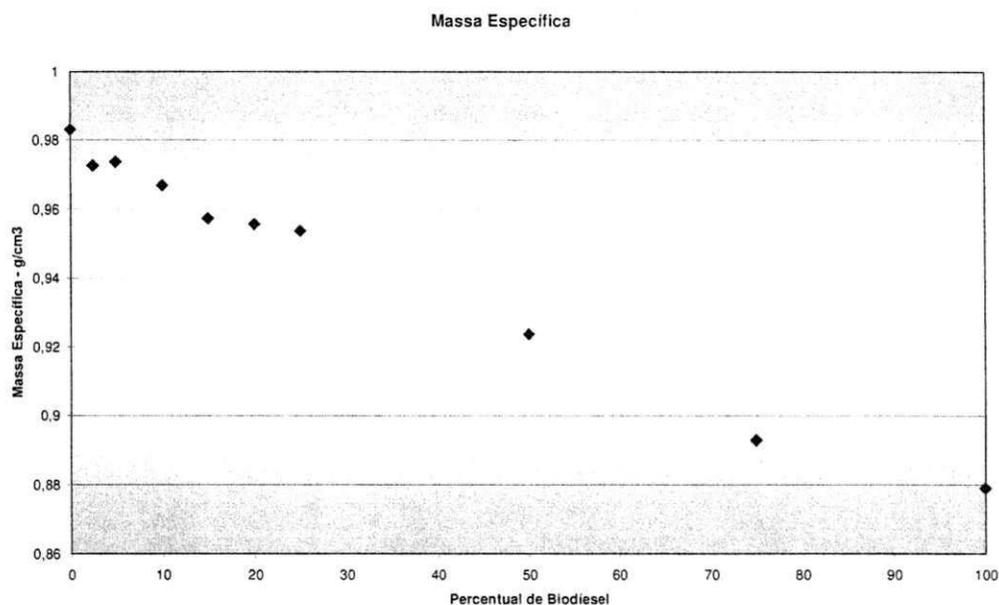
Observa-se uma redução de pouco mais de 5 % no poder calorífico, causado pela mistura do biodiesel ao BPF. Essa redução só começa a ser significativamente observada quando se substitui 50% do BPF por biodiesel. Isso vem corroborar positivamente com a substituição de parte do BPF pelo biodiesel, mostrando que o comprometimento do poder calorífico pode ser desconsiderado por não ter um impacto tão significativo no volume final de combustível a ser utilizado em termos de processo.

Assim, a substituição de parte do BPF por biodiesel, numa mistura combustível para uso numa indústria de processamento de alumínio não compromete significativamente o poder calorífico dessa mistura combustível.

O biodiesel possui o melhor balanço energético entre todos os combustíveis líquidos. Alguns combustíveis alternativos recebem severas críticas por consumir tanta energia para ser produzido quanto o próprio combustível contém. Este não é o caso do biodiesel. Cada unidade de energia necessária a sua produção resulta em cerca de 3,24 unidades de energia contida no combustível (Karl Lang , 2001).

Outra consideração importante é que óleo combustível não é considerado biologicamente ativo por ser constituído basicamente por alcanos, que não possuem oxigênio. O biodiesel misturado ao BPF pode acelerar sua biodegradabilidade como ocorre, por exemplo, com a mistura de 20 % de biodiesel com 80% de diesel que sofre degradação duas vezes mais rápido que o diesel puro (KEMP, 2003).

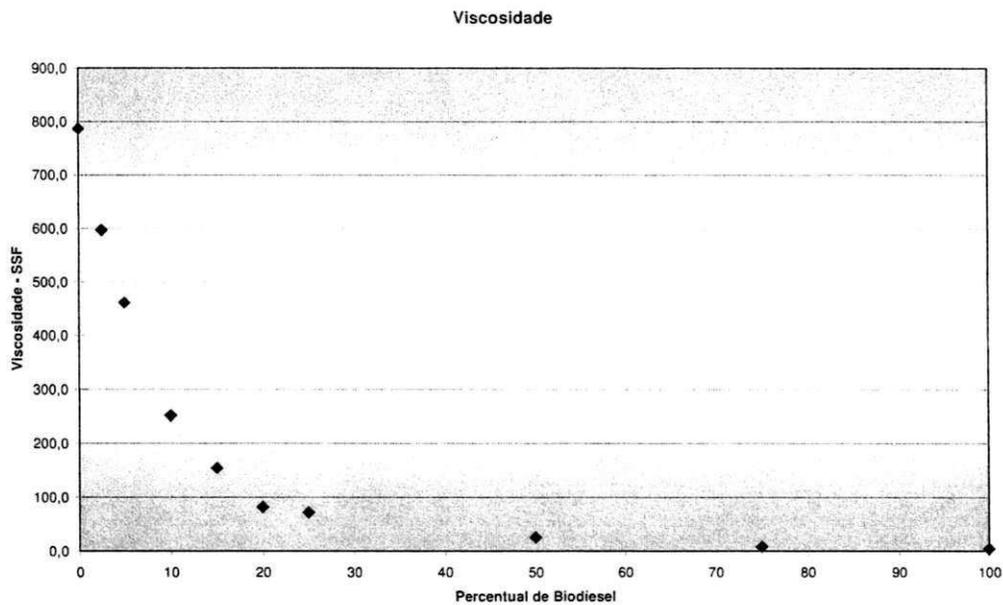
Outro parâmetro a ser observado na substituição percentual do BPF pelo biodiesel, é a redução da massa específica da mistura, quando comparada à massa específica do BPF, Figura 19. O biodiesel puro possui cerca de 5,7 % menos energia por unidade de massa e sua massa específica é 10,6 % menor que o BPF o que resulta em uma redução de 15,7 % na energia por unidade de volume de combustível. Observa-se que até cerca de 25 % de substituição de BPF por biodiesel causa uma redução de aproximadamente 3% na massa específica da mistura, o que poderá resultar em maiores custos com transporte.



