

BIOENERGIA: FUNDAMENTOS, IMPORTÂNCIA E APLICABILIDADE

MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

NOVEMBRO DE 2008

BIOENERGIA: FUNDAMENTOS, IMPORTÂNCIA E APLICABILIDADE

MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO

Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de graduação Licenciatura em Química.

ORIENTADOR: PROF. DR^o. PAULO ROBERTO NAGIPE DA SILVA

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

NOVEMBRO DE 2008

BIOENERGIA: FUNDAMENTOS, IMPORTÂNCIA E APLICABILIDADE.**MONIQUE SEUFITELLIS CURCIO**

Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de graduação Licenciatura em Química.

Aprovada em 26 de novembro de 2008

Comissão Examinadora:

Prof^a. MSc. Ana Brígida Soares - CEFETES

Prof. DSc. Marcelo Silva Sthel - UENF

Prof. DSc. Paulo Roberto Nagipe da Silva - UENF
(Orientador)

*“Nunca ande pelos caminhos traçados, pois eles
conduzem somente até onde os outros foram”.*

Alexander Graham Bell

Aos meus pais, Joel e Gilbertina, que não hesitaram uma única vez em apoiar-me nas decisões que privilegiavam minha formação acadêmica.

Ao Ronan, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e aconselhando em todos os momentos desta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ajudar e me guiar em todos os momentos de minha vida.

Minha eterna gratidão aos meus pais, Joel e Gilbertina, minha avó Gilce, minhas tias Fátima e Marília e a toda minha família pela confiança, incondicional ajuda e absoluta compreensão em todos os momentos de minha vida. Amo vocês.

Ao Ronan, agradeço pelo carinho, dedicação e presença constante ao meu lado em todos os momentos que passamos juntos nessa nossa caminhada.

À grande amiga Marcione, sou grata pela constante disposição em me ajudar em tudo que foi preciso para alcançarmos juntas mais essa vitória.

Às amigas de laboratório, Karine, Allessandra e Brígida pelas conversas, conselhos e amizade.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe por aceitar a orientação deste estudo e conduzir seu desenvolvimento com muita sabedoria e paciência.

Ao Laboratório de Ciências Químicas, pelo apoio técnico e a utilização das instalações, assim como todos os técnicos e professores que de alguma forma participaram da realização deste trabalho.

Aos amigos Karlinha, Gabriel, Michelle, Nilcimar, Macaé, Vaguinho, Léo, Fábio, Lívia, Greici, Sarah, Léo, Marquisson, Júlio, Danilo, Rogéria, Renan, Luciana, Cristiane, Camilla e todos aqueles cujo nome não foi citado neste trabalho, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho, vocês vão estar sempre guardados em meu coração.

Às amigas de república, Josi, Laís e Marlúcia pelo companheirismo durante todos esses anos que moramos juntas.

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, assim como aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos vocês!

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reservas provadas, produção e consumo de petróleo no mundo em 2002.	16
Tabela 2. Potencialidade de algumas matérias-primas açucaradas e amiláceas em carboidratos e etanol.....	36
Tabela 3. Balanço Energético de uma tonelada de cana-de-açúcar.....	42
Tabela 4. Potencial de geração de biogás a partir de diferentes resíduos orgânicos animais.....	42
Tabela 5. Valores da área específica os catalisadores heterogêneos	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz Energética Mundial em 2007.	13
Figura 2. Evolução e Cenários da Participação das Fontes Primárias de Energia no Mundo de 1980 a 2030.	13
Figura 3. (a) Emissão Anual Mundial de GEE (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, HFC, PFC e SF ₆) nos anos de 1970, 1980, 1990, 2000 e 2004; (b) Principais Fontes Antropogênicas de Emissões de GEE em 2004 em Equivalente de Dióxido de Carbono (CO ₂ -eq); (c) Porcentagem de Diferentes Setores, no Total de Emissões de GEE em 2004 em Termos de CO ₂ -eq.	14
Figura 4. Esquemática do Processo Fotossintético.	22
Figura 5. Ciclo do Carbono.	23
Figura 6. Diagrama Esquemático dos Processos de Conversão Energética da Biomassa.	26
Figura 7. Volume de vendas de carros leves movidos a álcool anidro e a gasolina.	34
Figura 8. Obtenção de biodiesel a partir de ácidos graxos e triglicerídeos a partir de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de ácidos graxos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos.	38
Figura 9. Espectro de RMN – H ¹ do ácido oléico utilizado nas reações de esterificação.	51
Figura 10. Espectro de RMN – H ¹ dos produtos obtidos a partir da reação de esterificação do ácido oléico com etanol e NbPO ₄ como catalisador.	51
Figura 11. Espectro de RMN – H ¹ dos produtos obtidos a partir da reação de esterificação do ácido oléico com etanol e Nb ₂ O ₅ como catalisador.	52

RESUMO

O suprimento e uso da energia são essenciais para o desenvolvimento e evolução da vida humana. O homem se tornou energeticamente dependente e quando um dado recurso energético tende a se tornar inviável, há uma tendência de sua depreciação em função de novas fontes de energia.

Nesse contexto é que surgem as fontes renováveis de energia como a eólica, solar, hidroeletricidade e a biomassa.

A utilização da energia eólica e solar provavelmente complementar, mas dificilmente serão à base de um novo paradigma energético. A hidroeletricidade, apesar muito utilizada no Brasil, é alvo de muitas críticas. Assim, a energia proveniente da biomassa vem se tornando uma fonte muito atrativa de energia, já que além de ser uma fonte renovável ele apresenta um ciclo neutro de CO₂.

Desta forma este trabalho tem por objetivo apresentar as principais formas de aproveitamento da biomassa para a produção de energia, assim como testar a viabilidade do processo de esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores de caráter ácido a fim de produzir biodiesel com baixo impacto ambiental, para futuras aplicações em resíduos ácidos como é o caso do óleo de fritura usado.

Para as reações de esterificação, foram utilizados catalisadores a base de nióbio (Nb₂O₅ e NbPO₄), com ácido oléico e etanol, na proporção de molar de 1:5 e 0,25 % de catalisador em relação a massa do ácido, o sistema foi mantido sob refluxo e temperatura constante por 8h. Os produtos foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, e foram também realizados testes de acidez nos produtos obtidos após 8h de reação, mostrando resultados satisfatórios, com a conversão de 89 % na utilizando Nb₂O₅ e 86 % quando se utilizou NbPO₄ como catalisador.

SUMÁRIO

PARTE I - INTRODUÇÃO	11
<u>INTRODUÇÃO</u>	12
PARTE II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
<u>1 A ENERGIA PROVENIENTE DO SOL</u>	21
1.1 A FOTOSSÍNTESE.....	21
1.2 O CICLO DO CARBONO.....	22
1.3 A ENERGIA DA BIOMASSA.....	24
<u>2 O SISTEMA DE COGERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA</u>	29
2.1 CONCEITO.....	29
2.2 A COGERAÇÃO NO SEGMENTO DE PAPEL E CELULOSE	29
2.3 A COGERAÇÃO NO SEGMENTO DE AÇÚCAR E ÁLCOOL	30
<u>3 O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E O BIODIESEL</u>	32
3.1 O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL - ETANOL	32
3.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL.....	34
3.2 O BIODIESEL	38
<u>4 O BIOGÁS</u>	41
<u>5 A ENERGIA DO HIDROGÊNIO</u>	43
5.1 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA BIOMASSA.....	43
5.1.1 HIDROGÊNIO A PARTIR DA PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	44
5.1.2 HIDROGÊNIO A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA	45
5.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	47
PARTE III - RESULTADOS	48
METODOLOGIA.....	49
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
PARTE IV - CONCLUSÃO	54
<u>CONCLUSÃO</u>	55
PARTE V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	57

Parte I – Introdução



INTRODUÇÃO

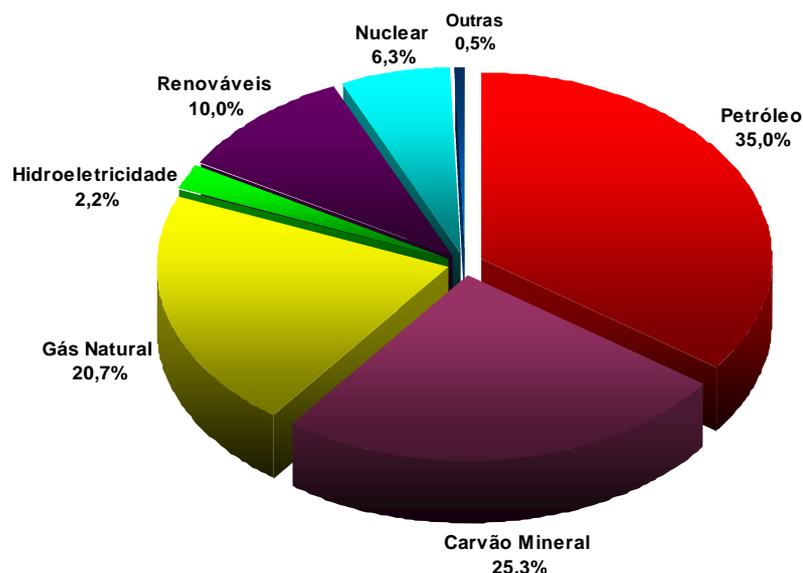
Em suas formas mais diversas, a energia é indispensável à sobrevivência da espécie humana. E mais do que sobreviver, o homem sempre procurou evoluir, descobrindo formas e fontes alternativas de adaptação ao ambiente em que vive. Desta forma, a exaustão, escassez ou inconveniência de um dado recurso tende a ser recompensado pelo surgimento de outro.

De algum modo, todas as atividades humanas sobre a Terra provocam alterações no meio ambiente. Muitos desses impactos ambientais são provenientes da geração, manuseio e uso de energia.

Embora descoberto nos primórdios da civilização, apenas em meados do século XIX teve início a exploração de campos e a perfuração de poços de petróleo. A partir de então, o petróleo passou a ser utilizado em larga escala, principalmente após a invenção de motores a gasolina e a óleo diesel (Aneel, 2005).

Durante muitas décadas o petróleo foi o grande propulsor da economia internacional, chegando a representar, no início dos anos 70, quase 50 % do consumo mundial de energia primária. Embora declinante ao longo do tempo, sua participação nesse consumo ainda representa cerca de 40 % do total, segundo a Agência Internacional de Energia (2003), e deverá manter-se expressiva por algumas décadas (Aneel, 2005).

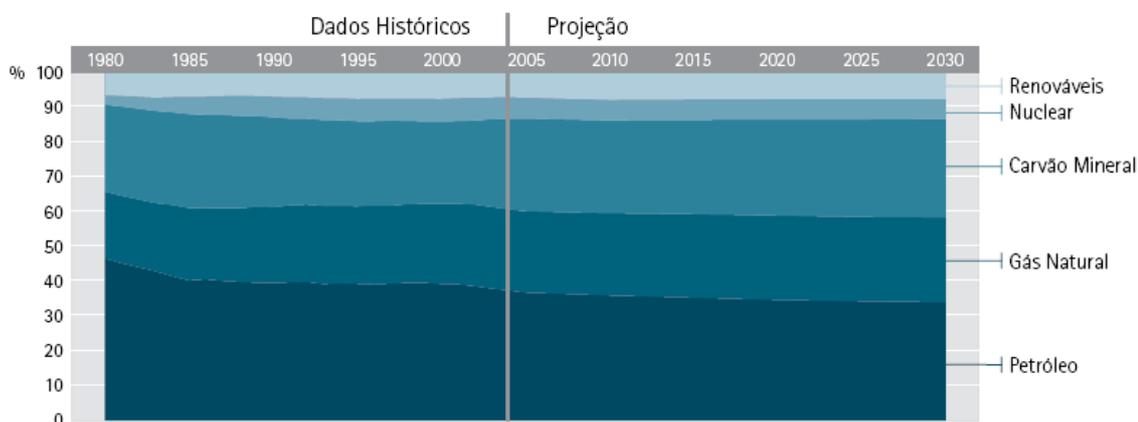
Além de predominante no setor de transportes, o petróleo ainda é o principal responsável pela geração de energia elétrica em diversos países do mundo. Apesar da expansão recente da hidroeletricidade e da diversificação das fontes de geração de energia elétrica verificadas nas últimas décadas, o petróleo ainda é responsável por aproximadamente 7,9 % de toda a eletricidade gerada no mundo (Aneel, 2005). Em 2007, o consumo de derivados de petróleo para a produção de energia correspondeu a aproximadamente 35 % de toda a matriz energética mundial, e o consumo total de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) significou um consumo superior a 70 % (MME, BEN 2007).



Fonte: MME, BEN 2007.

Figura 1. Matriz Energética Mundial em 2007.

