

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONHECIMENTO: CIÊNCIAS TÉRMICAS**

THAÍS DOS SANTOS DE ALMEIDA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
SOJA E PINHÃO-MANSO POR METANÓLISE E ETANÓLISE
EMPREGANDO DIVERSOS CATALISADORES**

**Ilha Solteira
2016**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

THAÍS DOS SANTOS DE ALMEIDA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE
SOJA E PINHÃO-MANSO POR METANÓLISE E ETANÓLISE
EMPREGANDO DIVERSOS CATALISADORES**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.
Área de Conhecimento: Ciências Térmicas

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Alan Verdú Ramos

Co-orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A447e Almeida, Thaís dos Santos.
Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-mansão por metanólise e etanolise empregando diversos catalisadores / Thaís dos Santos Almeida. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
106 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências Térmicas, 2016

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Co-orientador: Ricardo Alan Verdú Ramos

Inclui bibliografia

1. Biodiesel. 2. Ésteres metílico e etílico. 3. Transesterificação. 4. Complexos de estanho.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E PINHÃO-MANSO POR METANÓLISE E ETANÓLISE EMPREGANDO DIVERSOS CATALISADORES

AUTORA: THAÍS DOS SANTOS DE ALMEIDA

ORIENTADOR: NEWTON LUIZ DIAS FILHO

CO-ORIENTADOR: RICARDO ALAN VERDU RAMOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ENGENHARIA MECÂNICA, área: CIÊNCIAS TÉRMICAS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ENES FURLANI JUNIOR
Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCIO EVARISTO DA SILVA
Departamento de Engenharia Civil / Centro Universitário de Votuporanga - UNIFEV

Ilha Solteira, 12 de maio de 2016

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valdeci e Zelita, simplesmente porque são meus PAIS,
pois “a glória dos filhos são seus pais” (*Provérbio 17:6 ARC*).

À minha irmã amada, Máira,
pois a sua perseverança tem sido minha inspiração,
sem a qual eu não seria capaz de continuar.
“Se vi mais longe do que outros homens, foi porque estava em pé,
sobre ombros de gigantes” (*Isaac Newton*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu Senhor e Salvador, meu amigo, meu Pai, pois “Dirige os meus passos nos teus caminhos, para que as minhas pegadas não vacilem” (*Salmo 17:5*) e pela sabedoria e discernimento que me foram agraciados, “porque sem mim nada podeis fazer” (*João 15:5*). Toda glória seja dada a Ele.

Durante meus dois anos na UNESP, eu tive o privilégio de trabalhar e inspirar-me em muitas grandes pessoas. Quero tornar pública a minha gratidão a elas e honrá-las pelo seu apoio especial.

Em primeiro lugar, a minha mais profunda gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelos valiosos ensinamentos e interminável disponibilidade, paciência e horas dedicadas à minha orientação, que fizeram este trabalho se tornar uma realidade, juntamente com meu admirável co-orientador, Prof. Dr. Ricardo Alan Verdú Ramos, sempre exemplo de seriedade e competência, cujo apoio foi inestimável e essencial.

Aos Professores, Pesquisadores e Funcionários da UNESP de Ilha Solteira que me receberam de portas abertas e contribuíram de uma forma ou de outra, não só neste trabalho, mas também na minha formação.

Eu tive muita sorte de estar rodeada por amigos que foram divertidos. Amigos antigos, novatos, de mestrado, de laboratório, de república, de “churras”, de açaí, de café acabado de fazer... enfim, para todos aqueles presentes fisicamente ou em pensamento, agradeço por me fazerem sentir Vinicius de Moraes. “Mesmo que as pessoas mudem e suas vidas se reorganizem, os amigos devem ser amigos para sempre, mesmo que não tenham nada em comum, somente compartilham as mesmas recordações, pois boas lembranças são marcantes, e o que é marcante nunca se esquece.”

Sou grata ao Gustavo, Maurício, Jeane, André, Iago, Igor e Leo pelos risos e companhia, pois o companheirismo de vocês foi uma benção na minha vida.

Aos amigos do grupo de pesquisa do IPBEN, Robinson, Charlene, Vanessa, Stussi, Paulo, e Lucas. Vocês são “feras”.

Aos amigos de laboratório Eduardo, Rafael, Ana Paula e Isaac, por terem repartido seus conhecimentos comigo.

Aos “amigos de sala”, Fernando Parra e Adriano (em memória), que foram fundamentais no meu aprendizado no decorrer do curso.

À minha amiga maravilhosamente linda, Daniele, que me ressarcia com sua mais bela amizade.

Sou profundamente grata a minha para sempre irmã, amiga, parceira de oração, Letícia, pois sua atitude constantemente positiva e confiante me ensinou a ver os obstáculos menores do que realmente eram. Você foi, e continua sendo, extremamente importante para mim, amo você!

Athos, meu amigo irmão, o que dizer de você... a sua confiança de que Deus é Deus me inspira. Isso fez toda a diferença em todos esses anos longe de casa. “Assim como o ferro afia o ferro, o homem afia o seu companheiro” (*Provérbios 27:17*).

É impossível expressar o quanto sou grata aos pastores que me geraram, Guto e Selma. O que seria da minha vida e se eu teria vida com Deus se eu não tivesse aprendido com vocês a andar com Ele e amá-Lo. O cuidado de vocês fez esta experiência única e memorável e somente a eternidade poderá descortinar o quanto isso significa para mim.

Ao meu tio Sebastião, vulgo “Cutia” pelos seus ensinamentos valiosíssimos. “Vende-se peixe aqui nessa barraca”. Lembra-se disso?. O seu tempo dedicado a mim fez toda a diferença.

Aos meus avós, Josino e Iraci, pois a torcida de vocês é um apoio para minha caminhada.

À bela Jaqueline Queiroz, amiga minha. “É bom ter amigos. Eles são pontes que nos fazem chegar aos lugares mais distantes de nós mesmos.” É bom ter você!!!

Aos meus familiares que verdadeiramente torceram por mim nessa batalha e que, de alguma forma, tornaram-se pilares mantenedores na minha conquista.

À FATEC por proporcionar-me as condições intelectuais vitais na minha formação como Tecnóloga em Biocombustível.

À Empresa Cargill pela doação do óleo de soja.

Ao Prof. Dr. Enes Furlani Júnior, do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia da UNESP de Ilha Solteira, pela doação do óleo de pinhão-manso.

Aos Profs. Drs. Aparecido Carlos Gonçalves e João Carlos Silos Moraes da UNESP de Ilha Solteira, pelos equipamentos cedidos para a realização de algumas análises.

Ao Prof. Dr. José Geraldo Nery e ao aluno Adriano Vasconcellos da UNESP de São José do Rio Preto (IBILCE), pela realização das análises cromatográficas.

À CAPES pela concessão da bolsa.

E, por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, acreditaram em meu potencial e torceram pelo meu sucesso.