**Figura 19: Massa específica das Misturas**

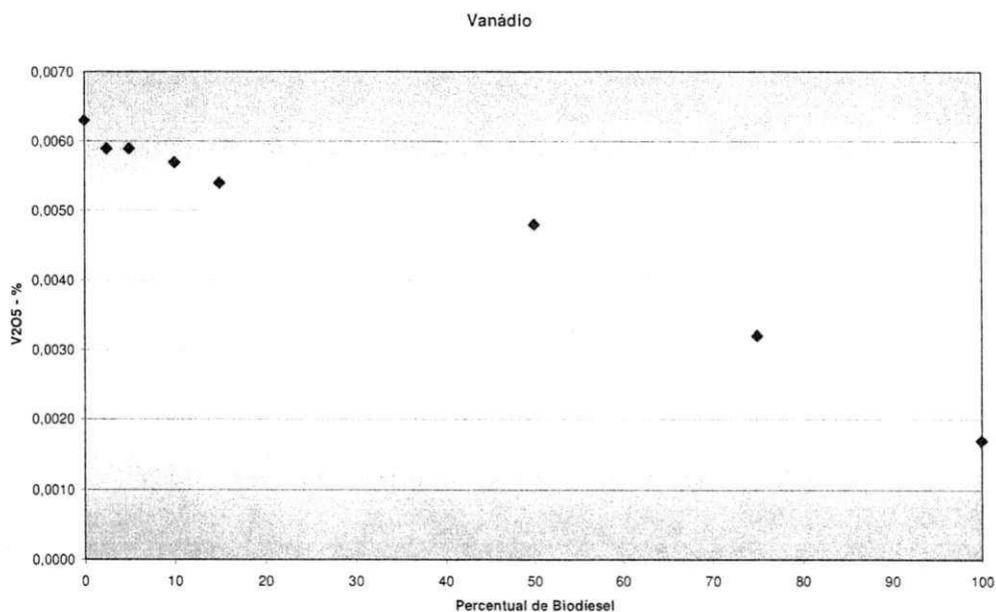
Outro fator de alta importância para o processo dentro da indústria é a viscosidade do combustível. Quando o combustível se apresenta muito viscoso, como o BPF, exigirá uma etapa de aquecimento para a redução desta viscosidade, o que resultará num gasto adicional de energia, além de bombas especiais para o seu transporte e uso.

A adição de biodiesel ao BPF provoca uma redução razoável na viscosidade da mistura resultante, Figura 20. Se for tomada como referência a viscosidade do BPF, observa-se uma redução percentual muito alta causada pela adição do biodiesel. Uma adição de apenas 5 % de biodiesel ao BPF causa uma redução percentual de mais de 40 % na viscosidade da mistura, comparada com a viscosidade do BPF e uma adição de 20 % de biodiesel ao BPF causa uma redução percentual de mais de 80 % na viscosidade da mistura, comparada com a viscosidade do BPF. Essa redução vem favorecer uma economia significativa com a redução, ou total eliminação, da etapa de aquecimento usada para reduzir a viscosidade do BPF, além de contribuir com a exigência de bombas e materiais especiais para o transporte do combustível.



**Figura 20: Viscosidade das Misturas**

E, finalmente, outra vantagem a ser observada na substituição percentual do BPF pelo biodiesel (Figura 21), dentro dos parâmetros estudados, é a redução no teor de vanádio ( $V_2O_5$ ), quando comparado ao teor encontrado no BPF. Observa-se que mesmo tratando de teores muito baixos, onde a precisão da metodologia utilizada pode impactar nos resultados, verifica-se que o comportamento é de queda e a redução é significativa. Sendo assim, cerca de 10% de substituição de BPF por biodiesel causa uma redução de aproximadamente 9,5 % e em cerca de 50 % de substituição temos uma redução de 24 % no teor de vanádio na da mistura.



**Figura 21: Teor de Vanádio nas Misturas**

Na Tabela 8 e Figura 22, pode-se observar o comportamento de todas as variáveis estudadas considerando o percentual de redução de cada uma, respectivamente, conforme foi discutido anteriormente.

**Tabela 8: Percentual de Redução de cada parâmetro analisado considerando a Tabela 7.**

Amostra	Enxofre %	Enxofre* %	Poder Calorífico %	Massa específica %	Viscosidade %	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
<b>BB0</b>	0	0	0	0	0	0
<b>BB2,5</b>	-10,4	-0,6	0	-1,1	-24,1	-6,3
<b>BB5</b>	-26,7	-2,8	-0,1	-0,9	-41,3	-6,3
<b>BB10</b>	-35	-4,7	-0,4	-1,6	-68,0	-9,5
<b>BB15</b>	-40,2	-10,2	-0,6	-2,6	-80,4	-14,3
<b>BB20</b>	-43,2	-13,7	-0,8	-2,8	-89,6	-
<b>BB25</b>	-49,1	-20,8	-1,1	-3	-90,9	-
<b>BB50</b>	-52,6	-42,3	-2,9	-6	-96,7	-23,8
<b>BB75</b>	-74,9	-62,9	-4,2	-9,2	-99,0	-49,2
<b>BB100</b>	-99,8	-97,8	-5,7	-10,6	-99,4	-73,0

\* Misturas homogeneizadas com aquecimento.