A figura abaixo apresenta uma projeção do consumo de fontes primárias de energia num período de 1980 a 2030 (MME, BEN 2007).

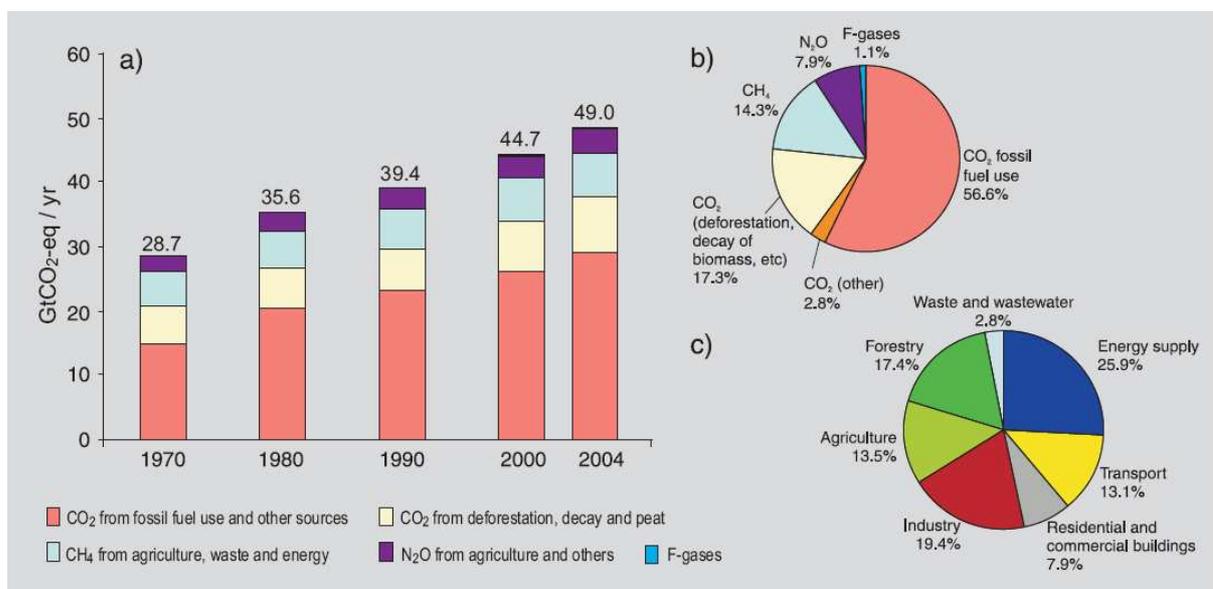


Fonte: MME, BEN 2007.

Figura 2. Evolução e Cenários da Participação das Fontes Primárias de Energia no Mundo de 1980 a 2030.

É possível observar uma ligeira queda no consumo de petróleo entre a década de 80 e o ano de 2005, entretanto ele é ainda uma das principais fontes primárias de energia consumida no mundo, e segundo a projeção, seu consumo ainda será alto nos próximos anos, juntamente com o gás natural e o carvão mineral (MME, BEM 2007).

A queima dos derivados de combustíveis fósseis para a produção de energia emite gases poluentes na atmosfera, principalmente os chamados gases de efeito estufa (GEE). Os mais problemáticos são dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). A figura 3 apresenta o aumento das emissões de GEE no mundo, assim como as principais fontes de poluição atmosférica, destacando-se a emissão de CO_2 , que chega a aproximadamente 57 % de todas as fontes mundiais de emissão de poluentes atmosféricos (IPCC, 2007).



Fonte: IPCC 2007.

Figura 3. (a) Emissão Anual Mundial de GEE (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFC, PFC e SF_6) nos anos de 1970, 1980, 1990, 2000 e 2004; (b) Principais Fontes Antropogênicas de Emissões de GEE em 2004 em Equivalente de Dióxido de Carbono (CO_2 -eq); (c) Porcentagem de Diferentes Setores, no Total de Emissões de GEE em 2004 em Termos de CO_2 -eq.

Para tentar reduzir as emissões na atmosfera de gases causadores do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O , HFC, PFC e SF_6), em 1997 durante a Terceira Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP 3) realizada na cidade de Kyoto no Japão, teve como principal fruto o Protocolo de Kyoto que foi baseado nos princípios do tratado da ONU sobre Mudanças Climática - ECO 92, realizada em 1992 na cidade do Rio de Janeiro (ONU, 1998). Os países que participam do protocolo assumiram diversos compromissos na redução dos gases estufa. Segundo o documento que foi ratificado pela Rússia em novembro de 2004, passando a vigorar em fevereiro de 2005 (Corte & Sanquetta, 2007), os países

industrializados se comprometeram a reduzir suas emissões de GEE em uma média de 5,2 % em relação aos níveis de 1990, durante o período de 2008 a 2012 (Abadie e Chamorro, 2008), podendo reduzir suas emissões de poluentes por três mecanismos: troca de emissões entre países com metas a cumprir, a implantação de projetos conjuntos para reduzir emissões e o chamado Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL, na qual cada tonelada de CO₂ equivalente deixada de emitir ou retirada da atmosfera por países em desenvolvimento, que executem projetos que contribuam para um desenvolvimento sustentável, obtém Reduções Certificadas de Emissões (RCE), podendo ser negociada com países industrializados que possuam metas a cumprir no Protocolo de Kyoto (ONU, 1998).

Pelo menos parte das mudanças climáticas verificadas nas últimas décadas, entre elas o aumento da temperatura média do planeta, tem sido atribuída ao aumento da concentração desses gases na atmosfera. Grande porção dessas emissões decorre da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) para a geração de energia elétrica (Aneel, 2005).

Uma das possíveis conseqüências do aquecimento global do planeta é o derretimento de grandes geleiras (notadamente na Antártida) e, por conseguinte, a elevação do nível do mar e o alagamento de áreas costeiras e insulares, atingindo grandes contingentes de pessoas e animais silvestres e alterando a biodiversidade dessas regiões (Aneel, 2005).

Entre outros poluentes atmosféricos decorrentes da queima de derivados de petróleo, principalmente em plantas termelétricas, destacam-se o dióxido de enxofre (SO₂) e o chamado material particulado, constituído de pós e cinzas em suspensão nos gases emitidos durante a queima de combustíveis fósseis. Além de alterações na biodiversidade local, esses poluentes provocam diversos males à saúde humana, como distúrbios respiratórios, alergias, lesões degenerativas no sistema nervoso e em órgãos vitais, câncer etc. (Kampa e Castanas, 2008). Esses distúrbios tendem a se agravar no inverno, quando inversões térmicas provocam o aprisionamento do ar quente e dificultam a dispersão dos poluentes.

Além de seus efeitos negativos perante a natureza, estima-se que essas fontes se esgotarão por volta do ano 2050 se não houver a descoberta de novas reservas (Saxena e colaboradores, 2007). Por esse motivo pesquisas sobre energias renováveis intensificam-se em diversos países. A tabela 1 apresenta a

estimativa de reservas, produção, consumo e duração de petróleo em várias partes do mundo.

Tabela 1. Reservas provadas, produção e consumo de petróleo no mundo em 2002.

	Reservas		Produção		Consumo		Duração
	10 ⁶ ton	Participação no Total	10 ⁶ ton	Participação no Total	10 ⁶ ton	Participação no Total	Anos
América do Norte	6.400	4,8%	664,40	18,7%	1.064,90	30,2%	9,63
América do Sul e Central	14.100	9,4%	335,72	9,4%	214,80	6,1%	42,00
Europa e Antiga URSS	13.300	9,3%	784,21	22,0%	925,20	26,3%	16,96
Oriente Médio	93.400	65,4%	1.014,60	28,5%	207,40	5,9%	92,06
África	10.300	7,4%	376,44	10,6%	118,60	3,4%	27,36
Ásia (Pacífico)	5.200	3,7%	381,42	10,7%	991,60	28,1%	13,63
Total	142.700	100%	3.556,79	100,0%	3.522,50	100,0%	40,12
Brasil	1.100	0,8%	74,40	2,1%	85,40	2,4%	14,78

Fonte: Atlas ANEEL 2002

Nem o gás natural nem a energia nuclear, se constituem numa alternativa global para o suprimento energético mundial. O primeiro tende a ficar mais caro e sofre um ciclo de esgotamento similar ao do petróleo e embora menos poluente, também contribui com emissões de poluentes atmosféricos como o CO₂ e óxidos de nitrogênio (NO_x), entre os quais o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O), que são formados pela combinação do nitrogênio com o oxigênio são os que causam maiores danos ao meio ambiente. O NO₂ é um dos principais componentes do chamado smog fotoquímico, com efeitos negativos sobre a vegetação e a saúde humana, principalmente quando combinado com outros gases, como o dióxido de enxofre (SO₂). O N₂O é um dos gases causadores do chamado efeito estufa e também contribui para a redução da camada de ozônio (Mukhopadhyay & Forssell, 2005). Além da emissão de poluentes atmosféricos, uma grande desvantagem do gás natural é a necessidade de um sistema de resfriamento, cujo fluido refrigerante é normalmente a água. Nesse caso, mais de 90 % do uso de água de uma central termelétrica podem ser destinados ao sistema de resfriamento. Embora existam tecnologias de redução da quantidade de água necessária e de mitigação de impactos, isso tem sido uma fonte de problemas ambientais, principalmente em relação aos recursos hídricos, em função do volume de água captada, das perdas

por evaporação e do despejo em efluentes, causando a chamada poluição térmica (Bajay & Walter, 1989).

Embora a energia nuclear seja a terceira maior fonte geradora de eletricidade do mundo, e evita a quantidade de grandes emissões de dióxido de carbono (CO₂) e demais poluentes atmosféricos, a energia nuclear tem sido vista mais como uma fonte de autodestruição, do que como uma forma de produção de energia. O impacto ambiental de usinas termonucleares tem sido muito enfatizado nas últimas décadas, sendo hoje preocupação de movimentos ambientalistas, tanto em termos globais como regionais. Além de uma remota – mas não desprezível – possibilidade de contaminação do solo, do ar e da água por radionuclídeos, o aquecimento das águas do corpo receptor pela descarga de efluentes também representa um risco para o ambiente local (Aneel, 2005; Carajilescov & Moreira, 2005).

Os perigos da autodestruição foram bem evidenciados em abril de 1986, quando a explosão de um dos quatro reatores da usina nuclear de Chernobyl, na Ucrânia, provocou o mais trágico acidente nuclear da história. A nuvem radioativa atingiu proporções gigantescas, cobrindo grande parte do território europeu e atingindo milhões de pessoas.

Os danos causados pelo acidente foram incalculáveis e ainda hoje há sérias conseqüências, entre as quais mutações genéticas provocadas pela emissão de material radioativo e contaminação do solo, da vegetação e de corpos d'água (Møller & Mousseau, 2006). Uma outra questão a ser considerada é o elevado custo da energia nuclear e problemas com o acúmulo de lixo radioativo (Aneel, 2005).

O desenvolvimento econômico dos países está estreitamente ligado ao aumento de sua demanda energética. Assim, a transformação e a disponibilidade de energia atende a uma necessidade crescente de consumo, alcançando números cada vez maiores.

Impedir o desenvolvimento é impossível, porém medidas para controlar desastres ecológicos, e danos ao meio ambiente são necessárias. E uma das saídas está em modificar os meios de produção de energia de forma que garanta a sustentabilidade. As soluções a esses problemas devem ser focadas no afastamento de combustíveis fósseis em favor de alternativas que causem menos impactos ambientais.

Neste contexto é que surgem as fontes renováveis de energia, na qual as manifestações mais exploradas são: energia solar, energia eólica, hidroenergia e a biomassa. A utilização das energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis é uma direção viável e vantajosa. Pois, além de serem praticamente inesgotáveis, as energias renováveis podem apresentar impacto ambiental muito baixo ou quase nulo, sem afetar o balanço térmico ou composição atmosférica do planeta (Aneel, 2005). As principais características de cada uma são:

- **Energia Solar:** energia da radiação direta do Sol, podendo ser aproveitada de diversas formas, como para o aquecimento direto de fluidos e ambientes e para geração de energia térmica e elétrica. Pode ainda ser convertida diretamente em energia elétrica, por meio de efeitos sobre determinados matérias, entre os quais se destacam o termoelétrico e o fotovoltaico (Aneel, 2005).
- **Energia Eólica:** é a energia cinética contida nas massas de ar em movimento (vento). Seu aproveitamento ocorre por meio da conversão da energia cinética de translação em energia cinética de rotação, com o emprego de turbinas eólicas, também denominadas aerogeradores, para a geração de eletricidade, ou cataventos (e moinhos), para trabalhos mecânicos como bombeamento d'água (Aneel, 2005).
- **Hidroenergia:** a energia hidráulica resulta da irradiação solar e da energia potencial gravitacional, que provocam a evaporação, condensação e precipitação da água sobre a superfície terrestre. Ao contrário das demais fontes renováveis, representa uma parcela significativa da matriz energética mundial e possui tecnologias de aproveitamento devidamente consolidadas. Atualmente, é a principal fonte geradora de energia elétrica para diversos países e responde por cerca de 17 % de toda a eletricidade gerada no mundo (Aneel, 2005)
- **Biomassa:** é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. Sua utilização como combustível pode ser feita através das suas formas primárias ou derivados: madeira bruta,

resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animal ou vegetal, gaseificação, biogás etc (Aneel, 2005; Ni e colaboradores 2006).