Muito obrigada!

“Só passamos por essa vida uma vez. Portanto, vamos tentar algo tão grande... tão imaginável... tão exigente... que, quando for feito, todos saberão que isso não poderia ter sido feito sem a ajuda e a benção do Deus Todo-Poderoso!”

John Allan Lavender

RESUMO

Dentre os biocombustíveis hoje explorados, o biodiesel vem se destacando como uma alternativa ao óleo diesel derivado do petróleo por ser um combustível renovável, biodegradável e não tóxico. Atualmente, a produção desse biocombustível é quase que 100 % via transesterificação alcalina em fase homogênea de triglicerídeos presentes em óleos vegetais. Entretanto, cerca de 70 % do preço final do biodiesel é resultado do custo dessas matérias-primas. Desse modo, desenvolver tecnologias de usabilidade máxima e compatibilidade ambiental para diversas matérias-primas baratas, como gorduras animais e rejeitos de óleo de cozinha, as quais têm alto teor de ácidos graxos livres e são incompatíveis com catalisadores alcalinos, torna-se cada vez mais importante. As tecnologias de produção disponíveis empregam catalisadores ácidos minerais homogêneos (ácidos Brønsted), os quais são corrosivos, não recicláveis, e resultam em grande geração de resíduos e efluentes nas etapas de neutralização e de separação. Neste trabalho, investigamos a atividade catalítica de três complexos metálicos exibindo caráter ácido de *Lewis*: dibutil diacetato de estanho, brometo de estanho e cloreto de estanho. Testamos esses complexos catalíticos na alcoólise de óleos de soja e de pinhão-manso, visando à obtenção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel), empregando metanol e, também, etanol, a fim de valorizar essa matéria-prima nacional. Também avaliamos a atividade catalítica desses complexos comparando com a transesterificação catalítica clássica básica (NaOH) e ácida (H₂SO₄). Além do tipo de catalisador, estudamos também a concentração do catalisador (0,5, 1,0 e 2,0 %) e a temperatura (50 e 120 °C), para uma razão molar de óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas. O infravermelho revelou as principais bandas referentes aos ésteres metílicos e etílicos e as análises de rendimento dos biodieseis produzidos foram realizadas por cromatografia gasosa.

Palavras-chave: Biodiesel. Ésteres metílico e etílico. Transesterificação. Complexos de estanho.

ABSTRACT

Among biofuels exploited nowadays, biodiesel has emerged as an alternative to diesel fuel derived from petroleum for being a renewable fuel, biodegradable and nontoxic. Currently, the production of this biofuel is almost 100 % via alkaline transesterification in homogeneous phase of triglycerides present in vegetable oils. However, about 70 % of the final price of biodiesel is due to the cost of these raw materials. Thus, developing technologies of maximum usability and environmental compatibility for a variety of cheap raw materials, such as animal fats and cooking oil waste, which have a high content of free fatty acids and are incompatible with alkaline catalysts, it becomes increasingly important. The available production technologies employ homogeneous catalysts mineral acids (Brønsted acids) which are corrosive, not being recyclable and result in great waste generation and effluents in neutralization and separation steps. In this work, we investigated the catalytic activity of three metal complexes exhibiting Lewis acid character: tin dibutyl diacetate, tin bromide and tin chloride. We tested these catalytic complexes in the alcoholysis of soybean oil and jatropha curcas oil, in order to obtain a mixture of alkyl esters of fatty acids (biodiesel) using methanol and also ethanol, in order to enhance this national raw material. We also evaluated the catalytic activity of these complexes compared to the basic classical catalytic transesterification (NaOH) and acid (H₂SO₄). Besides the catalyst type, we also studied the catalyst concentration (0.5, 1.0 and 2.0 %) and temperature (50 and 120 °C) for a molar ratio of oil: ethanol 1:6 and reaction time of 6 hours. The infrared revealed the main bands related to the methyl and ethyl esters and the performance analysis of biodiesels produced were carried out by gas chromatography.

Keywords: Biodiesel. Methyl and ethyl esters. Transesterification. Tin complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação reversível (esterificação/hidrólise) envolvendo um ácido carboxílico (ácido graxo) na presença de um álcool de cadeia curta, resultando na formação de éster e água.	21
Figura 2 - Mecanismo catalítico realizado na reação de esterificação de ácidos graxos livres para formação de ésteres.....	22
Figura 3 - Fluxograma de produção de ésteres etílico a partir de óleos vegetais e gordura animal.	23
Figura 4 - Reação global de transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool de cadeia curta como solvente reacional, resultando na formação de éster e glicerina.....	24
Figura 5 - Esquema de reação de transesterificação passo a passo.	25
Figura 6 - Mapa da potencialidade brasileira para produção de oleaginosas.	32
Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).	34
Figura 8 - Mecanismo energético do catalisador.....	38
Figura 9 - Mecanismos catalíticos realizados pelos catalisadores homogêneos (a) ácidos e (b) básicos, para formação de ésteres mediante reação de transesterificação.....	42
Figura 10 - Mecanismo catalítico de um catalisador ácido de Lewis à base de estanho para a reação de transesterificação.	43
Figura 11 - Reator de vidro empregado nas reações de transesterificação.....	62
Figura 12 - Forma de estocagem das amostras de biodiesel de soja.	64
Figura 13 - Sistema de aquecimento e viscosímetro utilizados na determinação da viscosidade cinemática das amostras.	65
Figura 14 - Detalhes do equipamento de espectroscopia infravermelha.	67
Figura 15 - Espectro do FTIR para o óleo de soja e os biodieseis metílicos obtidos a 50 °C, com 2 % de catalisador, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.....	70
Figura 16 - Espectro do FTIR para o óleo de soja e os biodieseis etílicos obtidos a 50 °C, com 2 % de catalisador, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.....	73
Figura 17 - Cromatografia de camada delgada para o óleo (1), BM (3 e 5), BE (2, 4 e 6).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do metanol para produção de biodiesel.	28
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel.	28
Tabela 3 - Principais ácidos graxos que compõem diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	30
Tabela 4 - Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.	31
Tabela 5 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em agosto de 2015.	35
Tabela 6 - Especificações do biodiesel.	53
Tabela 7 - Temperatura máxima para o ponto de entupimento de filtro a frio, em função da região e do mês.	54
Tabela 8 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota metílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos em diversas proporções, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	69
Tabela 9 - Viscosidade do biodiesel produzido na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota metílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	70
Tabela 10 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja e de pinhão manso a 120 °C pela rota metílica, utilizando catalisadores ácidos de Lewis na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	71
Tabela 11 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos em diversas proporções, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	72
Tabela 12 - Viscosidade do biodiesel produzido na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	73
Tabela 13 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja e de pinhão manso a 120 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores ácidos de Lewis na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.	74