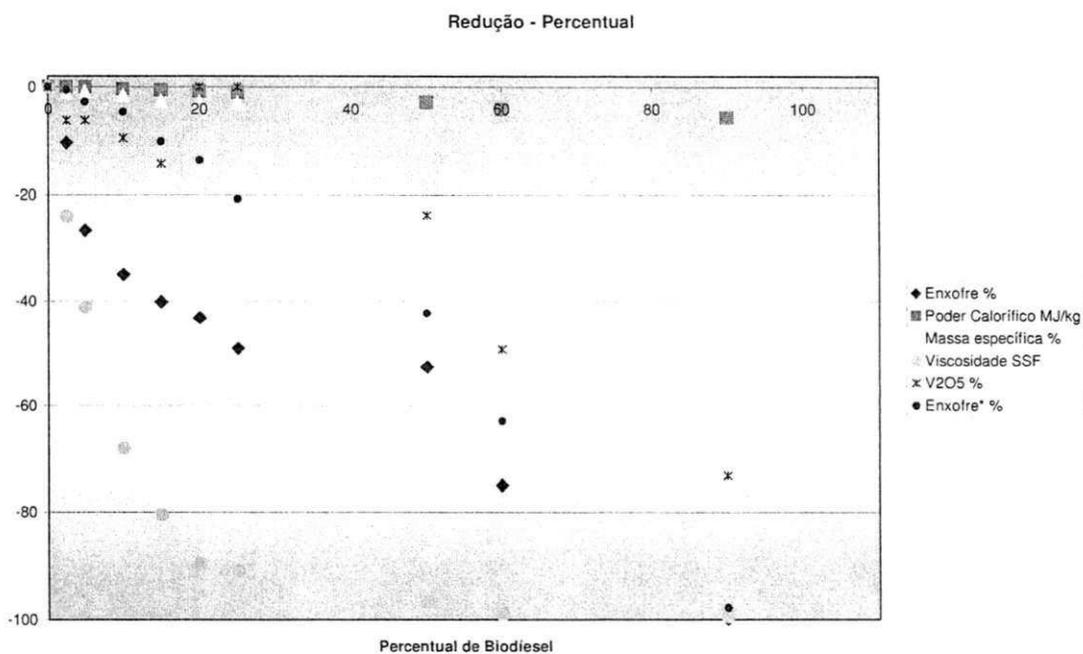


Figura 22: Redução Percentual

## 7.2. Influência Sobre o Balanço de Energia

O resumo da influência do biodiesel sobre o balanço de energia está resumido na Tabela 9.

As equações para os resultados relacionados a produção total (tph = tonelada por hora) e energia utilizada são de propriedade da empresa e não são apresentados neste trabalho.

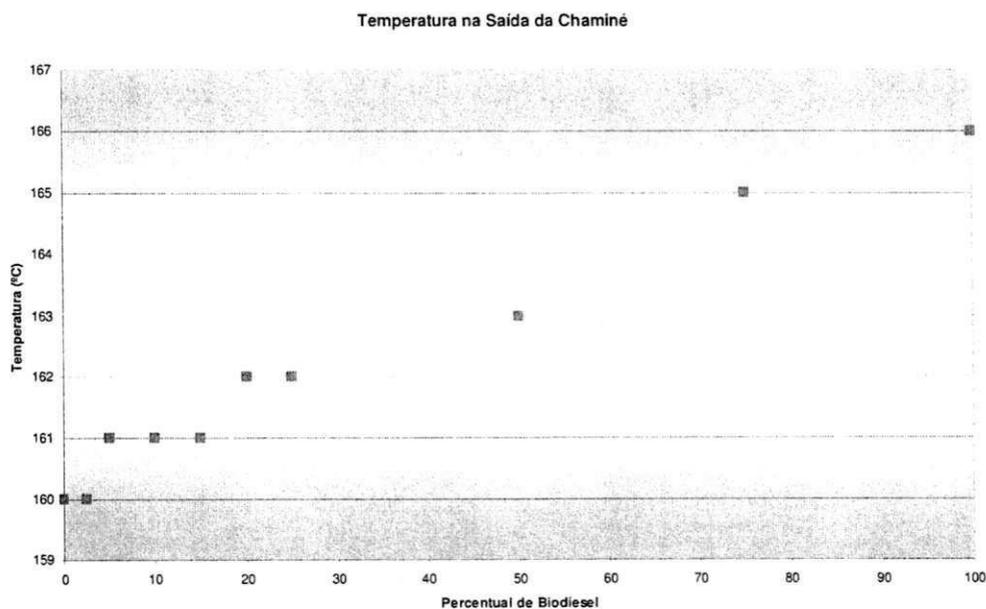
Tabela 9: Balanço Energético.

Amostra	Ponto de Orvalho	Saída Chaminé °C	Produção Total tph	Energia usada GJ/t Produto
<b>BB0</b>	156	160	97316	3.133
<b>BB 2,5</b>	154	160	97116	3.131
<b>BB5</b>	150	161	96615	3.118

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes gasosos em processos industriais 73

<b>BB10</b>	148	161	96115	3.107
<b>BB15</b>	146	161	95864	3.099
<b>BB20</b>	145	162	95614	3.094
<b>BB25</b>	142	162	95314	3.082
<b>BB50</b>	142	163	93611	3.037
<b>BB75</b>	132	165	91609	2.991
<b>BB100</b>	84	166	90107	2.937

Considerando o balanço de energia estudado, verifica-se que a temperatura na saída da chaminé aumenta a medida que o teor de biodiesel é maior na mistura, conforme mostra a Figura 23. Porém, até 15% de biodiesel na mistura, o aumento na temperatura é de apenas 1 °C. Para uma substituição na faixa de 20% a 25% o aumento é de 2 °C na temperatura, em 50% de substituição, o aumento é de 3 °C e, finalmente, em 100% de substituição, o aumento é de 6 °C. Este aumento de temperatura na saída da chaminé indica uma menor eficiência de troca térmica do sistema.