Graças aos diversos tipos de manifestações e várias possibilidades de conversão, as energias renováveis são bastante próprias para a geração de energia distribuída e ou autônoma. O desenvolvimento das tecnologias para um maior aproveitamento das fontes renováveis irá beneficiar não somente os moradores de grandes cidades, com a melhoria de sua condição de vida com uma diminuição da poluição atmosfera, mas também irão beneficiar comunidades rurais e regiões afastadas bem como a produção agrícola através da autonomia energética de uma forma sustentável e sem prejuízos para o desenvolvimento do país.

No entanto, energias como eólica e solar complementarão, mas dificilmente serão a base de um novo modelo energético, e a hidroenergia apesar de uma fonte muito explorada é o alvo de discussão já que a área a ser alagada é muito grande podendo causar mudanças no clima, favorecer certas espécies e prejudicar outras podendo causar até a extinção de espécies de animais e vegetais, um outro problema das hidroelétricas são as emissões de gases poluentes como CO₂ e CH₄ causado pelo apodrecimento da matéria orgânica (Aneel, 2005).

Desta forma, a bioenergia (energia renovável originada da biomassa) vem se tornando uma fonte muito atrativa para a produção de energia com baixa, ou nenhuma emissão de poluentes para a atmosfera. Seu aproveitamento consiste na combustão de matéria vegetal ou seus subprodutos para a formação de energia e/ou eletricidade para uso doméstico ou industrial (Brack, 2008).

O aproveitamento da biomassa se dá de diversas maneiras, podendo inclusive ser utilizada como matéria prima para a produção de hidrogênio que é um combustível muito atrativo, já que sua aplicação para a produção de eletricidade não se dá via combustão, mas por um processo que, de certa maneira é a reversão da eletrólise. Seu uso em células a combustível produz grande quantidade de energia, emitindo pouco ou nenhum poluente.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é apresentar algumas características, vantagens e desvantagens na utilização da bioenergia, assim como o processo de reação de esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores heterogêneos a base de nióbio a fim de produzir biodiesel.

Parte II – Revisão Bibliográfica



1 A ENERGIA PROVENIENTE DO SOL

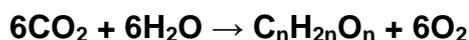
Quase todas as formas de energia estão relacionadas com o Sol – eólica, hidroelétrica, biomassa etc – são formas indiretas da energia solar. É a partir do Sol que se dá o aquecimento diferenciado da atmosfera que causa uma diferença de pressão acarretando no deslocamento das massas de ar que originam os ventos. É também a partir da energia do sol que se dá o sistema de evaporação responsável pelo ciclo das águas sobre a superfície da Terra (CRECESB, 2000). A conversão da energia solar em energia química, através da fotossíntese é à base dos processos biológicos de todos os seres vivos, responsável pelo crescimento das plantas, sendo a biomassa mais uma forma de aproveitamento da energia solar (Aneel, 2005).

1.1 A FOTOSSÍNTESE

A fotossíntese é um dos processos mais importantes que ocorre na Terra, pois as plantas, algas e bactérias fotossintetizantes são capazes de absorver a radiação solar para converter moléculas simples como dióxido de carbono e água em moléculas orgânicas complexas que são utilizadas como fonte de energia para as plantas e também para os animais. Além disso, durante a fotossíntese é liberado o oxigênio (O_2) que respiramos, e este oxigênio é utilizado para produzir energia (ATP) durante a respiração celular (Raven e colaboradores, 2001).

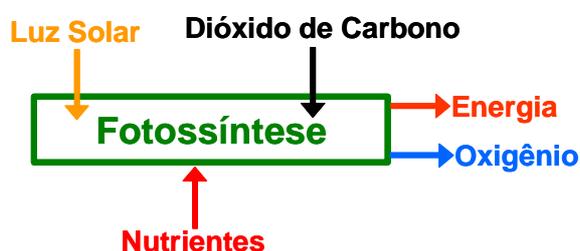
A energia da radiação solar é absorvida pelas folhas das plantas, local onde está presente a clorofila e outros pigmentos que são os responsáveis pela absorção da luz solar pelas plantas. Quando uma molécula de clorofila (ou outros pigmentos moleculares) absorve luz, os elétrons são temporariamente estimulados, passando para um nível excitado de energia, quando retornam para o nível de energia mais baixo, a energia liberada pode ser dissipada na forma de calor, ou ser utilizada para a formação do ATP e reduzir moléculas carregadoras de elétrons (NAD^+), a energia química do ATP e do NADH são utilizadas para sintetizar carboidratos ($C_nH_{2n}O_n$) a partir de dois compostos inorgânicos comuns, o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O) (Raven e colaboradores, 2001).

O balanço químico total da reação da fotossíntese é:



A fotossíntese supre a necessidade da planta de carboidratos e a energia de que necessita para crescer e construir os tecidos. Reorganizadas e reunidas, moléculas de glicose são transformadas em gorduras, amido, celulose e óleos (Ricklefs, 2003).

Além de indispensável para a sobrevivência na vida na Terra, a fotossíntese desempenha um papel fundamental no controle da temperatura global já que o CO_2 , um dos principais gases do efeito estufa é utilizado durante a reação fotossintética. A figura 4 apresenta uma ilustração esquemática do funcionamento da fotossíntese (Demmig-Adams & Adams, 2002).



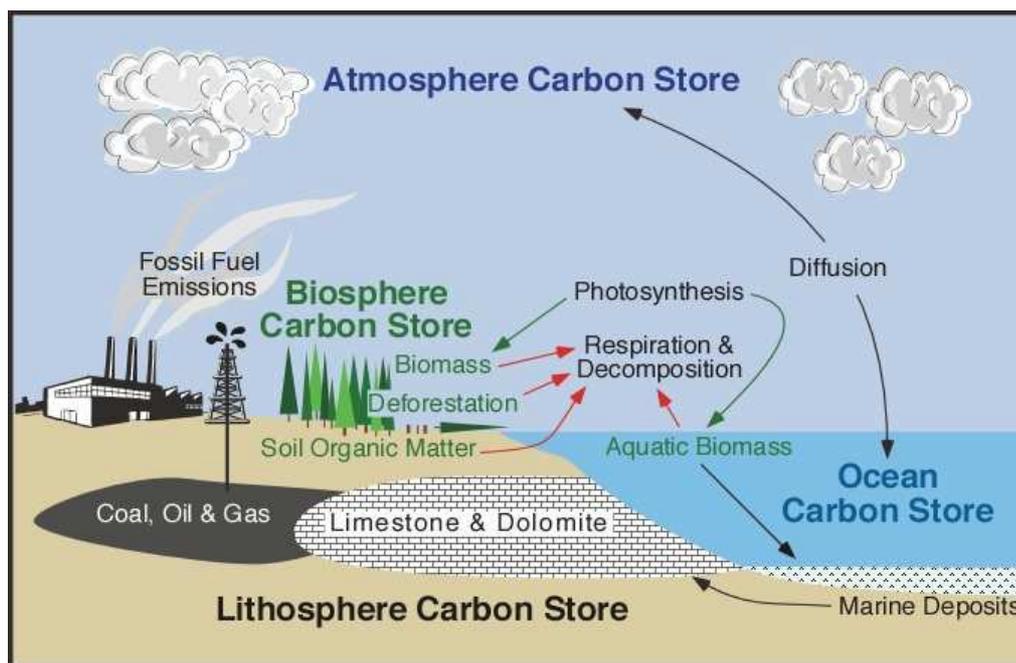
Fonte: Demmig-Adams, 2002. Adaptado

Figura 4. Esquemática do Processo Fotossintético.

1.2 O CICLO DO CARBONO

O Sol é considerado a força motriz capaz de fazer o carbono circular através dos ecossistemas aquáticos e terrestres. Como pode ser visto na figura 5, três diferentes processos constituem o ciclo do carbono (Ricklefs, 2003):

1. Fotossíntese e respiração;
2. Troca de CO_2 entre a atmosfera e o oceano;
3. Sedimentação de carbonatos.



Fonte: Pidwirny, 2006.

Figura 5. Ciclo do Carbono

Com a incorporação do CO_2 pelas plantas, algas marinhas, fitoplâncton e cianobactérias durante a fotossíntese, o carbono é reduzido, ganhando elétrons e também energia química, transformando-se, juntamente com a água em carboidratos e liberando O_2 para a atmosfera (Ricklefs, 2003).

Durante a respiração o processo é o inverso, ocorrendo um consumo de oxigênio (O_2) e a liberação de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) para a atmosfera. Essas duas reações são as responsáveis pela transformação de energia da vida (Ricklefs, 2003).

A troca de CO_2 entre a atmosfera e o oceano é considerada uma etapa de suma importância no ciclo do carbono já que a interação através do sistema água-ar conecta os ecossistemas terrestre e aquático, pois o CO_2 dissolve prontamente na água fazendo com que a quantidade dióxido de carbono presente na água seja de 50 vezes mais que na atmosfera. Conforme a quantidade de CO_2 na atmosfera aumenta, a taxa de CO_2 em solução no oceano também aumenta, diminuindo assim sua quantidade na atmosfera, porém esse acréscimo de CO_2 dissolvido na água causa um aumento da acidez dos oceanos pois o CO_2 dissolve na água formando ácido carbônico alterando o equilíbrio de alguns ecossistemas aquáticos (Ricklefs, 2003).



Esse ácido carbônico se dissocia rapidamente em hidrogênio, bicarbonato e íons carbonato:



Com essa dissociação os íons carbonatos podem reagir com cátions presentes na água do mar como o cálcio, formando carbonato de cálcio que tem baixa solubilidade sob a maioria das condições, e rapidamente se precipita da coluna de água para formar sedimento. A maior parte do carbono encontrado na Terra está na forma de rochas sedimentadas.

Por muitos anos somente o ciclo natural do carbono foi capaz de manter constante o nível de CO_2 na atmosfera e no mar, sem causar efeitos negativos ao ambiente, porém com uso excessivo de combustíveis fósseis e a queima de florestas emitiu-se muito mais CO_2 do que os organismos fotossintetizantes são capazes de converter em energia e oxigênio, já que a fotossíntese é o único mecanismo naturalmente eficaz capaz de retirar o dióxido de carbono da atmosfera sem causar nenhum prejuízo (Raven e colaboradores, 2001).

1.3 A ENERGIA DA BIOMASSA

A biomassa é uma das mais abundantes fontes renováveis de energia. É formada pela fixação de CO_2 durante o processo da fotossíntese, apresentando assim um ciclo neutro de carbono, ou seja, a emissão de CO_2 causada pela sua queima foi consumido durante seu processo de crescimento (Ni e colaboradores, 2006). Outra grande vantagem da biomassa são as diferentes possibilidades para a produção de energia, umas com baixa eficiência como a combustão em fornos e a utilização em caldeiras e outras mais vantajosas, como é o caso da gaseificação e da pirólise, também sendo comum a utilização para co-geração, em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética produzindo simultaneamente energia elétrica e calor útil (Aneel, 2005).