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
AGL	Ácido graxo livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APLs	Arranjos Produtivos Locais
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BNDES	Bando Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
Bx	Biodiesel com um percentual x de B100
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Ca	Cálcio
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
DBTDA	Dibutil diacetato de estanho
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEE	Gás de Efeito Estufa
HC	Hidrocarboneto
IC	Índice de Cetano
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
K	Potássio
Mg	Magnésio
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
MO	Mão de obra
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
Na	Sódio

NC	Número de Cetanos
NO	Monóxido de Nitrogênio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
O ₃	Ozônio
ONU	Organização das Nações Unidas
OECD	<i>Organisation de Coopération et de Développement</i>
OIE	Oferta Interna de Energia
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PNPB	Plano Nacional da Produção do Biodiesel
P	Fósforo
S	Enxofre
SO ₂	Dióxido de Enxofre
tep	Toneladas equivalentes de petróleo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
1.1	Introdução	15
1.2	Objetivo geral	17
1.3	Objetivos específicos	17
2	ASPECTOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	19
2.1	Tecnologias para a obtenção de biodiesel	19
<i>2.1.1</i>	<i>Uso direto e mistura</i>	19
<i>2.1.2</i>	<i>Microemulsão</i>	20
<i>2.1.3</i>	<i>Craqueamento térmico (pirólise)</i>	20
<i>2.1.4</i>	<i>Transesterificação e Esterificação</i>	21
2.2	Álcoois para a produção de biodiesel	26
2.3	Matérias-primas para a produção de biodiesel	28
2.4	Catalisadores para produção de biodiesel	37
2.5	Propriedades do biodiesel	43
<i>2.5.1</i>	<i>Número de cetano e calor de combustão do biodiesel</i>	44
<i>2.5.2</i>	<i>Viscosidade do biodiesel</i>	45
<i>2.5.3</i>	<i>Desempenho do biodiesel a baixas temperaturas</i>	45
<i>2.5.4</i>	<i>Estabilidade à oxidação do biodiesel</i>	47
<i>2.5.5</i>	<i>Lubricidade do biodiesel</i>	47
<i>2.5.6</i>	<i>Biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxidação, e toxicidade do biodiesel</i>	48
2.6	Métodos analíticos para determinação das propriedades do biodiesel	50
2.7	Normas para estabelecimento de padrão de qualidade do biodiesel	50
2.8	Conceitos básicos sobre aplicação de biodiesel em motores diesel	54
<i>2.8.1</i>	<i>Efeito do biodiesel sobre a emissão de poluentes em motores diesel</i>	54
<i>2.8.2</i>	<i>Influência do biodiesel e de diferentes combustíveis diesel sobre as emissões de exaustão e seus efeitos sobre a saúde</i>	57
2.9	Análise do ciclo de vida do biodiesel	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61

3.1	Preparação dos Reagentes	62
3.2	Reação de transesterificação	62
3.3	Viscosidade cinemática	64
3.4	Cromatografia de Camada Delgada	65
3.5	Cromatografia Gasosa (CG)	66
3.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	67
3.7	Limpeza de material de vidro	68
4	RESULTADOS	69
4.1	Biodiesel metílico de soja e pinhão manso	69
4.2	Biodiesel etílico de soja e de pinhão manso	72
4.3	Cromatografia de Camada Delgada (CCD)	74
5	DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	79
	ANEXO A - ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL	87
	ANEXO B - REGULAMENTO TÉCNICO PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	103

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Entre os setores da atividade econômica, o transporte de carga e mobilidade das pessoas é aquele que depende muito de energia. Na verdade, o transporte é responsável por 86,3 milhões de toneladas equivalente de petróleo (32,5 %) do uso global de energia e 221,9 milhões de toneladas (45,7 %) das emissões de dióxido de carbono relacionadas com a energia (BRASIL, 2015). Nesse sentido, há uma preocupação crescente com os problemas ambientais que surgiram e estão agravando-se com os anos, como o efeito estufa e o aquecimento global. Tais problemas influenciaram o desenvolvimento de pesquisas para geração de novas fontes de energia limpas, renováveis e sustentáveis.

Embora existam diversas fontes renováveis de energia como solar, eólica e hidroelétrica, somente a biomassa é uma fonte renovável que pode ser utilizada para a produção de combustíveis líquidos e gasosos. Nesse contexto surgiram os biocombustíveis, como etanol e biodiesel.

Combustíveis alternativos e renováveis têm desempenhado um papel importante no planejamento de um roteiro sustentável para os desafios nos transportes, aliado a potencialidade brasileira para produção de matérias-primas que podem ser utilizadas para essa finalidade.

A bioenergia contribui em nível geopolítico, por ser um recurso flexível e sustentável, e contribui, também, para a mitigação das mudanças climáticas. A bioenergia pode ser economicamente benéfica por possibilitar o aumento e a diversificação dos rendimentos agrícola, o crescimento do emprego rural e da bioeconomia, o desenvolvimento do mercado por meio da produção de biocombustíveis para mercados internos e de exportação e, ainda, fornece um sistema de comutação dinâmica para produzir energia ou alimento sempre que necessário. Culturas bioenergéticas adequadamente gerenciadas podem ajudar a manter a qualidade do solo e até mesmo resultar em acúmulo de carbono, reduzindo, assim, a emissão de CO₂.

No entanto, os benefícios advindos da bioenergia dependem de políticas públicas que garantam sustentabilidade e distribuição igualitária dos benefícios.

A ideia de que os biocombustíveis competem com a produção de alimentos levando ao aumento dos preços é baseada em suposições, não em fatos.

O balanço energético nacional de 2015, referente ao ano base de 2014, aponta que a participação de renováveis corresponde a 39,4 % da matriz energética brasileira, mantendo-se entre as mais elevadas do mundo. Desse total, 15,7 % refere-se à biomassa oriunda da produção sucroalcooleira (álcool e bioeletricidade); 11,5 % à produção de eletricidade por hidroelétricas; 8,1 % à energia oriunda de lenha/carvão vegetal e 4,1 % corresponde à outras fontes renováveis, como eólica e solar, além do biodiesel (BRASIL, 2015).

O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de biodiesel, atualmente com 55 plantas produtoras autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, correspondendo a uma capacidade total de 20.488,51 m³/dia (ANP, 2015). Destaque esse devido a seu vasto território de proporções continentais e diversidade climática que propiciam o desenvolvimento de diferentes tipos de matérias-primas.

O biodiesel é constituído por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e é produzido a partir da transesterificação de triglicerídeos presentes em óleo vegetal e gordura animal ou, ainda, a partir da esterificação de ácidos graxos livres oriundos de matéria-prima residual com álcoois de cadeia curta na presença de catalisadores básicos e/ou ácido-básico homogêneos ou heterogêneos (CHO et al., 2012).