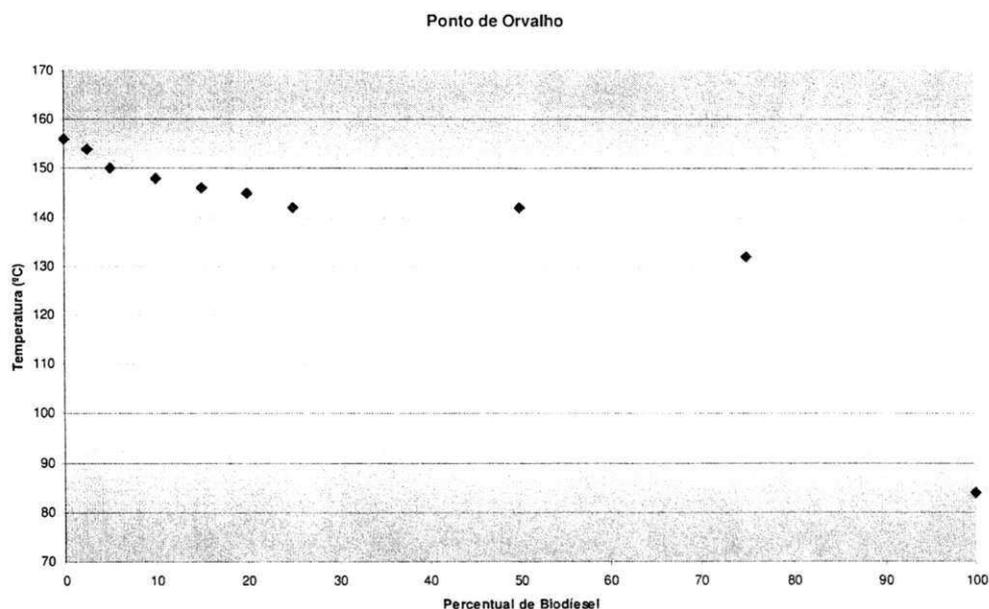


**Figura 23: Temperatura na Saída da Chaminé**

Em relação ao ponto de orvalho, como mostra a Figura 24, tem-se outra vantagem, o ponto de orvalho é 156 °C para o BPF puro. Utilizando uma mistura de 5 % já se observa um decréscimo de 6 °C, para uma mistura de 20 % o ponto de orvalho já cai para 145 °C e, finalmente, para o biodiesel puro o ponto de orvalho é de 84 °C. Isto significa que com o

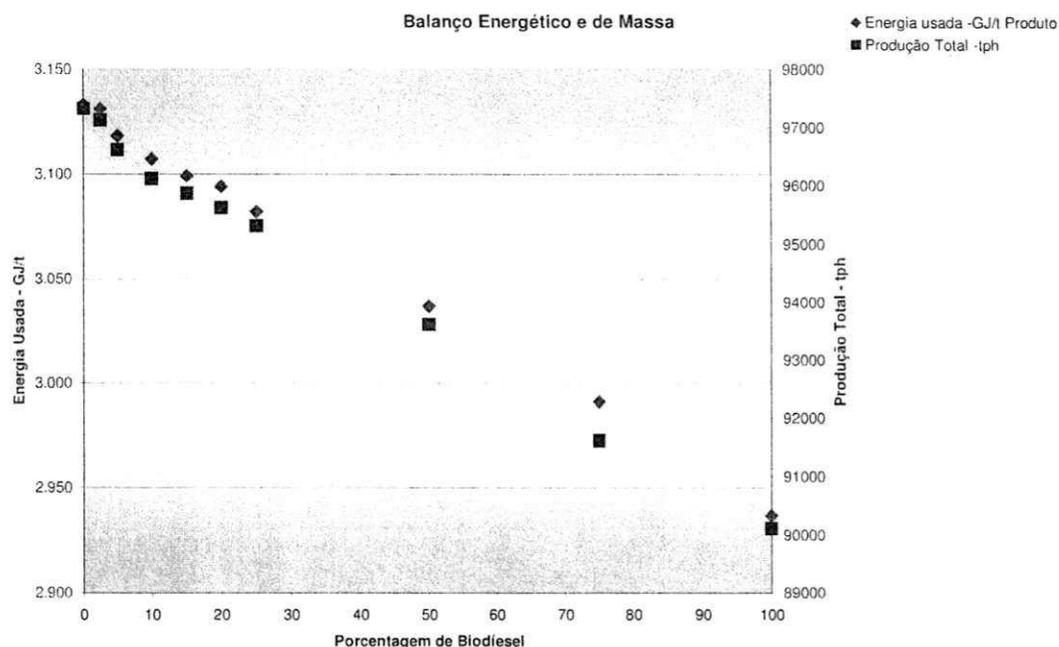
Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 74 gasosos em processos industriais  
BPF puro, há possibilidade de formação de névoa e/ou fumaça branca em função do ponto de orvalho, 156 °C, ser muito próximo da temperatura de saída da chaminé, 160 °C.