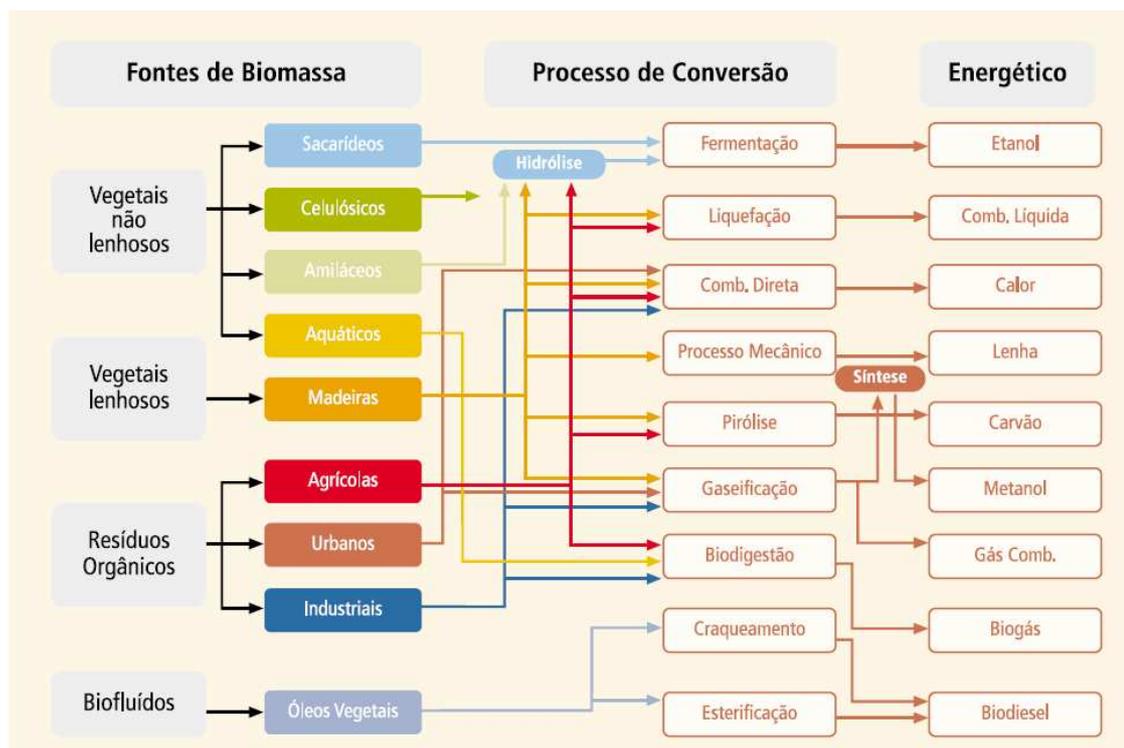
O uso da biomassa para a geração de energia está tradicionalmente relacionado a países pobres e setores menos desenvolvidos e também a problemas ambientais como desertificação e desflorestamento. Entretanto, essa visão vem sendo mudada graças ao seu uso crescente como vetor energético em sistemas de geração mais eficientes, principalmente em países industrializados e também pelo reconhecimento de suas vantagens ambientais, principalmente no que se refere às emissões de CO₂ e enxofre.

Vários tipos de biomassa podem ser utilizadas para a geração de energia:

- Biomassa sólida: palha e bagaço da cana-de-açúcar, resíduos animais e agrícolas como casca de arroz, casca de castanha de caju e outras;
- Biomassa líquida: óleo de soja, óleo de mamona, óleo do pinhão manso e outras oleaginosas, além do bioálcool originado da cana-de-açúcar e o álcool celulósico;
- Biomassa gasosa: metano oriundo da decomposição anaeróbica do vinhoto (líquido originado processo de fabricação do bioálcool), rejeitos de animais como o esterco de boi, porco e outros.

O aproveitamento da biomassa pode ser feito pela combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte ou quebra), por processos termoquímicos (pirólise, gaseificação, liquefação e transesterificação) ou por processos biológicos (digestão anaeróbica e fermentação).

As principais tecnologias de aproveitamento estão descritas no diagrama apresentado na figura 6.



Fonte: Aneel, 2005.

Figura 6. Diagrama Esquemático dos Processos de Conversão Energética da Biomassa

A combustão direta é o processo pelo qual a biomassa é queimada diretamente produzindo calor e energia, com uma eficiência de 20 a 40 %.

A pirólise ou carbonização consiste na transformação de certo combustível, normalmente a lenha, em outro com características energéticas diferentes do material de origem, produzindo essencialmente o carvão. O processo normalmente ocorre a temperaturas entre 300 e 500 °C, na “quase-ausência” de ar, até que todo material volátil tenha sido retirado do combustível de origem. O produto final tem uma densidade energética duas vezes maior do que o produto inicial, além de queimar com temperaturas mais elevadas.

A relação entre a quantidade de lenha necessária para a produção do carvão varia muito, de acordo com as características de cada material, sendo normalmente necessário de 2 a 10 toneladas de lenha para a geração de uma tonelada de carvão vegetal (Aneel, 2005).

Quando se aumenta a temperatura da reação para 800/900 °C, a pirólise é conhecida como “pirólise rápida”, na qual cerca de 60 % do material de origem é

transformado em um gás rico de hidrogênio e apenas 10 % de carvão sólido, podendo assim a pirólise ser um método alternativo para a produção de hidrogênio.

Uma outra maneira para a produção de hidrogênio a partir da biomassa é o processo de gaseificação consistindo na conversão de um combustível sólido em combustível gasoso, por meio de reações termoquímicas envolvendo vapor quente e ar ou oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica, ou seja, o suficiente para que ocorra a combustão. O gás resultante do processo da gaseificação é uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e nitrogênio, variando as proporções dependendo do processo utilizado (Asadullah e colaboradores, 2002).

Durante a liquefação a biomassa é aquecida a uma temperatura de 252 – 367 °C na presença de água a uma pressão de 5 – 20 MPa, na ausência de ar, obtendo um produto líquido. Solvente ou catalisador podem ser adicionados ao processo. Uma desvantagem do processo é que as condições de operação são difíceis de serem alcançados (Ni e colaboradores. 2006).

Outro processo é a transesterificação na qual óleos vegetais reagem com um produto intermediário ativo (metóxido ou etóxido) produzido a partir da reação do metanol ou etanol, com uma base forte. Os produtos desta reação são o biodiesel, uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos, e a glicerina (Aneel, 2005).

O éster formado pela reação de transesterificação, pode ser utilizado em motores de combustão interna, pois possui características físico-químicas semelhantes ao do diesel.

Uma outra forma do aproveitamento da biomassa para a produção de energia é a fermentação que diferente da gaseificação, pirólise e a transesterificação, é um processo biológico em que os açúcares de plantas como a cana-de-açúcar, batata e beterraba são convertidos em álcool pela ação de microorganismos, as leveduras. O produto final é em maior proporção o etanol e em menor quantidade o metanol, podendo ser utilizado diretamente como combustível ou misturado à gasolina (cerca de 20 %) em motores de combustão interna (Haandel, 2000).

Um outro processo biológico utilizado na conversão da biomassa em energia é a digestão anaeróbica, onde assim como na pirólise, todo o procedimento ocorre na ausência de oxigênio, entretanto, neste caso a decomposição ocorre pela ação

de bactérias. Esse processo ocorre naturalmente em todos os compostos orgânicos na natureza.

O principal tipo de biomassa que é utilizada no processo de digestão anaeróbica são rejeitos industriais como o vinhoto e o lixo, esterco de animais, resíduos agrícolas e de indústrias etc. O processo tem como principal produto o biogás, que é formado por metano e dióxido de carbono, e o resíduo que é gerado ao final da reação pode ser utilizados como fertilizante (Haandel, 2000).

Várias são as formas para a conversão da biomassa em energia, porém sua utilização ainda é muito restrita, embora vários estudos estejam sendo desenvolvidos a respeito de seu melhor aproveitamento com objetivo de alcançar sua máxima eficiência com um mínimo teor de emissões de poluentes.

Além de muitos incentivos, vários ainda são os entraves relacionados ao uso da biomassa para a geração da energia como: os altos custos da produção, a baixa eficiência dos processos termodinâmicos e o transporte. Outras questões são alvos de discussão quando se fala em bioenergia já que as culturas não apresentam regularidade na produção, perda de biodiversidade devido à formação de monoculturas, o uso intensivo de defensivos agrícolas. Porém esses obstáculos tende a ser superados a médio e longo prazo pelo aprimoramento e eficiência de tecnologia de conversão energética da biomassa (Aneel, 2005).

Um outro grande problema relacionado à bioenergia é a competição entre as culturas alimentícias e as monoculturas, causando uma elevação no preço dos alimentos, porém isso seria superado se existissem zoneamento das áreas de plantio dos biocombustíveis, levando sempre em conta as questões ambientais e também econômicas, já que a bioenergia será um meio para melhorar a qualidade de vida da população e não somente uma forma de geração de energia. É importante ressaltar que para esse zoneamento funcionar de uma forma eficaz é importante levar em conta alguns aspectos como clima, solos, biodiversidade, mercados locais e os aspectos sociais de cada região (Brack, 2008).

Assim, além de ambientalmente favorável, o uso bem estruturado e racional da biomassa só tende a beneficiar regiões menos desenvolvidas gerando empregos e diminuindo o êxodo rural e também a dependência de energia externa.

2 O SISTEMA DE COGERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA

2.1 CONCEITO

O processo de cogeração é a geração simultânea de energia térmica e mecânica a partir de uma mesma fonte de energia primária. A energia mecânica pode ser utilizada para produzir trabalho (por exemplo, no acionamento de moendas em usinas de açúcar e álcool) ou transformada em energia elétrica através de um gerador de eletricidade.

Os principais mercados que empregam o sistema de cogeração são aqueles que utilizam grandes quantidades de vapor em seu processo industrial, como:

- Açúcar e álcool;
- Alimentos e bebidas;
- Papel e celulose;
- Têxtil;
- Químico;
- Petroquímico.

Dentro do setor industrial, os segmentos de açúcar e álcool, papel e celulose, alimentos e bebidas são os que mais utilizam a biomassa, pela grande disponibilidade de subprodutos (bagaço de cana, vinhoto, resíduos e cascas de madeira, licor negro) (BEN, 2007).

2.2 A COGERAÇÃO NO SEGMENTO DE PAPEL E CELULOSE

O segmento de papel e celulose apresenta características que são particularmente interessantes para a cogeração, já que é exigida uma grande quantidade de vapor e energia nos processos industriais.

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose (ANFPC) o segmento é dividido em três grandes grupos industriais:

- As fabricantes apenas de papel, comprando a celulose;
- As fabricantes apenas de celulose;
- As fabricantes de papel e celulose, conhecidas como integradas.

Como o processo da fabricação de celulose produz vários subprodutos na forma de biomassa (resíduos, cascas, lixívia), as indústrias produtoras de celulose apresentam uma maior porcentagem de eletricidade no processo de cogeração sendo praticamente auto-suficiente. Nas indústrias integradas, o consumo de eletricidade é maior, logo apesar da alta produção de biomassa a produção de energia pelo sistema de co-geração não é alto suficiente. Nas indústrias que produzem apenas o papel a produção de energia é muito reduzida, já que a quantidade de subprodutos é pequena, sendo necessária à compra de energia que em maior parte é de origem hidroelétrica (Coelho e colaboradores 1993 e 1996).

Segundo Coelho e colaboradores (1996) o processo de cogeração em grupo por indústrias integradas é responsável por 40 % de toda a produção de papel e celulose do país, com processos mais eficientes, como é o caso da gaseificação da lixívia e resíduos da produção, é capaz de reduzir cerca de 80 % das emissões de CO₂, além de proporcionar a auto-suficiência energética dessas indústrias.

2.3 A COGERAÇÃO NO SEGMENTO DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Devido a grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar excedente na produção de álcool e açúcar praticamente todo o setor sucro-alcooleiro são energeticamente auto-suficientes (Coelho e colaboradores, 1996).

A moagem de uma tonelada de cana para qualquer finalidade produz em média 250 kg de bagaço como subproduto. Para a produção de 1 MWh de energia através do sistema de cogeração, é necessário a queima de 6,5 toneladas de bagaço (Camargo, 1996).

A geração de energia elétrica através da queima do bagaço na agroindústria sucroalcooleira é uma prática antiga, onde a energia produzida pela cogeração permite um aproveitamento de cerca de 15 % da energia total do bagaço (Coelho e colaboradores, 1996).

Na fabricação de açúcar e álcool, cerca de 70 % do consumo de energia ocorre na forma térmica, sendo os 30 % restantes, responsáveis pelo acionamento elétrico e mecânico de equipamentos e geradores, mais perdas ocorridas no trajeto (Coelho e colaboradores 1996).

O vapor, fonte de energia térmica, alcança as turbinas transformando-se em energia mecânica para movimentar as moendas de cana-de-açúcar. E, ao passar pelos geradores, a energia mecânica transforma-se em energia elétrica. Parte das turbinas movimenta equipamentos como turbo bombas, preparo e moagem de cana, e outra parte, movimenta geradores, produzindo energia elétrica (Tolmasquim e colaboradores, 1999).

Cogeração é um meio de cortar custos de energia e emissões de poluentes para o meio ambiente, já que é uma forma interessante de produção de energia. Porém existem alguns pontos negativos no processo de cogeração, como a baixa eficiência do processo e também o fato de que o vapor e água quente não podem ser levados a longas distâncias, logo deverá existir demanda local para a produção (Cunha, 2000).

3 O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL E O BIODIESEL

3.1 O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL - ETANOL

O etanol é um excelente combustível automotivo, já que apresenta um índice de octanagem maior que o da gasolina e uma menor pressão de vapor. O álcool anidro apresenta um poder calorífico inferior e superior a 21,2 e 23,4 MJ/L por litro, respectivamente, contra 30,1 e 34,9 MJ/L da gasolina (Strapasson e Job, 2006).