A maioria dos processos industriais de produção de biodiesel é baseado no uso de catalisadores homogêneos básicos, como NaOH, KOH e CH₃ONa. Isso porque altas conversões são alcançadas sob condições brandas (60 °C e 1 atm), em curtos períodos de tempo (1 a 3 horas) e, também, devido ao baixo custo desses catalisadores (BORGES; DÍAZ, 2012). Contrariando a expectativa geral, esses catalisadores geram grandes quantidades de efluentes e resíduos nas etapas de neutralização e separação da fase éster, não são reutilizáveis e são altamente corrosivos para os reatores (FERREIRA et al., 2012). Outra opção é a utilização de catalisadores homogêneos ácidos, como H₂SO₄, para promover a esterificação e transesterificação simultaneamente. Porém, esse processo tem custo mais elevado porque requer, normalmente, temperaturas elevadas (acima de 100 °C), pressão autogênica (para evitar a perda do álcool), o uso de catalisadores homogêneos ácidos de *Brønsted* apresenta problemas similares àqueles catalisadores alcalinos, como grande geração de efluentes, formação de sal a partir da etapa de neutralização, alta corrosão no reator, além de não serem reutilizáveis (FERREIRA et al., 2012).

Dentre as etapas necessárias para a produção de biodiesel em escala industrial está o desenvolvimento de novos catalisadores que possibilitem a obtenção dos produtos desejados frente à utilização de uma múltipla variedade de matérias-primas.

O desenvolvimento de tecnologias que permitam diminuir os custos operacionais, diversificar as fontes de matérias-primas, reduzir a produção de resíduos e viabilizar o seu reaproveitamento, assim como a viabilização do processamento dos subprodutos da produção de biodiesel de maneira eficiente e ambientalmente favorável, constituem grandes desafios nesse seguimento, tanto no âmbito acadêmico quanto industrial.

Nos últimos anos, uma alternativa que tem chamado a atenção dos pesquisadores para atender a demanda por tecnologias mais limpas de produção de biodiesel que permitam usabilidade máxima e compatibilidade ambiental, é a tentativa de substituição dos catalisadores ácidos convencionais por catalisadores sólidos ácidos ou ácidos de Lewis (FERREIRA et al., 2013).

Nesse contexto insere-se a presente dissertação, baseada criticamente nos trabalhos de Knothe et al. (2006), Da Silva et al. (2011), Borges e Díaz (2012), Cho et al. (2012), Ferreira et al. (2012), Casas et al. (2013) e Ferreira et al. (2013).

O trabalho é composto por mais cinco capítulos, além deste Capítulo 1 introdutório, sendo que o Capítulo 2 apresenta aspectos da produção de biodiesel e o Capítulo 3 aborda as propriedades do biodiesel, métodos analíticos para determinação e normas. No Capítulo 4 são relatados todos os materiais e métodos utilizados, assim como descritos os planejamentos experimentais adotados. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e no Capítulo 6 são descritas a discussão e conclusão. Por fim, e não menos importante, constam as referências consultadas e os anexos.

1.2 Objetivo geral

Essa dissertação tem como objetivo geral a avaliação da possibilidade de produção de biodiesel a partir da reação catalítica utilizando complexos de estanhos, técnica não convencionalmente aplicada nos parques industriais brasileiros, utilizando diferentes fontes de matérias-primas, via rotas etílica e metílica.

1.3 Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos desta dissertação podem ser destacados os seguintes:

- a. Obter biodiesel a partir dos catalisadores de complexos de estanhos;
- b. Comparar a atividade catalítica dos complexos de estanho com a dos clássicos ácidos e base;

- c. Avaliar se existem alterações no rendimento da síntese do biodiesel quando alterado as concentrações dos catalisadores;
- d. Verificar qual matéria-prima triglicéridica, óleo vegetal refinado ou não-comestível, apresenta melhor conversão em mono-éster;
- e. Analisar qual dos catalisadores discutidos nesta investigação será mais adequado para os próximos trabalhos na linha de pesquisa.

2 ASPECTOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.1 Tecnologias para a obtenção de biodiesel

Consideráveis esforços têm sido feitos para desenvolver derivados de óleos vegetais que se aproximam das propriedades e desempenho de combustível para motores diesel à base de hidrocarbonetos. Os problemas com a substituição de combustível diesel por triglicerídeos estão principalmente associados com a sua alta viscosidade; baixa estabilidade contra a oxidação (e as reações de polimerização subsequentes); e baixa volatilidade, que influencia a formação de uma quantidade relativamente elevada de cinza devido à combustão incompleta. No entanto, estes ditos problemas podem ser minimizados de pelo menos quatro formas, conforme segue.

2.1.1 *Uso direto e mistura*

O óleo vegetal pode ser misturado com combustível diesel e usado diretamente para o funcionamento de um motor. A mistura experimental bem sucedida de óleo vegetal com o combustível diesel tem sido feita por vários pesquisadores. Em 1980, a Companhia Caterpillar Brasil utilizou motores com câmara de pré-combustão com uma mistura de 10 % de óleo vegetal para manter o poder total, sem qualquer modificação no motor. Em outro caso uma mistura de 20 % de óleo vegetal e 80 % de diesel verificou-se ser bem sucedida. E em 1982 uma frota de veículos a diesel foi alimentada com uma mistura de 95 % de óleo de cozinha residual filtrado e 5 % de diesel (NARAYAN, 2002).

Pramanik (2003) avaliou que uma mistura de 50 % de óleo de pinhão manso pode ser utilizada em motores diesel sem grandes dificuldades operacionais, mas outros estudos são necessários para determinar a durabilidade a longo prazo do motor. Acontece que a utilização direta de óleos vegetais e/ou a utilização de misturas têm sido geralmente consideradas insatisfatórias e impraticáveis para utilização direta e indireta nos motores diesel. Assim, a alta viscosidade, a composição ácido, o conteúdo de ácidos graxos livres, a formação de goma devida à oxidação, a polimerização durante a armazenagem e combustão, e os depósitos de carbono, são os problemas óbvios.

Verifica-se, neste contexto, que a utilização de 100 % de óleo vegetal também era possível com algumas pequenas modificações no sistema de combustível, mas os principais

problemas têm sido associados nestas condições, principalmente devido a maior viscosidade dos mesmos se comparado ao diesel.

2.1.2 *Microemulsão*

As microemulsões são isotrópicas, transparentes ou translúcidas, dispersões termodinamicamente estáveis de óleo, água, surfactante, e muitas vezes uma pequena molécula anfifílica, chamado de co-agente tensoativo. Os diâmetros das gotículas em microemulsões variam de 100 a 1000 Å. Uma microemulsão pode ser feita de óleos vegetais com um éster e dispersante (co-solvente), ou de óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem combustível diesel. Por causa do seu conteúdo de álcool, microemulsões têm menores valores de aquecimento volumétrico do que os combustíveis diesel, mas estes álcoois têm elevados calores latentes de vaporização e tendem para esfriar a câmara de combustão. Uma microemulsão de metanol com óleos vegetais podem desempenhar-se quase tão bem quanto combustíveis diesel (YUSUF, 2011).