A medida que o BPF é substituído por biodiesel esta formação se torna cada vez mais improvável.



**Figura 24: Ponto de Orvalho**

Na Figura 25, pode-se observar a energia utilizada para produção no período de 1h (tph). O que se pode verificar é que conforme se aumenta a quantidade de biodiesel na mistura, a energia disponível (em GJ) diminui e, conseqüentemente, tem-se uma redução na produção. A redução de energia de, aproximadamente, 6 % gera uma redução na produção anual de, aproximadamente, 7%.



**Figura 25: Balanco Energético.**

### 7.3. Outros Aspectos Importantes

Em relação a emissão de  $\text{NO}_x$ , o comportamento não foi avaliado, porém, como o padrão de combustão no calcinador é muito menos severo que em um motor do ciclo diesel, não se espera um aumento nestas emissões. De qualquer forma, aqui, tem-se uma grande oportunidade em desenvolvimento de filtros e bicos queimadores que ajudariam na redução deste parâmetro caso algum aumento nestas emissões sejam observados.

A temperatura de transporte hoje é de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sendo que a temperatura no segundo aquecedor vai de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , porém, em geral esta temperatura se mantém em  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Com a adição de biodiesel no BPF, as etapas de aquecimento não se fazem necessárias dependendo da mistura a ser utilizada. Hoje, utiliza-se vapor de baixa pressão para aquecer o BPF. Teremos aqui uma economia em termos de vapor que não é extremamente significativa em termos de vapor, porém se considerarmos, linhas de vapor, operação e exposição o ganho é grande.

Em relação ao tipo de bomba utilizada para o BPF, também não seria mais necessário bombas específica para BPF a partir de 15% de biodiesel adicionado ao BPF.

A bomba para BPF tem especificação para viscosidade mínima de 470cst (~218 SSF). São 3 bombas no total. O custo destas bombas é aproximadamente o dobro das bombas convencionais para bombeamento de combustível do tipo diesel.

Outro ganho com a utilização com as misturas de biodiesel/BPF é no aspecto ambiental. O biodiesel é biodegradável e favorece a biodegradação de óleos mais tóxicos de origem mineral. (MITTELBAACH, 1996).

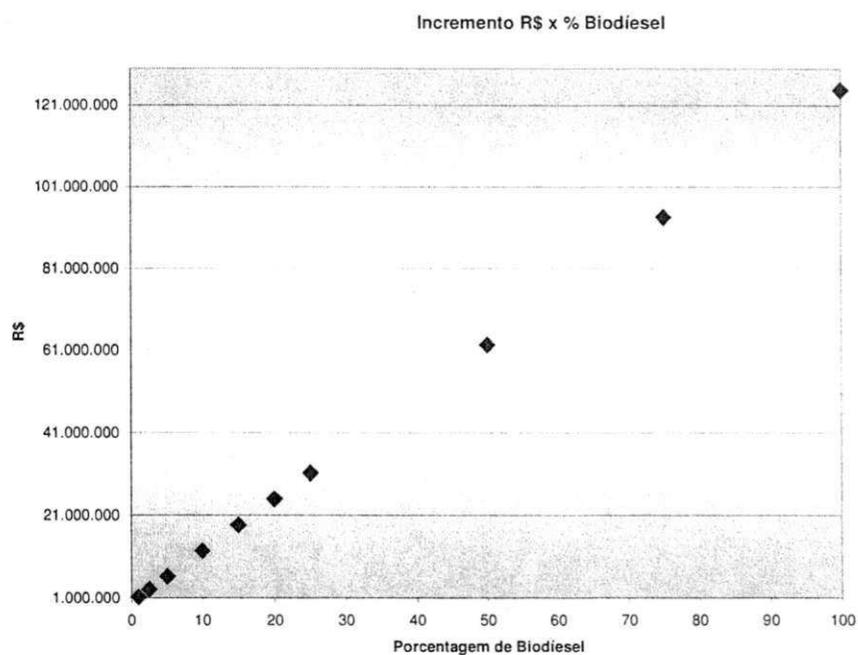
Outro aspecto é que a manutenção do fluxo com um combustível menos viscoso se torna mais fácil e mais estável.

#### **7.4. Aspecto Econômico**

Do ponto de vista econômico, infelizmente, mesmo com todo ganho ambiental, de processo e de operação, a utilização do biodiesel ainda é proibitivo. Esforços têm sido feitos para se substituir o diesel e já foi possível se equiparar os valores do diesel e do B2. Com o aumento na oferta de biodiesel e com as políticas de incentivo do governo, espera-se em breve se mudar este panorama e substituir o máximo possível de BPF por biodiesel nas indústrias.

Na Figura 26, tem-se o gráfico do incremento em Reais para as misturas estudadas. Considerando os valores e critérios adotados para este cálculo, observa-se que para a utilização de uma mistura com 5% de biodiesel, o incremento está na ordem de mais de 6 milhões de reais, o que significa, aproximadamente, 4 reais a mais no custo por tonelada de alumina. Este valor cresce linearmente com a substituição do BPF por biodiesel.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes gasosos em processos industriais 77



**Figura 26: Incremento em Reais x Percentual de Biodiesel.**

## 8. CONCLUSÕES

Conforme o objetivo dessa proposta de dissertação foi possível observar a redução no teor de enxofre ao substituir parte do BPF por biodiesel, combustível utilizado nos sistemas de calcinação e caldeira da Alumar.