Os benefícios encontrados no etanol levaram ao desenvolvimento de motores movidos somente a álcool e também a álcool e gasolina no Brasil, o etanol pode ser encontrado de duas maneiras: anidro e hidratado. O álcool anidro possui menos água em sua composição, sendo o mais utilizado para a mistura com a gasolina, que dentre outros benefícios, sua adição à gasolina lhe confere um poder antidetonante, tendo em vista sua elevada octanagem (Strapasson & Job, 2006).

O álcool hidratado é mais utilizado em motores movidos somente a álcool, sendo em média 4,5 % mais barato do que o anidro, no entanto ele apresenta um rendimento de 20 % a 27 % menor que a gasolina (Strapasson & Job, 2006).

A indústria automobilística sempre considerou o álcool um combustível viável, porém por muito tempo à gasolina passou a ser mais barata e disponível que o etanol, no entanto, na década de 70, por causa da crise do petróleo, surgiu em 1975 o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), propiciando melhorias genéticas e criação de sementes adaptadas, melhorias tecnológicas nas usinas e destilarias e desenvolvimentos na indústria automobilística. Pouco mais de dez anos depois de lançado o programa, entre 1986 e 1989, mais de 90 % dos automóveis fabricados no Brasil eram movidos a álcool hidratado. A produção de etanol atingiu um pico de 12,3 % bilhões de litros na safra de 1986-87 (Moreira & Goldemberg, 1997).

O ciclo do Pró-Álcool teve seu fim ao final da década de 80 com uma crise gerada pelo desabastecimento do vasto mercado nacional que havia sido criado. O financiamento ao programa tornou-se escasso a partir de 1987, enquanto o mercado internacional de açúcar teve seus preços em ascensão. Estes fatores, por um lado desestimularam a expansão e a renovação dos canaviais e, por outro, levaram os

produtores a desviar a matéria-prima da produção do etanol para a de açúcar, visando principalmente à exportação. Como resultado ocorreu um forte desabastecimento do biocombustível no final de 1989. Ironicamente, chegou-se a importar metanol de origem fóssil e a adicionar 5 % de gasolina no álcool pra ajudar a abastecer a frota de veículos. Na década de 90, várias das medidas que entraram em vigor com o Pró-Álcool deixaram de vigorar. Das medidas que compunham o projeto original, resta hoje apenas a obrigatoriedade da mistura de 25 % de álcool anidro à gasolina (Rodrigues & Ortis, 2006).

Um dos principais agravantes que a falta de álcool trouxe ao mercado brasileiro foi a falta de confiança nos empresários do setor sucroalcooleiro, que foram movidos especificamente pelo lucro faltando com compromisso com o consumidor (Morceli, 2006).

Contudo, não se pode esquecer que as indústrias sucroalcooleira, juntamente com o setor automobilístico e com apoio de programas do governo, foi capaz de “inventar” um combustível substituto do petróleo, que além de utilizar insumos em sua maior parte nacionais, tem um grande apelo ambiental.

Hoje, principalmente por causa de incentivos lançados pelo governo federal após o ano 2000, como por exemplo, a chamada “frota verde” com o intuito de aumentar o consumo do álcool combustível, percebe-se o crescimento de suas vendas especialmente após o lançamento de carros flex fuel em novembro de 2003 pela Volkswagen. A partir de então, houve um crescimento considerável na vendas de carro movido a gasolina e a álcool hidratado, de modo que em 2005 das 1.631.217 unidades vendidas internamente, 895.002 unidades eram a álcool ou flex fuel, ou seja, 54,87 %. Em 2006, tomando-se por base os dados de janeiro e junho, esse percentual atingiu 73,80 %, com 622.508 unidades a álcool ou flex fuel, para o total de 843.521 carros comercializados no período (Morceli, 2006). Esses dados podem ser vistos na figura 7.

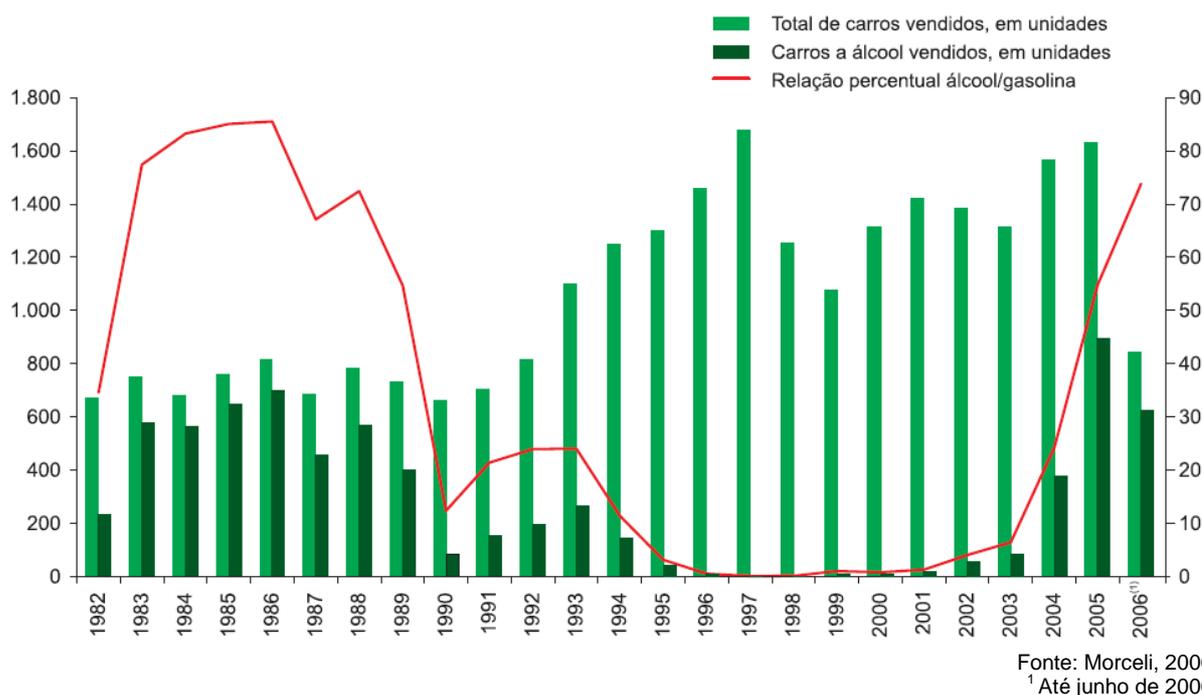


Figura 7. Volume de vendas de carros leves movidos a álcool anidro e a gasolina

Esse aumento nas vendas de álcool anidro diminui substancialmente as emissões de poluentes atmosféricos, já que alguns estudos indicam que cada metro cúbico de álcool anidro evita a emissão de 2,7 toneladas equivalentes de CO₂ já que as plantas utilizam esse dióxido de carbono como matéria prima em seu processo de crescimento. Outros estudos indicam que com a mistura de 10 % de etanol à gasolina há uma diminuição de emissões de 32 % de CO e 12 % de hidrocarbonetos totais e a concentração de aldeído na atmosfera não sofreu alteração, enquanto as emissões de aldeídos são um pouco maiores para o etanol do que para a gasolina, porém menores que as emissões do diesel. No entanto, apesar emitir mais que a gasolina, os aldeídos que são lançados a atmosfera pelo etanol são menos tóxicos que os emitidos pela gasolina e pelo diesel (Morceli, 2006).

3.1.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL

Já em 1917, o pesquisador Alexander Graham Bell chamava a atenção para os benefícios da produção de álcool, apontando as inúmeras fontes renováveis que

poderiam ser utilizadas para sua fabricação, como: serragem, a maior parte dos vegetais e até o lixo urbano (Strapasson & Job, 2006).

O etanol pode ser obtido de duas formas: por síntese química e por fermentação (Machado & Abreu, 2006).

A produção de etanol através da síntese química é realizada a partir de hidrocarbonetos leves como o eteno, o etino e gases de petróleo. Esse processo somente apresenta alguma vantagem econômica em países que possuem grandes reservas de petróleo e avançadas indústrias petroquímicas. Uma enorme desvantagem deste processo é o fato da matéria-prima utilizada ser de origem fóssil (Strapasson & Job, 2006).

O processo fermentativo para a produção de etanol é o mais utilizado no Brasil e na maioria dos países. Ele consiste em três etapas distintas: preparo do substrato, fermentação e destilação do fermentado. No processo de preparação do substrato a matéria-prima é tratada para obter os açúcares fermentescíveis. A fermentação é a etapa em que os carboidratos são transformados em álcool e gás carbônico. A destilação é o processo final onde o etanol é separado do caldo fermentativo e purificado (Machado & Abreu, 2006).

Qualquer produto que contenha uma quantidade considerável de carboidratos podem ser utilizados para a produção de etanol, no entanto, alguns fatores devem ser considerados para a viabilidade do processo: volume de produção, rendimento e o custo da produção. De acordo com os carboidratos presentes na matéria-prima, elas podem ser classificadas em três diferentes grupos (Machado & Abreu, 2006):

- **Materiais açucarados:** contém carboidratos com 6 (monossacarídeo) e 12 átomos de carbono (dissacarídeo), como glicose, frutose e maltose. Ex: cana-de-açúcar, beterraba açucareira, frutas etc.
- **Materiais amiláceos:** contém carboidratos mais complexos como amido e insulina que podem ser quebrados em glicose por hidrólise ácida ou pela ação de enzimas num processo conhecido como malteação ou sacarificação. Ex: milho, cevada, trigo, mandioca etc.
- **Materiais celulósicos:** constituídos de celulose, e apesar de estarem disponíveis em grandes quantidades, a produção de etanol a partir desses materiais ainda não é viável economicamente, já que para se tornarem

fermentescíveis, devem passar por um processo complexo de hidrólise ácida.

Ex: palha, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de fábricas de papel etc.

Na tabela a seguir serão comparados algumas matérias-primas açucaradas, amiláceas e celulósicas para a produção de etanol.

Tabela 2. Potencialidade de algumas matérias-primas açucaradas e amiláceas em carboidratos e etanol

Matéria-prima	Carboidratos totais (%)	Produtividade agrícola (t/ha)	Produtividade carboidrato (t/ha)	Potencialidade em etanol (m ³ /ha)
Araruta	28,9	12	3,5	2,5
Batata	12	20	2,4	1,6
Batata-doce	26,1	17	4,4	3,2
Beterraba	15	15	2,2	1,6
Cana-de-açúcar	12-17	77	9,2-13	6,0 - 9,0
Inhame	26,8	25	6,7	4,8
Mandioca	34	13,5	6,8	4,9
Milho	66	3,5	2,3	1,6
Sorgo	67	2,3	1,6	1,1
Trigo	65	2,3	1,5	1,1

Fonte: Machado e Abreu, 2006.

De todas as matérias-primas utilizadas para a produção de etanol, a cana-de-açúcar é a mais utilizada para a fabricação de etanol já que apresenta uma melhor produtividade agrícola e rendimento industrial frente às demais, apresentando uma taxa de crescimento de 4 % ao ano e uma baixa nos custos de 3 % ao ano desde os incentivos do Pro-álcool. Uma outra vantagem de se produzir álcool combustível a partir da cana-de-açúcar é que a atividade agrícola que apresenta baixos índices de erosão do solo e a utilização de pesticidas e insumos agrícolas é relativamente baixo (Marceli, 2006).

Um outro benefício no cultivo da cana-de-açúcar está no fato da utilização da água in natura que é praticamente nulo, sendo a água utilizada provenientes do processo produtivo (tratada ou não) e do processo natural das chuvas (Marceli, 2006).

No entanto, é importante ressaltar que todos os tipos de culturas agrícolas apresentam algum tipo de impacto ambiental, considerando as alterações que ocorrem na biodiversidade natural. Porém, quando se utiliza práticas adequadas de manejo, respeitando as características específicas de cada cultura e região, é possível uma diminuição considerável nos possíveis impactos ao meio ambiente.

Um fator negativo no cultivo da cana-de-açúcar está na utilização de queimadas como procedimento para a eliminação da palha para facilitar a colheita manual, no entanto, essa prática emite uma enorme carga de poluentes na atmosfera, sendo os óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), compostos aromáticos, materiais particulados e hidrocarbonetos que são mais lançados (Strapasson & Job, 2006).

Hoje, já existe uma lei no estado de São Paulo que obriga a diminuição gradativa das queimadas nas plantações de cana-de-açúcar. Medidas similares já estão sendo adotadas por outros estados (Strapasson & Job, 2006).