2.1.3 *Craqueamento térmico (pirólise)*

O craqueamento térmico, também conhecido como pirólise, consiste na conversão de uma substância de massa molecular grande em outra de menor massa por meio do uso de calor, ou seja, pelo aquecimento da substância na ausência de ar ou oxigênio, em temperaturas superiores a 450 °C, podendo o processo ser ou não catalisado. Assim, a decomposição térmica de triglicerídeos produz uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes aos derivados de petróleo, tais como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos (YUSUF, 2011; LIM et al., 2012).

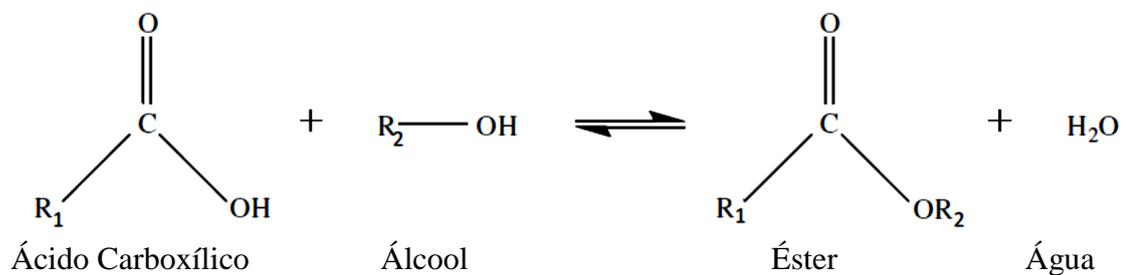
O material pirolisado pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos gordos naturais, etc. No entanto, levando em conta algumas desvantagens, como o elevado custo dos equipamentos utilizados nesse processo; rendimentos modestos; ao fato de muitas vezes gerar-se um combustível mais equivalente à gasolina do que ao diesel; e, devido a remoção do oxigênio durante o processo térmico eliminar qualquer benefício ambiental do produto, a utilização desta tecnologia não é viável. Mas cabe ressaltar que a pirólise de triglicerídeos tem sido investigada por pesquisadores, sendo que dentre eles pode-se citar Kucek (2004), Maher (2007), Refaat (2010), Scherer (2011), a fim de obter produtos adequados para motores a diesel.

2.1.4 Transesterificação e Esterificação

As reações químicas tradicionalmente empregadas para produção de biodiesel em escala industrial são esterificação/hidroesterificação de ácidos graxos e a transesterificação de triglicerídeos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2015).

A esterificação de ácidos graxos é uma reação química reversível que envolve a produção de ésteres de ácidos graxos e água mediante reação de um ácido carboxílico com um álcool de cadeia curta, conforme ilustrado na Figura 1.

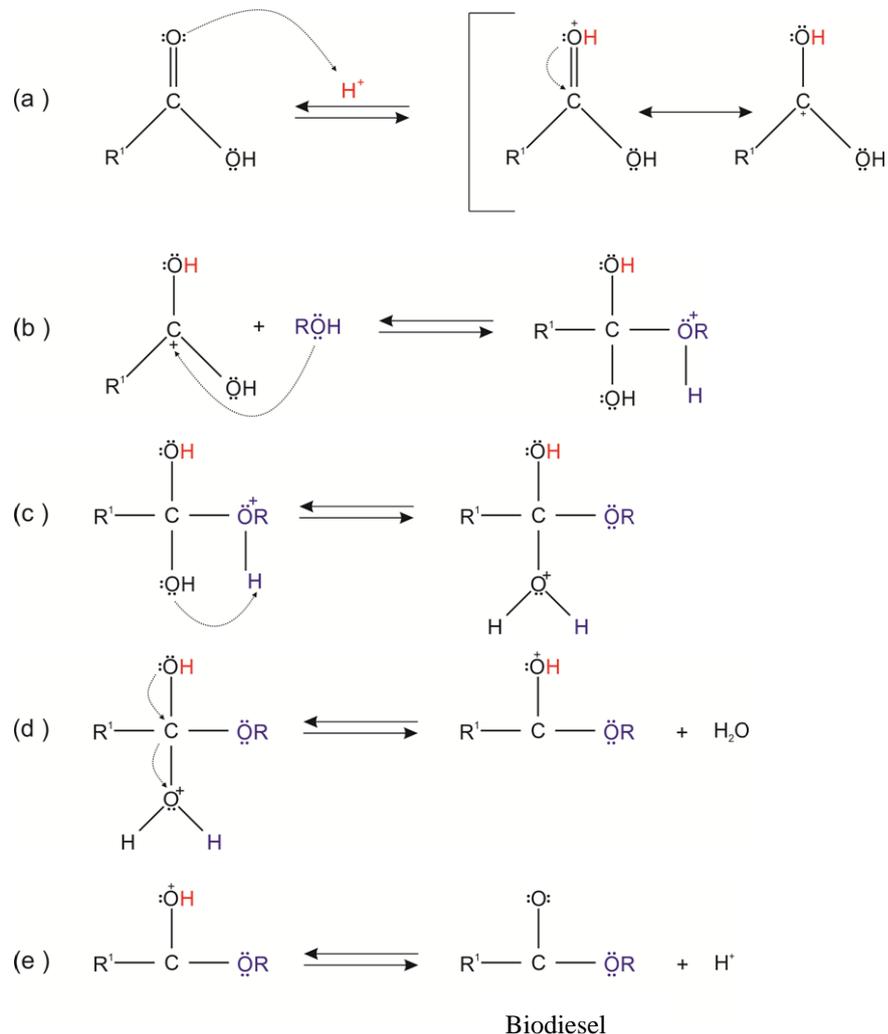
Figura 1 - Reação reversível (esterificação/hidrólise) envolvendo um ácido carboxílico (ácido graxo) na presença de um álcool de cadeia curta, resultando na formação de éster e água.



Fonte: Elaboração própria.

O mecanismo da reação de esterificação proposto por Kulkarni e Dali (2006) é apresentado na Figura 2. Na etapa (a) ocorre a protonação do grupo carboxílico resultando na formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico do álcool na etapa (b). Nesta etapa ocorre a formação de um intermediário tetraédrico que sofre um rearranjo intermolecular em (c) e que permite a eliminação de uma molécula de água (d). Na etapa (e) ocorre a desprotonação do éster formado e a recuperação do catalisador.

Figura 2 - Mecanismo catalítico realizado na reação de esterificação de ácidos graxos livres para formação de ésteres.