Observou-se que a substituição do BPF pelo biodiesel de forma parcial ou total impacta positivamente nos teores de enxofre, vanádio e na viscosidade. Para o poder calorífico e a massa específica o impacto deve ser avaliado juntamente com os outros parâmetros pois o impacto da redução do poder calorífico e da massa específica pode ser compensado pelos ganhos nas outras propriedades.

Tomando como referência o BPF puro, utilizado neste trabalho, com 2,5% de enxofre, ao substituir até cerca de 50% de BPF por biodiesel resulta numa diminuição percentual de 50% no teor de enxofre. Após uma substituição de 50% observa-se uma acentuada redução do teor de enxofre.

As emissões de enxofre são virtualmente eliminadas com o biodiesel puro, ou seja, as emissões dos principais agentes causadores das chuvas ácidas como os óxidos e sulfatos de enxofre são praticamente eliminados quando comparados com o BPF que pode ser verificado no decréscimo do ponto de orvalho.

Ao analisar o poder calorífico, observa-se uma redução de pouco mais de 5% no poder calorífico, causado pela mistura do biodiesel ao BPF, que só é significativa ao substitui 50% do BPF por biodiesel. Isso corrobora positivamente com a substituição de parte do BPF pelo biodiesel e que deve ser avaliado juntamente com a massa específica pois ambos impactarão no volume final de combustível a ser utilizado em termos de processo.

Substituindo até cerca de 25 % de BPF por biodiesel na mistura, a redução na massa específica é de aproximadamente 3 % que, conforme comentado na parágrafo anterior, pode resultar em maiores custos com transporte.

A adição de biodiesel ao BPF provoca uma redução significativa na viscosidade da mistura resultante tomando como referência a viscosidade do BPF que pode inclusive mudar parte do processo dentro da unidade calcinação em função da não necessidade de aquecimento do combustível para bombeamento além da possível mudança no tipo de

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 21 gasosos em processos industriais

bomba utilizada. Uma pequena adição de 5% de biodiesel ao BPF causa uma redução percentual de mais de 40 % na viscosidade da mistura, comparada com a viscosidade do BPF. Com 15 % de BPF já é possível a utilização de bombas convencionais, do mesmo tipo utilizada para o diesel, para o bombeamento da mistura.

Para o vanádio, observa-se que a redução não é linear, porém é significativa sendo que em cerca de 50% de substituição temos uma redução de 24 % no teor de vanádio na da mistura.

Em termos do balanço de energia estudado, a temperatura na saída da chaminé aumentou a medida que aumentou o teor de biodiesel na mistura, porém este aumento deve ser avaliado juntamente com outros parâmetros pois com até 15 % de biodiesel na mistura, o aumento na temperatura é de apenas 1 °C o que significa uma menor eficiência de troca térmica do sistema. No entanto este impacto pode ser desconsiderado dependendo do ganho com os outros parâmetros, como por exemplo, a redução no teor de enxofre e na viscosidade. Neste ponto, 15 % de biodiesel na mistura, já é possível utilizar bombas

convencionais para o bombeamento da mistura. Vale ressaltar que a substituição de 50% resulta em um aumento de 3 °C. Com 100 % de substituição, o aumento é de 6 °C na saída da chaminé.

O balanço econômico estudado levou em consideração apenas a substituição de um combustível pelo outro sem que se modelassem todos os aspectos envolvidos no processo tais como, ganhos com a redução do enxofre, vanádio, viscosidade, perdas com a redução do poder calorífico e massa específica. Apenas se considerou a questão do crédito de carbono. Nesta análise preliminar, conclui-se que a utilização de biodiesel no processo de calcinação torna, neste momento, inviável em função do seu custo. Porém, este estudo deve ser avaliado mais completamente para se observar os ganhos tangíveis e intangíveis ao se substituir o biodiesel pelo BPF.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O aspecto mais importante que deve ser estudado é o comportamento das emissões de  $\text{NO}_x$  e seus impactos. Nesta mesma linha, o desenvolvimento de filtros e queimadores específicos que ajudariam a baixar os níveis de emissões de tais gases também devem ser estudados.

O estudo econômico considerando diversos panoramas de ofertas, custos e demanda deve ser efetuado para verificar a viabilidade real da utilização destas misturas. Neste estudo devem-se considerar os ganhos com créditos de carbono e fundos da empresa para preservação do meio ambiente.

Pode-se otimizar um modelo considerando o estudo econômico, ou seja, opção mais viável e aí descobrir qual é a melhor mistura a ser utilizada considerando os parâmetros estudados.

Outras misturas também podem ser estudadas como, por exemplo:

- ✓ Etanol + BPF;
- ✓ Etanol + Díesel + BPF;
- ✓ Etanol + Biodiesel + BPF.

Ou ainda, estudar a viabilidade de se ajustar a viscosidade do BPF, na PETROBRÁS, já com o biodiesel ao invés do diesel.

## 10. BIBLIOGRAFIA

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br/>>. Acesso em: 06 set. 2004.

ABNT/IBP “ Métodos de Ensino para Determinações de Produtos de Petróleo” 2002.

ALVES, André Luís. “A solução do biodiesel”. Disponível em: [www.biodieselecooleo.com.br/noticias](http://www.biodieselecooleo.com.br/noticias). Acesso em: 09/07/05

ANDRADE B. E. “PROBIODIESEL “Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos”. In: I Seminário de Biodiesel do Paraná, 2003.

Andrade H. – “Apostila Processo Bayer” ALUMAR

ANDERSON, A., ANDERSON, S. “People and the palm forest: biology and utilization of babassu palm in Maranhão, Brazil”. Gainesville, University of Florida, 1983.

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, 2003. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/index.html>> Acesso em: 29 jun. 2004.