Um outro grande problema relacionado à produção do álcool são os subprodutos gerados durante o processo industrial como o bagaço da cana e o vinhoto ou vinhaça que é um efluente líquido originado após a utilização do caldo de onde foi extraído o álcool, o volume deste subproduto é relativamente grande já que a cada litro de álcool produzido, são gerados de 15 a 20 litros de vinhoto (Machado & Abreu, 2006).

No passado, o vinhoto era considerado somente um resíduo oriundo da produção do álcool, atualmente esse líquido rico em nutrientes tem tido ampla utilização como fertilizante na lavoura. Uma outra forma de aproveitamento deste subproduto é a decomposição anaeróbica realizada em biodigestores para a geração do biogás, essa forma de produção de energia será discutida com mais detalhes no capítulo 5.

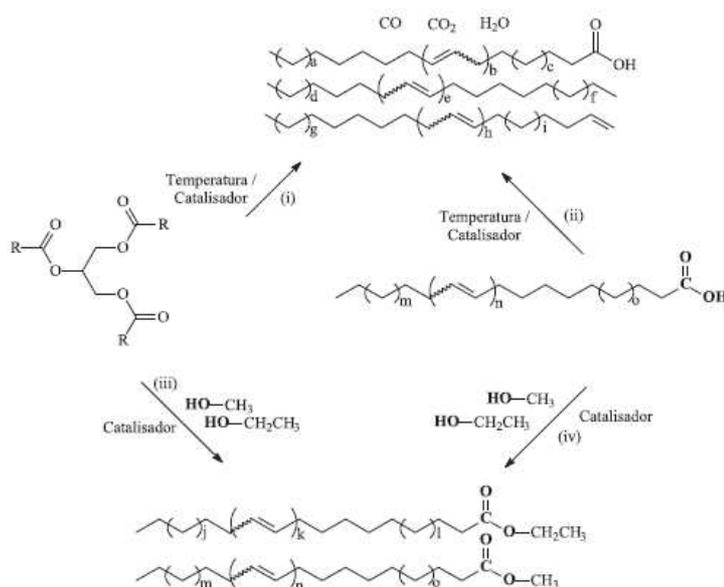
Como já discutido no capítulo 3, o bagaço da cana-de-açúcar tem sido amplamente utilizado para a geração de energia no processo de cogeração.

A diminuição das queimadas e o aproveitamento dos subprodutos da produção do álcool têm causado uma diminuição na taxa de poluentes emitidos pelas usinas. Estes pontos são fundamentais para garantir a sustentabilidade na produção de álcool e cana-de-açúcar (Marceli, 2006).

3.2 O BIODIESEL

Desde 1970, o Brasil tem realizado pesquisas relacionadas ao desenvolvimento do biodiesel, que primeiramente era extraído do óleo de dendê. Em 1980, o Brasil registrou a primeira patente relacionada ao processo de produção do biodiesel (Abreu e colaboradores, 2006).

O biodiesel é um combustível obtido a partir de óleos vegetais novos e residuais, gorduras animais ou ácidos graxos que pode ser obtido a partir de processos como o craqueamento na qual acontece a quebra de moléculas por aquecimento, a temperaturas acima de 350 °C, formando uma mistura de compostos químicos com características semelhantes a do petróleo, a transesterificação é o processo pelo qual triglicerídeos reagem com álcoois (etanol ou metanol) na presença de um catalisador dando origem a monoésteres de ácidos graxos, já na esterificação, a reação ocorre com um ácido graxo e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador resultando em monoésteres de ácido graxo (Suarez e Meneghetti, 2007). A figura 8 ilustra as principais reações que são utilizadas para a produção do biodiesel.



Fonte: Suarez e Meneghetti, 2007.

Figura 8. Obtenção de biodiesel a partir de ácidos graxos e triglicerídeos a partir de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de ácidos graxos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos.

Atualmente, o processo que está sendo mais estudado é produção do biodiesel a partir da transesterificação utilizando etanol como reagente devido sua elevada disponibilidade. Este processo pode ocorrer de diferentes formas, utilizando catalisadores homogêneos (quando o meio reacional encontra-se em apenas uma fase) ou catalisadores heterogêneos (quando os reagentes e o catalisador estão em fases distintas) (Abreu e colaboradores, 2006).

O processo de transesterificação que tem sido amplamente realizado, principalmente com óleo de soja e metanol, utiliza catalisadores homogêneos, como hidróxido de sódio e potássio, obtendo como subproduto a glicerina e sabão, o que torna sua separação e purificação tecnicamente difícil e onerosa (Demirbas, 2003).

A utilização de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação torna o processo de separação mais simples e sem a necessidade da aplicação de solventes, além da possibilidade da regeneração do catalisador no final da reação.

Vários tipos de catalisadores heterogêneos estão sendo utilizados no processo de transesterificação para a produção de biodiesel, alguns com caráter ácido como a zircônia-alumina dopada com tungstênio (Furuta e colaboradores, 2004), Nb_2O_5 , $NbPO_4$ e outros com caráter básico como é o caso das bases CaO , $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $CaCO_3$ (Gryglewicz e colaboradores, 1999 & Suppes e colaboradores, 2001)

Como já mencionado anteriormente, além da transesterificação, outros processos vem sendo utilizados na produção do biodiesel. Dentre eles, o processo de esterificação vem se destacando pela possibilidade da utilização de resíduos ácidos, como é o caso do óleo de fritura usado.

A Esterificação é o processo de obtenção de um éster a partir da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, pela substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxíla (-OR) do álcool, havendo eliminação de água. Conforme pode ser visto na figura 9.

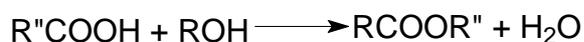


Figura 9. Reação de esterificação

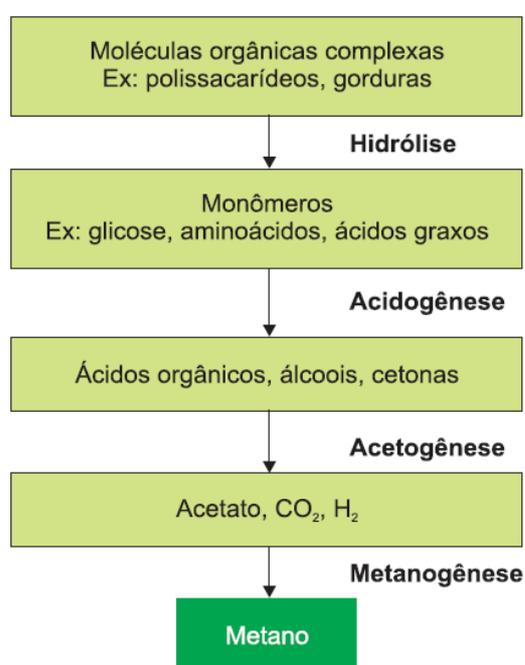
Uma vantagem das reações de esterificação frente às reações de transesterificação para a fabricação de biodiesel é que seu subproduto é a água, e não o glicerol, o que a torna ambientalmente favorável.

Semelhantemente à transesterificação, a catálise homogênea é a mais utilizada na esterificação, porém são usados catalisadores com alto índice de acidez, como é o caso do ácido sulfúrico, porém este material é muito corrosivo o que diminui a vida útil dos equipamentos utilizados na reação.

Desta forma, a fim de tornar as condições da reação de esterificação menos severas, vários estudos estão sendo desenvolvidos no processo de catálise heterogênea pela esterificação de ácidos graxos, os quais vêm se destacando as zeólitas, sílicas, aluminas impregnados com ácido sulfúrico e também materiais a base de nióbio que serão estudados com mais detalhes na parte III deste trabalho (Marchetti, 2008).

4 O BIOGÁS

O biogás é o gás obtido em biodigestores anaeróbicos, que resultam da conversão da biomassa em energia, pelo processo de biodigestão anaeróbica de resíduos (agroindustriais, domésticos, etc). Sua composição básica é CH_4 e CO_2 na proporção de 55 a 65 % de CH_4 , sendo o restante CO_2 (Lamo, 1991). A figura 10 ilustra as etapas na formação do biogás pelo processo de digestão anaeróbica.



Fonte: Bitton, 2005. Adaptado.

Figura 10. Etapas da formação do metano (biogás).

Os biodigestores são sistemas fechados de decomposição anaeróbica, onde os gases gerados são recolhidos para posterior utilização. Existem vários modelos de biodigestores que são utilizados dependendo da característica do substrato utilizado.

Vários resíduos, ricos em matéria orgânica, podem servir de matéria-prima para o processo de digestão anaeróbica que ocorre nos biodigestores, como: vinhoto, dejetos animais, resíduos agrícolas e lixo em geral.

Com o aumento da produção de etanol a partir da cana de açúcar, surge um grande problema que é a grande quantidade de vinhoto produzido, chegando a 12 litros de vinhoto para cada litro de etanol produzido. A fermentação do vinhoto em biodigestores para a produção de biogás é uma forma de aproveitar melhor o potencial energético deste subproduto gerado a partir da produção do etanol, já que de acordo com a tabela 3, a produção de biogás representa um ganho de 67×10^3 kcal por tonelada de cana (Lamo, 1991).

Tabela 3. Balanço Energético de uma tonelada de cana-de-açúcar.

Obtenção /tonelada de cana	Valor energético (kcal)	%
250 kg de bagaço	450×10^3	49,5
70 litros de álcool	392×10^3	43,0
11,83 m ³ de biogás	67×10^3	7,5
Energia Total	909×10^3	100,0

Fonte: Lamo, 1991

A geração do biogás a partir de dejetos de animais tem sido também amplamente explorado, já que esse tipo de material apresenta também um bom potencial para a formação do biogás. Na tabela 4 estão apresentados o potencial de geração de biogás a partir de diferentes resíduos orgânicos animais (Kunz e de Oliveira, 2006).

Tabela 4. Potencial de geração de biogás a partir de diferentes resíduos orgânicos animais.

Animal (Peso vivo)	Kg esterco/Animal/dia	m ³ biogás/kg esterco	m ³ biogás/Kg SV	m ³ biogás/animal/dia
Bovino (500 kg)	10–15	0,038	0,094–0,31	0,36
Suíno (90 kg)	2,3–2,8	0,079	0,37–0,50	0,24
Aves (2,5 kg)	0,12–0,18	0,050	0,31–0,62	0,014

SV = Sólidos Voláteis

Fonte: Oliveira, 1993.

A energia produzida pelo biogás pode ser utilizada para a geração de energia térmica e elétrica, propiciando as usina sucroalcooleira e as fazendas de criação de suínos, bovinos o aproveitamento dessa energia para o abastecimento próprio e a venda de algum eventual excedente.

5 A ENERGIA DO HIDROGÊNIO

Existem hoje várias formas para a produção de hidrogênio, algumas já alcançaram à maturidade tecnológica enquanto outras se encontram ainda em desenvolvimento:

- A partir de combustíveis fósseis;
- A partir da eletrólise da água;
- A partir de processos de termoquímicos utilizando biomassa;
- A partir de processos biológicos.

A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis é atualmente a mais difundida. Porém, ela não constitui uma solução definitiva, já que todas as suas fontes têm um tempo de vida limitado. Ela poderia se constituir em uma solução inicial, para a obtenção de pequenas quantidades. Sua eficiência é de 85 - 90 %, além de gerar CO₂, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. A geração de hidrogênio a partir da eletrólise da água continua sendo uma solução de difícil disponibilidade, devido aos altos custos do processo.

Atualmente, os processos termoquímicos utilizando biomassa e os processos biológicos são os mais estudados, sendo formas sustentáveis de produção de hidrogênio.

5.1 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA BIOMASSA

Dos processos termoquímicos de conversão da biomassa em energia, os que são mais utilizados para a produção de hidrogênio são a pirólise e a gaseificação.

5.1.1 HIDROGÊNIO A PARTIR DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

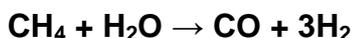
A pirólise é o aquecimento da biomassa a uma temperatura de 377 – 537 °C a 0,1 – 0,5 MPa na ausência de ar, convertendo a biomassa em óleos líquidos, carvão sólido e gás. A pirólise pode ser classificada em pirólise lenta e rápida. Como o produto principalmente da pirólise lenta é o carvão, esse procedimento não é normalmente utilizado para a produção de hidrogênio. A pirólise rápida ocorre a uma temperatura elevada, em que a biomassa é rapidamente aquecida na ausência de ar, formando vapor e conseqüentemente condensa formando um líquido escuro. Os produtos da pirólise rápida podem ser obtidos nas três fases sólido, líquido e gasoso (Jalan, 1999):

- Os produtos gasosos incluem H₂, CH₄, CO, CO₂ e outros gases orgânicos dependendo da natureza da biomassa utilizada no processo;
- Os produtos líquidos incluem alcatrão e óleos que permanecem no estado líquido à temperatura ambiente como acetona, ácido acético etc;
- Os produtos sólidos são compostos principalmente de carvão e outros materiais inertes.