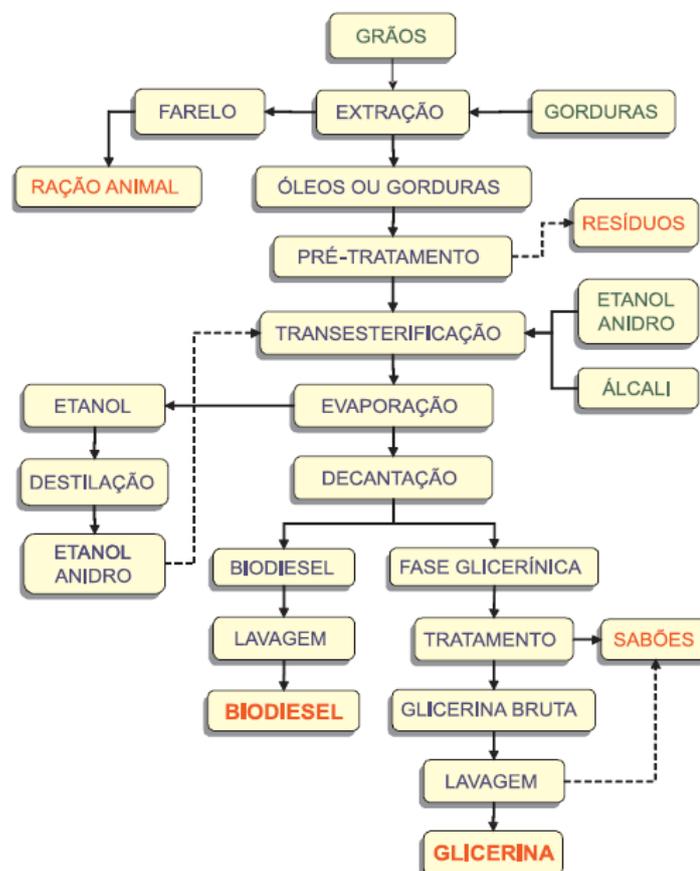


Fonte: Kulkarni; Dali (2006).

Segundo Casas et al. (2013) as reações de esterificação de ácidos graxos são geralmente conduzidas na presença de catalisadores, podendo ser utilizados catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted como H_2SO_4 , HCl e ácido p-toluenosulfônico, bem como BF_3 , $SnCl_2$, $SnBr_2$ e $Sn(CH_3CO_2)_2$, que são os ácidos de Lewis. Acontece que a utilização desses catalisadores homogêneos, como afirmam Ferreira et al. (2013), culmina em desvantagens: os processos envolvendo ácidos de Brønsted necessitam de complexas etapas de neutralização, além da elevada corrosão dos reatores utilizados industrialmente; desvantagens que podem ser minimizadas com a utilização dos catalisadores de Lewis, muito embora, aspectos importantes como custo elevado, difícil manipulação e baixa tolerância à água, não favorecem a utilização desses catalisadores na esterificação de ácidos graxos livres em escala industrial.

A transesterificação de triglicerídeos é, atualmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel e consiste em uma reação química entre um éster e um álcool, da qual resulta um novo éster e um novo álcool. Tecnicamente falando a transesterificação é um processo de transformação de triglicerídeos em ésteres alquílicos mediante troca do grupo COOH (ácido graxo) do triglicerídeo por um grupo hidroxila (OH⁻) proveniente de um álcool de cadeia curta, isto é, baixo peso molecular. Veja o processo na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma de produção de ésteres etílico a partir de óleos vegetais e gordura animal.



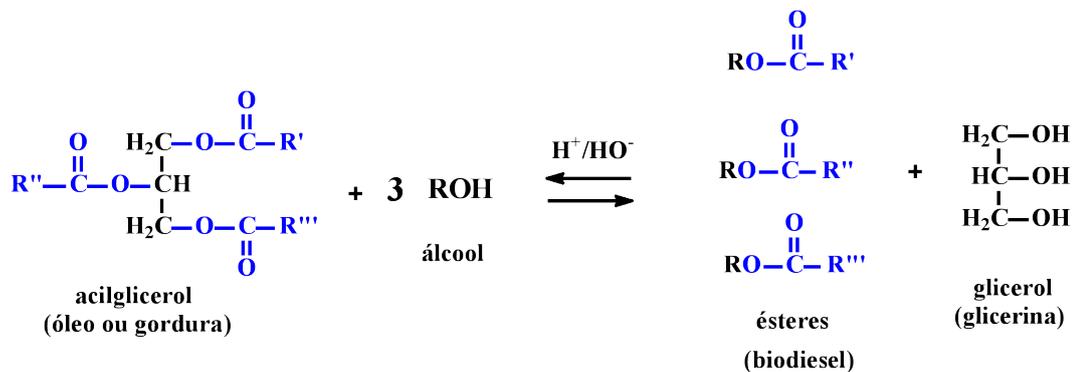
Fonte: Ramos (2003).

O processo inicia-se com a preparação da matéria-prima, por filtragem e secagem do óleo. A seguir ocorre a reação de transesterificação, com adição da mistura de álcool com catalisador ao óleo. Em seguida realiza-se a separação de fases, ocorrendo a decantação da glicerina e sua separação da mistura de ésteres. Na sequência, procede-se a recuperação e a desidratação do álcool. Por fim, ocorre a purificação dos ésteres, com três lavagens, secagem

e posterior filtragem. Desta forma, obtém-se o biodiesel, ao qual podem ser adicionadas substâncias para aumentar o período de conservação, como antioxidantes, por exemplo.

Este processo tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel, e, por consequência, com propriedades físico-químicas similares, possibilitando substituí-lo sem alteração nas estruturas do motor (CONCEIÇÃO et al., 2005). Os radicais da reação global na Figura 4 que estão representados por R', R'' e R''', podem ser diferentes entre si, pois são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol. Na molécula do biodiesel, o radical R representa a cadeia de hidrocarboneto do álcool utilizado como reagente.

Figura 4 - Reação global de transesterificação de triglicerídeos utilizando um álcool de cadeia curta como solvente reacional, resultando na formação de éster e glicerina.