ANP (a) - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e biocombustíveis “Anuário Estatístico, 2004”. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 21 julho 2005

ANP (b) - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e biocombustíveis – “Relatório de Gestão, 2004”. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 21 julho 2005.

ANP (c) “Importação de derivados de petróleo por produto - 2000-2005”. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 21 julho 2005.

ANP (d) - PORTARIA ANP Nº 310 Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. DE 27.12.2001 - DOU 28.12.2001.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e biocombustíveis “Anuário Estatístico, 2004”. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 21 julho 2005.

ANP Portaria no. 80, da Agência Nacional do Petróleo - ANP de 30/04/1999

ASTM 6751 – 02 . Disponível em: “[www.gogreendiesel.com/astm6751.pdf](http://www.gogreendiesel.com/astm6751.pdf) ”. Acessado em: 04/04/2003.

ASTM “News: final biodiesel standard” published by ASTM. Disponível em: [www.dieselnets.com/news/0205nbb.html](http://www.dieselnets.com/news/0205nbb.html) Acessado em 04/04/2003.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 24 gasosos em processos industriais

ASTM D88-81. Volume 10.03, 1984.

ASTM D 1217-81. Volume 05.01, 1984.

BAN, K. et al., "Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent." *J Biosci Bioeng.*, 1999; 88(6): 627-31.

Biodiesel "BIODIESEL fuel testing". Disponível em: [www.harristestinglab.com/quote/d6751.htm](http://www.harristestinglab.com/quote/d6751.htm) Acessado em: 04/04/2003.

BR Distribuidoras - <http://www.br.com.br/>. Acesso em 13 de setembro de 2005.

Brasil (a)- CADERNOS NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. - nº. 2 (jan. 2005). Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, Brasília, 2005.

Brasil (b) – Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 "Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências".

Brasil (c) - Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005 "Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins sobre as receitas decorrentes da venda desse produto; altera as Leis nos 10.451, de 10 de maio de 2002, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências".

Brasil (d) - Ministério do Desenvolvimento Agrário – "Atas Finais dos Grupos de Trabalho Interministerial – Biodiesel" (Relatório Final). Brasília, ago. 2003. Disponível em: [www.presidencia.gov.br/casacivil/site/static/anexo3.pdf](http://www.presidencia.gov.br/casacivil/site/static/anexo3.pdf) . Acesso em: 26 nov. 2004.

Brasil (e) - Câmara dos Deputados – Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica, "Biodiesel e Inclusão Social" Brasília 2004.

Brasil (f) – MDIC - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. "Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília, STI/CIT, .364p, 1985.

Brasilecodiesel - <http://www.brasilecodiesel.com.br>.

D'ARCE, Marisa Regitano. "Grãos e óleos vegetais: Matérias-primas". Tecnologia de Produtos Agropecuários. Disponível em: [www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/2444materiasprimas.pdf](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/2444materiasprimas.pdf). Acesso em: 11/07/05.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 25 gasosos em processos industriais  
DIESEL [www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/consumo.htm](http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/consumo.htm) . Acesso em: 10/07/05

EPA "A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Draft Technical Report". EPA420-P-02-001 October 2002.

FERRARI, R. A. ; SCABIO, A. ; OLIVEIRA, V. S. "Produção e uso de biodiesel etílico na UEPG". Publicatio UEPG. Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharias, Ponta Grossa, v. 10, n. 2, p. 45-52, 2004. Disponível: [www.uepg.br/propesp/publicatio](http://www.uepg.br/propesp/publicatio) . Acesso em: 09/07/05

GAZZONI, D. L. "Biodiesel". Disponível em: [www.agropauta.com.br/colega.asp?todo=id&id=48](http://www.agropauta.com.br/colega.asp?todo=id&id=48). Acesso em: 07/07/05.

GOODRUM, J.W. "Volaty and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow". Elsevier science limited printed in great Britain. v.22.p. 205-211, 2001.

GOODRUM, J.W , GELLER, D. P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. Bioresource Technology 96 pp 851–855(2005).

KEMP, David. "Setting national fuel quality standards: national standard for biodiesel – discussion paper". Austrália, 2003.

KOZERSK, Glauco R. I, HESS, Sônia C. "Diesel, biodiesel ou gás natural?" Disponível em: [www.estacaovida.org.br/artigos](http://www.estacaovida.org.br/artigos) . Acesso em: 07/07/05.

KNOTHE\*,G; DUNN, R. O. AND BAGBY, M. O. "Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels" NBB, 1999.

LANG, X.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N.; REANEY, M.J.; HERTZ, P.B. "Preparation and characterization o bio-diesel from various bio-oils" Bioresouce Technology, 80, pp 53-62, 2001.

Karl Lang, Hart/IRI Fuels Information Services "BIODIESEL: ONTHE ROAD TO FUELINGTHE FUTURE" Disponível em [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org)

LAURO, Mauro José. "Ensaio de Certificação de Petróleo e Derivados". (Apostila), nov. 2000.

LIMA, Paulo César Ribeiro. "O biodiesel e a inclusão social". Disponível em: [www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/pdf/2004\\_676\\_Estudo.pdf](http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/pdf/2004_676_Estudo.pdf) . Acesso em: 15 jul. 2005.

Manual de Instrução da LECO CORPORATION - SC-132 781-400 SULFUR SYSTEMS

Manual de Operação Calorímetro PARR 1261

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 26 gasosos em processos industriais

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia – Protocolo de Quioto. Disponível em: <<<http://www.mct.gov.br/>>>. Acesso em 10 de janeiro 2006.