Embora a maioria dos processos da pirólise seja destinada para a produção de biocombustível, o hidrogênio pode ser produzido diretamente através da pirólise rápida ou instantânea dependendo de fatores como o tempo da reação e a temperatura do processo ser alta o suficiente para o processo acontecer da seguinte forma:



O metano e outros hidrocarbonetos leves podem ser convertidos pelo processo de reforma a vapor para a formação de mais hidrogênio:



Além dos produtos gasosos, os produtos oleosos podem ser igualmente utilizados para a produção de hidrogênio. O óleo da pirólise pode ser separado em duas frações baseado em sua solubilidade em água, onde a fração solúvel em água pode ser utilizada para a produção de hidrogênio (Evans e colaboradores, 2003).

Para aumentar o resultado na produção de hidrogênio, estudos mostraram que a utilização de catalisador a base de níquel, o rendimento pode chegar a 90 %. Com o processo de reforma a vapor, o rendimento na produção de hidrogênio pode ter um aumento ainda mais considerável.

Temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência e tipo de catalisador utilizados no processo de pirólise são parâmetros importantes no controle da reação, desta forma, a escolha do reator é um fator importante para melhorar o rendimento da reação. O reator de leito fluidizado tem apresentado melhores rendimentos na produção de hidrogênio a partir da pirólise da biomassa, pois apresenta uma melhor taxa de aquecimento (Dermibas, 2002).

A fim de avaliar a produção de hidrogênio através da pirólise, vários tipos de biomassa estão sendo intensamente estudados nos últimos anos. Resíduos agrícolas, resíduos não aproveitados como plástico, vários tipos de biomassa e polímeros sintéticos, tem sido amplamente testados no processo de pirólise para a produção de hidrogênio.

5.1.2 HIDROGÊNIO A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa pode ser gaseificada em altas temperaturas (acima de 727 °C). As partículas de biomassa sofrem oxidação parcial resultando em gás e uma produção de carvão. O carvão é finalmente reduzido para formar H₂, CO, CO₂ e CH₄. Este processo de conversão pode ser expresso como:



Diferentemente da pirólise, a gaseificação da biomassa sólida é realizada na presença de O₂. Além disso, a gaseificação não visa produzir bio-óleos e carvão. O

processo de gaseificação é aplicável para a biomassa que contém um teor de umidade menor que 35 % (Demirbas, 2002).

Um dos aspectos mais importantes a ser considerados durante a gaseificação da biomassa é a formação de alcatrão que acontece durante o processo. O alcatrão não desejado pode ocasionar a formação de aerossóis e a polimerização para estruturas mais complexas, que não são favoráveis para a produção de hidrogênio.

Atualmente existem três métodos para minimizar a formação de alcatrão: gaseificador adequado, operação e controle apropriado da reação e catalisadores.

Os parâmetros de operação, como temperatura, agente gaseificante e o tempo de residência, desempenham um papel importante na formação e decomposição do alcatrão. Alguns estudos mostram que o alcatrão pode ser termicamente quebrado em temperatura acima de 1000 °C (Milne e colaboradores, 1998). O uso de alguns aditivos dentro do gaseificador também ajuda na redução do alcatrão (Corella e colaboradores, 1999). Catalisadores não só reduzem o conteúdo do alcatrão, mas também melhora a qualidade do gás e a eficiência de conversão, sendo os catalisadores a base de níquel e metais alcalinos os mais utilizados para o sistema de gaseificação (Ni e colaboradores, 2006).

Como os produtos da gaseificação são principalmente gases, este processo é mais favorável para a produção de hidrogênio do que a pirólise.

Vários estudos estão sendo realizados com intuito de aperfeiçoar o processo de gaseificação para produção de hidrogênio, variando os tipos de biomassa e condições operacionais. A utilização de um reator de gaseificação de leito fluidizado junto com catalisadores apropriados é possível alcançar uma produção de hidrogênio de aproximadamente 60 %. Tal eficiência na gaseificação da biomassa é uma alternativa atraente para a produção de hidrogênio, levando em conta toda questão ambiental, e quando comparando os custos de produção do processo de gaseificação da biomassa com o processo de reforma a vapor para a produção de gás natural, a síntese do hidrogênio tende a ser economicamente viável.

No entanto, convém notar que o gás hidrogênio é normalmente produzido junto com outros gases. Deste modo, é necessária a separação e purificação do H₂. Atualmente, vários métodos como a absorção de CO₂ e uma membrana de

separação, têm sido desenvolvidos com sucesso para a purificação do gás hidrogênio (Ni e colaboradores, 2006).

Desta forma, espera-se que a conversão termoquímica da biomassa, sobretudo os sistemas de gaseificação de leito fluidizado esteja disponível em grande escala para a produção de hidrogênio num futuro próximo.

5.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O aspecto da produção biológica do hidrogênio já era conhecido há um século atrás. Quando a crise do óleo estourou nos anos 70, a tecnologia começou a receber maior atenção, especial dentro do processo fotossintético. Entretanto esses trabalhos ainda estão na escala de laboratório e suas aplicações práticas precisam ainda ser demonstradas (Levin e colaboradores, 2004).

As principais formas de produção de biológica de hidrogênio são:

- Biofotólise direta;
- Biofotólise indireta;
- Reação de reforma biológica;
- Foto-fermentação;
- Fermentação na ausência de luz.

Parte III - Resultados



METODOLOGIA

Além da parte teórica de levantamento das várias possibilidades de aproveitamento, energético da biomassa, procurou-se também desenvolver no laboratório, a reação de esterificação para obtenção de biodiesel. Assim optou-se pela esterificação do ácido oléico com etanol sobre catalisadores a base de nióbio, mais especificamente; óxido de nióbio e fosfato de nióbio, ambos fornecidos pela Companhia Brasileira de Mineração – CBMN. A reação de esterificação foi acompanhada pela determinação do índice de acidez após 8 horas de reação e pela Ressonância Magnética Nuclear – RMN.

Para a reação de esterificação do ácido oléico serão testados os catalisadores Nb_2O_5 e NbPO_4 , calcinados a 250 e 300 °C respectivamente por 2 h para a remoção de água e outras impurezas.

O processo foi realizado em um reator de vidro com 500 mL de capacidade provido de uma camisa de circulação de água aquecida com agitação magnética e pressão atmosférica, sob refluxo por 8 h a temperatura constante de 70 °C, no qual foram adicionados o etanol absoluto P.A (Vetec), ácido oléico P.A. (Synth) e o catalisador. As concentrações dos catalisadores utilizados foram de 0,25 % em relação à massa do ácido, e a relação molar óleo-álcool foi de 1:5.

Após 8h de reação foram feitas análise de acidez com os produtos da reação de esterificação e também com o ácido oléico utilizado durante as reações. O método Ca 5-40 AOCS determina os ácidos graxos livres através da dissolução e titulação da mesma com solução de $\text{KOH } 1,78 \times 10^{-3} \text{ M}$. Para isto, são pesados 0,5 g de amostra e diluída em 50 mL de álcool etílico com 2 gotas de fenolftaleína como indicador e titulado com uma solução padrão de KOH até que se forme uma cor rosa claro persistente por 3 segundos.

Para a caracterização dos catalisadores foram realizadas medidas de área específica pelo equipamento Autosob Quantacrome 1. Os valores da área específica forma calculados pelo método BET ($p/p_0 = 0,05 - 0,30$)

A caracterização dos ésteres etílicos produzidos pela reação de esterificação utilizando catalisadores ácidos de nióbio foi realizada pela técnica de ressonância

magnética nuclear de hidrogênio (RMN – H¹), onde as amostras foram preparadas adicionando ao líquido reacional obtido a cada 2h de reação, a um tubo de RMN contendo clorofórmio deuterado. Os espectros foram medidos numa frequência de 400 MHz no equipamento JEOL Eclipse +400 e os sinais de solvente foram utilizados como referência interna com deslocamento químico $\delta_{\text{H}}=7,25$ ppm. Foram feitas oito varreduras numa temperatura de 25°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método de BET (Brunauer-Emmet-Teller) utilizado na caracterização dos catalisadores consiste na medida de fissisorção (adsorção física) de um gás inerte, que neste caso foi utilizado o N₂. Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e a sua seletividade, já que uma elevada área específica pode prover uma maior acessibilidade dos reagentes aos seus sítios ativos. Os resultados foram fornecidos pelo software do aparelho e estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Valores da área específica os catalisadores heterogêneos

Catalisador	Área específica BET (m ² /g)
Nb ₂ O ₅ (calcinado a 250 °C)	112,8
NbPO ₄ (calcinado a 300 °C)	80,21

Com o objetivo de caracterizar qualitativamente os éteres etílicos produzidos, utilizou-se a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN – H¹)

Para fins de comparação e para observar a conversão do ácido carboxílico em ésteres etílicos, foi também realizado o espectro de RMN – H¹ do ácido oléico P.A. (Synth), apresentado na figura 11.

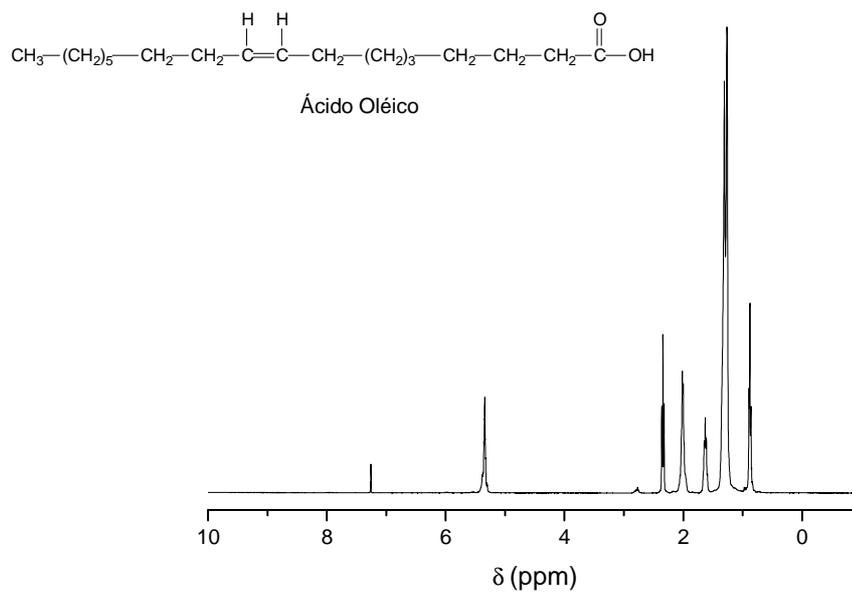


Figura 9. Espectro de RMN – H¹ do ácido oléico utilizado nas reações de esterificação

Os espectros de RMN obtidos nas reações de esterificação utilizando os catalisadores Nb₂O₅ e NbPO₄ estão apresentados nas figuras 12 e 13.

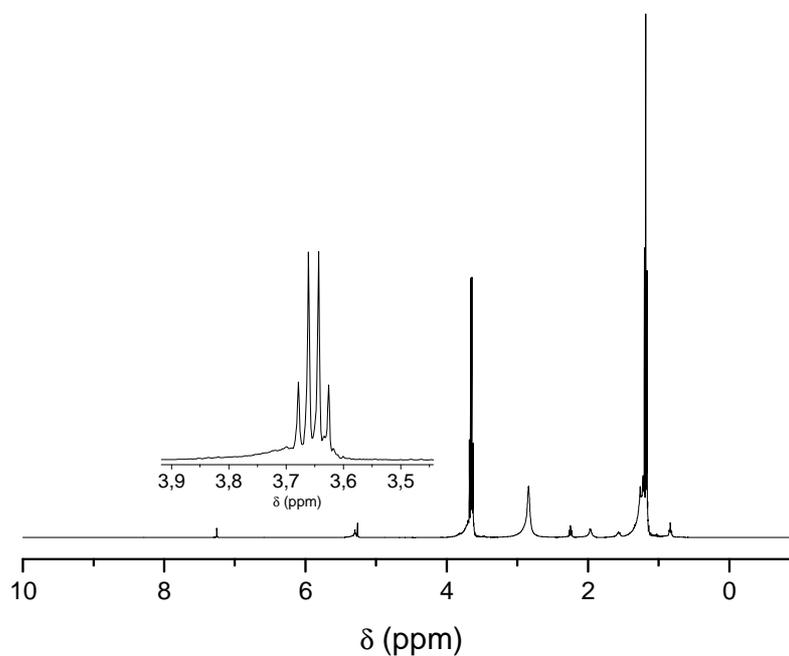


Figura 10. Espectro de RMN – H¹ dos produtos obtidos a partir da reação de esterificação do ácido oléico com etanol e NbPO₄ como catalisador

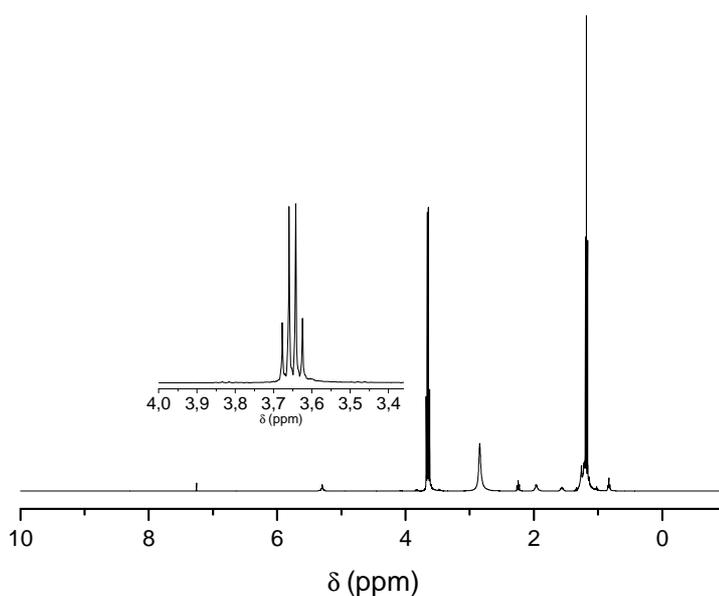


Figura 11. Espectro de RMN – H¹ dos produtos obtidos a partir da reação de esterificação do ácido oléico com etanol e Nb₂O₅ como catalisador.