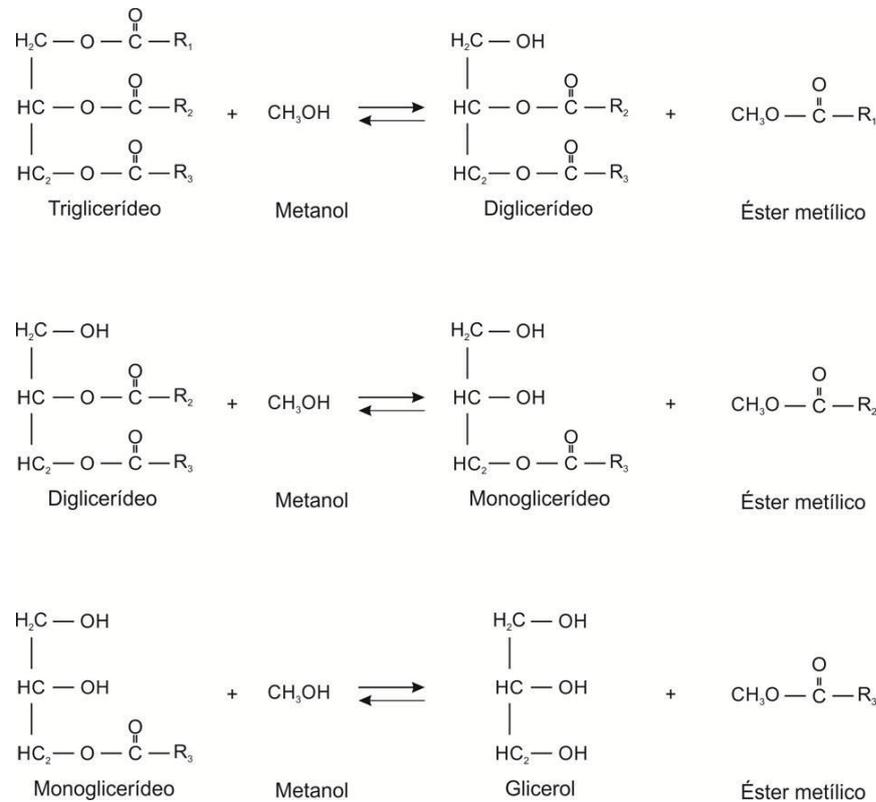


Fonte: Issariyakul; Dalai (2014).

O passo a passo da reação é mostrado na Figura 5, na qual verifica-se que inicialmente ocorre a reação reversível de uma molécula de triglicerídeo com álcool, resultando numa molécula de diglicerídeo e éster. Posteriormente, ocorrem outras duas etapas também reversíveis, isto é, conversão de diglicerídeo em monoglicerídeo e, finalmente, a reação de uma molécula de monoglicerídeo com álcool resultando em uma fase de ésteres e outra glicerídica (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Para elucidar o processo precisa-se primeiramente entender um pouco da bioquímica das plantas. O óleo vegetal é formado por três moléculas de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerina (glicerol) o que faz dele um triglicerídeo. A transesterificação é nada mais que a remoção da glicerina do óleo vegetal, tornando-o mais fino. Um catalisador é utilizado para melhorar a reação e a taxa de rendimento. O processo de transesterificação por catalise alcalina é normalmente adotada para a produção de biodiesel porque os alcóxidos metálicos alcalinos e hidróxidos são mais eficazes do que os catalisadores ácidos.

Figura 5 - Esquema de reação de transesterificação passo a passo.



Fonte: Issariyakul e Dalai (2014).

Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (GERIS et al., 2007).

A razão estequiométrica da transesterificação demanda 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo¹. Entretanto, devido a reversibilidade da reação, podem ser empregadas quantidades de álcool acima do recomendado para que maiores conversões sejam obtidas, ou seja, para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos ésteres (STAMENKOVIC et al., 2011). No entanto, altas razões molares entre álcool e óleo tornam difícil a separação do glicerol.

De acordo com a literatura, a reação de obtenção do éster metílico exige um excesso estequiométrico de metanol igual a 100 % (razão molar álcool:óleo de 6:1), e uma quantidade

¹ Ou seja, a relação mássica para o óleo de soja seria 6,34 vezes superior à massa de álcool etílico utilizada (como o peso molecular do álcool etílico $\cong 46$ g/mol, do óleo de soja $\cong 874,8$ g/mol e a relação molar 3:1, respectivamente, temos que são necessários aproximadamente 138 g de álcool por 874,8 g de óleo de soja se tomarmos como base de cálculo a relação molar proposta).

² **Região Norte - Agronegócio avança com maior produtividade da soja e milho.** Disponível em: <<http://www.ghprotocolbrasil.com.br/regiao-norte-agronegocio-avanca-com-maior-productividade-da-soja->

de catalisador alcalino equivalente a 0,5 a 1,0 % em relação a massa de óleo, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95 % (FREEDMAN et al., 1986). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta:

- a. Primeiramente, a matéria-prima a ser utilizada em cada região é diferente e isso implica na necessidade de estudos localizados, que permitam uma otimização realística ligada a avaliações confiáveis de toda a cadeia produtiva;
- b. As condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, por exemplo, sirvam de modelo.

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água (Figura 3). No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico muito perigoso, que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (MITTELBAACH et al., 1985).

O outro tipo de reação de transesterificação é enzimático, utilizando lipase nas reações de hidrólise, alcoólise e acidólise. A vantagem desta reação é a facilidade de separação do produto; no entanto, o custo do biocatalisador é muito caro em comparação com outros catalisadores, logo, o processo ainda não é viável para a produção comercial de biodiesel.

É válido lembrar que os óleos utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, obtido via reação de transesterificação, que têm concentração de ácidos graxos livres superiores a 1 % são dificilmente convertidos, porque essa concentração leva a um processo indesejável chamado de saponificação, logo, a baixa qualidade da matéria-prima utilizada nas reações de transesterificação, é uma desvantagem desse tipo de processo (DABDOUB et al., 2009).

2.2 Álcoois para a produção de biodiesel

O álcool mais empregado na produção de biodiesel é o metanol, por diversos fatores, como baixo custo (por ser mais reativo requer quantidades inferiores a do etanol), e por ter a menor cadeia e maior polaridade. Por razão desta última condição, a separação dos ésteres da glicerina é realizada de maneira mais fácil (MONTEIRO et al., 2008; LAM, 2010).

Entre outras vantagens obtidas com o uso do metanol para a produção de biodiesel, pode-se destacar maior reação do metanol (para as mesmas condições de operação); menor consumo de energia, por consequência de menor tempo e temperatura exigidos no processo

(cerca de 45 minutos e 60 °C); e consumo de metanol cerca de 30 % a menos do que o etanol, como descrito por Parente (2003). Geralmente, na transesterificação metílica utiliza-se uma temperatura dentro da faixa de 40 a 70 °C, já para etílica é mais usual na faixa de 35 a 80 °C (LAM, 2010). Eles são facilmente dissolvidos e reagem rapidamente com o triglicerídeo e o catalisador.

Embora ofereça várias vantagens com relação ao etanol, o uso do metanol requer mais cuidados devido à maior volatilidade e ao seu caráter altamente tóxico (STAMENKOVIC, 2011), pois, ainda que possa ser obtido da biomassa, tradicionalmente ele é produzido a partir de fontes fósseis. A rota etílica, todavia, apresenta vantagens frente ao metanol, tais como: disponibilidade do álcool em todo o território nacional, os ésteres etílicos apresentam maior índice de cetano, possuem maior estabilidade oxidativa, menor índice de iodo e melhores propriedades de lubrificidade, quando comparado aos ésteres metílicos; produz biodiesel 100 % renovável e melhor balanço energético por tratar-se de um combustível sintetizado da biomassa, além das vantagens da não-toxicidade e biodegradabilidade (COSTA NETO, 2000), como descrito nas Tabela 1 e Tabela 2.