MME – Acesso em 27 de janeiro de 2007. <http://www.mme.gov.br/>.

MDCI - Ministério Do Desenvolvimento Indústria E Comércio Exterior. Secretaria De Tecnologia Industrial. “Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais”. Brasília: STI/CIT, 1985, 364p.

MEIRELLES, Fábio de Salles. “O Biodiesel no Brasil e os seus impactos sobre a agricultura”. federação da agricultura do estado de são paulo, 2004.

MÉTODO ALCOA 133.

MITTELBAACH, Martin. “Diesel fuel derived from vegetable oils,vi: specifications and quality control of biodiesel”. Elsevier science limited printed in great Britain. v.56. p. 7-11, 1996

MORETTO, ELIANE. “Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises”. 2ª edição, p 109-110. 1989.

NBB (a) “BIODIESEL– biodiesel 101”. Disponível em: “[www.biodiesel.org/resources/definitions/default.shtm](http://www.biodiesel.org/resources/definitions/default.shtm)” Acessado em: 04/04/2003

NBB (b) BIODIESEL.org Standards e Warranties. Disponível em: “[www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets/standards\\_and\\_warranties.shtm](http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets/standards_and_warranties.shtm)” Acessado em: 04/04/2003

NO slide title. Disponível em: “[www.bbiethanol.com/oh-mi-biofuels/Jobe-OHMI.pdf](http://www.bbiethanol.com/oh-mi-biofuels/Jobe-OHMI.pdf)”. Acessado em: 04/04/2003

Nogueira L.A.H.– “Biodiesel: Novas perspectivas de sustentabilidade” - Conjuntura e Informação,- Nº 19 Superintendência de Estudos Estratégicos ANP, Agosto-Outubro 2002.

NYE,M.J.T.W. et al “Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests” Journal of the Americam Oil Chemists Society, v. 60, n.8, p. 1598-1601, Aug. 1983.

OLIVEIRA, M.M.B.; VELLANI, C.L. “Biodiesel no Brasil: comparação de custos das tecnologias e análises dos benefícios de seu uso como substituto do diesel” Comissão de Pesquisa e Publicações da FEARP/USP extraído de [www.fearp.usp.br](http://www.fearp.usp.br) em 10/03/2004.

OLIVEIRA, Luciano Basto. “Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de Insumos residuais no Brasil”. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de janeiro. Setembro de 2004.

PETROBRÁS. “Especificações e métodos de ensaios para petróleo e derivados”, 1995.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 27 gasosos em processos industriais

Petrobras [http://www2.petrobras.com.br/produtos\\_servicos/produtos/especificacoes](http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/produtos/especificacoes).  
Acessado em 13 de setembro de 2005

PORTO, M. J. “Estudo Preliminar de Dispositivo de Quebra e Caracterização dos Parâmetros Físicos do Coco Babaçu” Dissertação, Engenharia Mecânica UEMA, 2004.

PITANGUY, João Guilherme Maldini. “Pesquisa exclusiva aprova qualidade do diesel no Brasil!”. Artigos Técnicos. Disponível em: [www.sotreq.com.br/artigostecnicos](http://www.sotreq.com.br/artigostecnicos)

RABELO, Ivan Darwiche. “Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura”. Curitiba, 2001.99p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia)

SÁ, Sandra Maria Oliveira. Síntese e caracterização de compostos derivados do óleo de babaçu (*Orbignya phalerato*). São Carlos, 1998. 98p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)

SANTOS, Geverson Lessa dos, SILVIA, R. C. Poledna. Resposta Técnica. 31/05/2005

SENAI/RS – Departamento Regional. Disponível em: <http://www.sbirt.ibict.br>. Acesso em: 15 jun. 2005

SENAI / CST (Companhia Siderúrgica de Tubarão) Companhia Siderúrgica de Tubarão, SENAI. Lubrificação Mecânica (Trabalho realizado em parceria) ES, 1997.

SINIPOMA - SINDICATO DAS INDÚSTRIAS PRODUTORAS DE ÓLEO DO MARANHÃO, 2004.

SN biodiesel tech news. Disponível em: [www.astm.org/SNEWS/JUNE\\_2002/biodiesel\\_jun02.html](http://www.astm.org/SNEWS/JUNE_2002/biodiesel_jun02.html) Acesso em: 04/04/2003.

SCHUCHARD, Ulf; SERCHEH, Ricardo et al. “Transesterification of vegetable oils: a review”. J. Braz. Chem. Soc. v. 09, n. 01, p. 199-210, 1998.

VESENTINI, José William. “Sociedade e espaço: Geografia geral e do Brasil”. São Paulo: Ática, 1997.

Vlassov, Dmitri, Combustíveis, combustão e câmaras de combustão. Curitiba, Editora da UFPR, 2001.

Seminário sobre o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel - Nota Técnica. Salgueiro/PE - 29/11/2004. Disponível em: [www.agenciact.mct.gov.br](http://www.agenciact.mct.gov.br). Acesso em: 13/07/05.

TEIXEIRA, M. A. “Estimativa do Potencial Energético na Indústria do Óleo de Babaçu no Brasil”. Campinas: Departamento de Energia – FEM; UNICAMP, 2001.

Avaliação do uso do biodiesel como alternativa para a redução de emissões de poluentes 28  
gasosos em processos industriais

THAME , Antonio Carlos Mendes. Biodiesel: energia sustentável. Disponível em:

[www.carbonobrasil.com/noticias.asp](http://www.carbonobrasil.com/noticias.asp) . Acesso em: 13/07/05.