É possível observar certa semelhança nos espectros de RMN - H¹ dos produtos da reação de esterificação utilizando NbPO₄ e Nb₂O₅ como catalisador, onde todos apresentam um pico característico em 3,7 ppm (quadripleto), referente ao grupo etila (CH₂CH₃) do éster etílico formado pela reação. Já o espectro do ácido oléico não apresenta nenhum pico nessa região.

O cálculo do rendimento foi obtido pela seguinte fórmula:

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Onde A₀ é a acidez inicial da amostra de ácido oléico e A é a acidez do produto de esterificação obtido pelo método Ca 5-40 AOCS, já que a acidez do ácido oléico foi de 100 %, enquanto o produto da reação de esterificação com NbPO₄ teve uma acidez de 14 % após 8h e o produto utilizando Nb₂O₅ teve uma acidez de 10,9 %.

Considerando esses valores de acidez, o rendimento calculado para o biodiesel etílico com NbPO_4 como catalisador teve um rendimento de 86 %, já quando utilizou-se Nb_2O_5 o rendimento foi de 89 %.

Diante dos resultados apresentados é possível concluir que os catalisadores se mostraram ativos durante a reação de esterificação, não apresentando diferenças em sua atividade na reação de esterificação, já que o rendimento das reações foi muito semelhante.

A fim de melhorar o rendimento das reações e diminuir a acidez do produto formado, novos catalisadores serão preparados com compostos como o sulfato e o SnCl_2 que tendem a aumentar a acidez do catalisador.

Diante da elevada eficiência apresentada pelos catalisadores testados neste trabalho, estes serão testados em reações de esterificação com óleo de fritura usado, já que assim será aproveitado um resíduo que atualmente é descartado sem nenhum tratamento.

Parte IV – Conclusão



CONCLUSÃO

Diante dos dados apresentados neste trabalho foi possível constatar que a energia provinda da biomassa é totalmente viável, apresentando inúmeras fontes e maneiras para o seu aproveitamento causando baixo ou em nenhum impacto ambiental, já que devemos repensar nossa forma de consumir e utilizar energia.

Desta forma a utilização da bioenergia tende a ser uma forma sustentável de produção de energia na qual vários subprodutos ou rejeitos podem ser utilizados para a produção de energia de forma limpa.

Os resultados das reações de esterificação se mostraram muito eficazes já que a conversão utilizando tanto Nb_2O_5 quanto NbPO_4 foram de quase 90% e apresentando uma redução significativa na acidez no produto formado após 8h de reação.

Os catalisadores de nióbio apresentaram uma boa atividade durante todo tempo de reação, já que em todos os espectros de RMN – H^1 foram observados picos característicos de éteres etílicos em todos os espectros obtidos durante a reação de esterificação.

A técnica de ressonância magnética nuclear de prótons é um método rápido (cerca de 1 min de análise) e eficiente para qualificar os éteres etílicos obtidos.

Parte V – Referências Bibliográficas



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadie, L. M.; Chamorro, J. M.; **European CO₂ Prices and Carbon Capture Investments**, Energy Economics, 2008.

Abreu, F.R., Vieira, J.N. de S., Ramos, S.Y., **Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel – Diretrizes, Desafios e Perspectivas**, Política Agrícola, nº. 3, 2006, p. 5 – 18.

Aneel - Agência Nacional de Energia Elétrica, **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 2ªed.; Brasília, 2005.

Asadullah M., Ito S., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K., **Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reator**, Journal of Catalysis, v. 208, p. 255 – 259, 2002.

Bajay, S. V.; Walter, A. C. S.; **Geração descentralizada de energia elétrica**. In: Simpósio Brasileiro Sobre Cogeração de Energia na Indústria, 1., 1989, Campinas: Unicamp, p. 19 – 42.

Brack, P., **Biocombustíveis, segurança alimentar e sustentabilidade**, Ensaio, Educ. Porto Alegre, v.1 n.10, p. 6-11, junho 2008.

Carajilescov, P., Moreira, J. M. L., **Aspectos Técnicos, Econômicos e Sociais do Uso Pacífico da Energia Nuclear**, Energia, Ambiente e Sociedade, 2005, p. 33 – 36.

Camargo, C.A. de, **Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria do Açúcar do Alcool**. IPT, São Paulo, 1996.

Coelho S. T., Ieno, G. O., Zylbersztajn, D., **Avaliação Técnica e Econômica da Cogeração de Turbinas a Gás para Indústrias de Papel e Celulose**. In: 26º Congresso Anual de Celulose e Papel. São Paulo, 1993.

Coelho S. T., Velazquez S. G., Zylbersztajn, D., **Cogeneration in Brazilian Pulp and Paper Industry from Biomass Origin to Reduce CO₂ Emissions**. In:

Developments In Thermochemical Biomass Conversion. Anais. Banff, Canadá, 1996, v. 3, p. 1073 – 1085.

Corella J., Aznar M.P., Gil J., Caballero M.A., **Biomass gasification in fluidised bed: where to locate the dolomite to improve gasification?** Energy and Fuels 13 (1999) 1122.

Corte, A. P. D., Sanquetta C. R.; **Quantificação do Estoque de Carbono Fixado em Reflorestamento de Pinus na Área de Domínio da Floresta Ambrófila Mista no Paraná**, Lavras: Cerne, UFLA, 2007.

CRECESB - Centro de Referência para a Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito, **Energia Solar – Princípios e Aplicações**, Cepel, Rio de Janeiro 2000.

Cunha, F., **Co-Geração e Ciclos Combinados**. 1 ed. CEFET/RJ, Rio de Janeiro, 2000.

Demirbas, A., **Energy Convers. Manage.** 44 (2003) 2093.

Demmig-Adams, B., Adams, W. W., **Antioxidants in Photosynthesis and Human Nutrition**, Science's Compass, 2002, vol. 298, p. 2149 – 2153.

Demirbas, A., **Hydrogen production from biomass by the gasification process**, Energy Sources 24 (2002) 59.

Evans, R., Boyd, L., Elam, C., Czernik, S., French, R., Feik, C., Philips, S., E. Chaornet, E., Parent, Y., **Hydrogen from biomass-catalytic reforming of pyrolysis vapors**, FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory, 2003.

Fedorov, A.S., Tsygankov, A.A., Rao, K.K., Hall, D.O., **Hydrogen Photoproduction by *Rhodobacter Sphaeroides* immobilised on polyurethane foam**, Biotechnology Letters, 20 (1998) 1007.

Gaudernack, B., **Photoproduction of hydrogen**, IEA Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Annual Report, IEA/H2/AR-98, 1998.

Haandel A. V., **Aproveitamento dos Subprodutos de Destilaria de Álcool para**

Proteger o Meio Ambiente e Aumentar a Rentabilidade, In: XXVI CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Alegre, 2000, p. 1 – 7.

Hallenbeck, P.C., Benemann, J.R., **Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes**, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 1185.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, **Climate Change 2007 – The Physical Science Basis; Summary for Policy Makers. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC**; Geneva, 2007.

Jalan, R.K., Srivastava, V.K., **Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet-kinetic and heat transfer effects**, Energy Conversion and Management 40 (1999) 467.

Kampa, M.; Castanas, E.; **Human Health Effects of Air Pollution**, Environmental Pollution, 2008, p 362 – 367.

Kunz, A., Oliveira de, P.A.V., **Aproveitamento de Dejetos de Animais para Geração de Biogás**, Política Agrícola, nº. 3, 2006, p. 28 – 35.

Lamo, P. de, **Sistema Produtor de Gás Metano Através de Tratamento de Efluentes Industriais - METHAX/BIOPAQ - CODISTIL - Piracicaba**, 1991.

Levin, D.B., Pitt L., Love, M., **Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application**, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 173.

Lin, C.Y., Jo, C.H., **Hydrogen Production from Sucrose Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor Process**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78 (2003) 678.

Machado, C.M.M., Abreu, F.R., **Produção de Álcool Combustível a partir de Carboidratos**, Política Agrícola, nº. 3, 2006, p. 64 - 78.

Milne, T. A., Abatzoglou N., Evans R.J., **Biomass gasifier tars: their nature, formation, and conversion**, National Renewable Energy Laboratory Technical

Report, NREL/TP 570 25357, 1998.

MME - Ministério de Minas e Energia. **BEN - Balanço Energético Nacional 2007: Ano Base: 2006/ Relatório Final**; Rio de Janeiro, 2007.

Morceli, P., **O Futuro para o Álcool no Brasil**, Política Agrícola, nº. 3, 2006, p. 19 – 27.

Mukhopadhyay, K.; Forssell, O.; **An Empirical Investigation of Air Pollution from Fossil Fuel Combustion and its Impact on Health in India during 1973-1974 to 1996-1997**, Ecological Economics, 2005, p. 235 – 250.

Müller, A. C. **Hidrelétricas, Meio Ambiente e Desenvolvimento**. São Paulo: Makron Books, 1995. 412p.

Møller, A. P.; Mousseau, T. A.; **Biological Consequences of Chernobyl: 20 Years On**, 2006, vol. 21, nº 4, p. 200 – 207.

Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K.; **An Overview of Hydrogen Production from Biomass**, Fuel Processing Technology, 2006, p. 461 – 472.

ONU - Organização das Nações Unidas, **Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change**; New York: United Nations, 1998.

Paffenbarger, J., **Oil in Power Generation**. Paris: IEA, OCDE, 1997.

Pidwirny M., **The Carbon Cycle**. *Fundamentals of Physical Geography*, 2^o ed., 2006. Disponível em: <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9r.html>. Acessado em 17 de setembro de 2008.

Raven, P. H., Evert R. F., Eichhorn S. E., **Biologia Vegetal**, Ed. Guanabara Koogan S.A., 2001, p. 124 – 149.

Ricklefs, R. E., **A Economia da Natureza**, 5^o ed, E d. Guanabara Koogan S.A., 2003, p. 120, 135 – 140.

Rodrigues, D., Ortiz, L., **Características da Cadeia Produtiva Brasileira de Etanol de Cana**, Sustentabilidade da Produção de Etanol de Cana-de-açúcar no Brasil,

2006, p. 5 – 8.

Saxena R.C., et al. **Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, p.1-12.

Strapasson, A. B., Job, L.C.M. de A., **Etanol, Meio-ambiente e Tecnologia – Reflexões sobre a Experiência Brasileira**, Política Agrícola, nº. 3, 2006, p. 51 - 63.

Suarez, P.A.Z., Meneghetti, S.M.P., **70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica E Situação Atual no Brasil**, Química Nova, vol. 30, nº 8, 2006, p. 2068 – 2071.

Tolmasquim, m. T., Sugiyama, A., Szklo, A. S., Soares, J. B., Corrêa, V. N., **Avaliação dos Potenciais Técnico e Econômico e Identificação das Principais Barreiras à Implantação da Cogeração no Brasil em Setores Selecionados**, in: relatório final, convênio Procel/Eletróbrás – Ppe/coppe/ufrrj, Rio de Janeiro, 1999.

Troshina, O., Serebryakova, L., Sheremetieva, M., Lindblad, P., **Production of H₂ by the Unicellular *Cyanobacterium Gloeocapsa Alpicola* CALU 743 During Fermentation**, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 1283.