A problemática de utilização da rota etílica na síntese de biodiesel é a complexidade do processo de produção que envolve a necessidade de maior consumo energético no processo de produção, necessidade de álcool etílico com altos índices de pureza (rendimento de ésteres etílicos depende significativamente da ausência de água na reação) e maior dificuldade de separação da fase glicéridica, por consequência da maior afinidade do etanol com a glicerina (ALBUQUERQUE, 2009); dificuldade com a desidratação do álcool, devido ao azeotropismo (quando duas ou mais substâncias no estado líquido apresentam o mesmo ponto de ebulição, comportamento semelhante a uma substância pura) do etanol, o que implica maiores gastos energéticos (COSTA NETO, 2000).

Diante deste contexto, é importante salientar que, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, destaca-se a importância do desenvolvimento de pesquisas para melhoria e otimização do processo de produção de biodiesel a partir da rota etílica.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens do metanol para produção de biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45 % menos que do etanol anidro.	Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil, pois origina da reação de síntese do CH_4 com CO_2 .
É mais reativo	O preço do metanol é consideravelmente maior que o preço do etanol.
Para uma mesma taxa de conversão, o tempo de reação utilizado o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol.	É bastante tóxico.
Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20 % do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.	Maior risco de incêndios. Chama invisível.
Os equipamentos de processo da planta com rota metílica possuem cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade.	Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas. Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção brasileira de metanol só garantiria o estágio inicial de programa de âmbito nacional.

Fonte: Dib (2010).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
Produção alcooleira no Brasil já consolidada.	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação.
Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico.	Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.
Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100 % renovável.	Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca 1/4 do volume dos equipamentos para rota etílica, para mesma produtividade e qualidade.
Gera ainda mais economia de divisas.	Dependendo do preço da matéria-prima, o custo biodiesel etílico pode ser até 100 % maior.
Não é tão tóxico como o metanol.	
Menor risco de incêndios.	

Fonte: Dib (2010).

2.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

De acordo com Singh et al. (2010), as fontes de matéria-prima são uns dos principais fatores que influenciam o preço final do biodiesel que está em torno de 60 a 70 % do custo total de produção nos diferentes tipos de processos catalíticos.

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoglicerídeo ou diglicerídeo

refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o laurídico, e no sebo bovino, o ácido esteárico.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, o óleo de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco. Para ser utilizado na geração de biodiesel, o sebo deve estar na forma líquida. Geralmente, o tratamento físico-químico é realizado em graxarias, sendo que delas o produto vai para a indústria de biodiesel sob condições de aquecimento adequado (acima de 45 °C), segundo UBRABIO (2009).

Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais; indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios; os esgotos municipais, onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa; e águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

Com relação às matérias-primas, na Tabela 3 são mostrados os tipos de ácidos graxos mais comuns presentes em alguns óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel.

Dentre as oleaginosas, de acordo com a biodiversidade e diversificadas condições edafoclimáticas, pode-se observar, na Tabela 4, algumas espécies potencialmente produtoras de óleo, sendo que as culturas do algodão, amendoim, canola, crambe, girassol e soja são desenvolvidas em cultivos anuais.

Vale destacar que, de acordo com o Plano Nacional de Agroenergia lançado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2006), a busca por novos patamares de rendimento de óleo com maior adensamento energético das espécies oleaginosas tem sido constante, passando do nível de 2.000 kg de óleo/ha nas culturas tradicionais, em que se tem domínio tecnológico (como soja, girassol, mamona, etc...), para aproximadamente 5.000 kg de óleo/ha, proporcionando competitividade crescente ao biodiesel e promovendo a segurança energética nacional.

Levando em conta a busca de patamares mais elevados de produtividade em termos de quantidade de óleo produzida por hectare, estão sendo estudadas e utilizadas espécies perenes cultivadas essencialmente sem auxílio de maquinário como, por exemplo, as palmeiras oleíferas (dendê, buritis, e macaúba) e pinhão-manso de alto rendimento de óleo, com produtividades superiores a 4.000 kg de óleo/ha e adaptadas a condições edafo-climáticas distintas, incluindo biomas diversos, principalmente cerrados, caatinga e floresta amazônica (BHERING, 2009).

Tabela 3 - Principais ácidos graxos que compõem diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleo/Gordura	Espécie	Composição em ácidos graxos (% em massa)					Saturação (%)
		16:0 Palmítico ¹	18:0 Estearico ²	18:1 Oléico ³	18:2 Linoléico ⁴	18:3 Linolênico ⁵	
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i>	23,0	2,3	15,6	55,6	0,3	---
Canola	<i>Brassica napus</i>	4,3	1,7	61,0	20,8	9,3	4,4
Girassol	<i>Helianthus annuus</i>	5,2	3,7	33,7	56,5	---	10,2
Macaúba	<i>Acrocomia aculeata</i>	17,6	2,0	58,6	16,0	1,0	---
Milho	<i>Zea mays</i>	11,6	2,5	38,7	44,7	1,4	---
Pinhão manso	<i>Jatropha curcas</i>	18,5	2,3	49,0	29,7	---	---
Palma	<i>Elaeis guineenses</i>	44,3	4,3	39,3	10,0	---	53,3
Soja	<i>Glycine max</i>	10,1	4,3	22,3	53,7	8,1	15,5
Óleo de soja residual	---	11,5	4,0	24,5	53,0	7,0	---
Gordura de peixe ⁶	<i>Oreochromis niloticus</i> L.	15,9	---	12,1	---	---	---
Gordura de frango	---	22,04	9,95	42,45	13,17	0,97	35,7
Gordura de porco	---	17,3	15,6	42,5	19,3	1,0	34,6
Sebo bovino	---	22,99	19,44	41,6	3,91	0,49	52,0

Fonte: Adaptado de Lotero et al. (2005), Georgogianni et al. (2009), Issariyakul et al. (2014).

¹Fórmula química = C₁₇H₃₄O₂ e Peso molecular = 270,5g/mol.

²Fórmula química = C₁₉H₃₈O₂ e Peso molecular = 298,5g/mol.

³Fórmula química = C₁₉H₃₆O₂ e Peso molecular = 296,5g/mol.

⁴Fórmula química = C₁₉H₃₄O₂ e Peso molecular = 294,5g/mol.

⁵Fórmula química = C₁₉H₂₄O₂ e Peso molecular = 292,5g/mol (LAM et al., 2010).

⁶Além dos ácidos graxos citados: C20:5 = 18,1%, C22:6 = 15,8% e outros ácidos graxos = 38,1% (SANTOS et al., 2010).

É importante ressaltar que, com os conhecimentos disponíveis, a macaúba, por exemplo, não pode ser utilizada como única matéria-prima para a alimentação de uma planta rentável de biodiesel, porque a colheita dos frutos não acontece o ano inteiro. Desse modo, para a usina funcionar durante pelo menos onze meses por ano, será necessário utilizar outras oleaginosas, como: soja, girassol, algodão, mamona e, também, sebo bovino. Vale destacar que, para cada uma das combinações de matérias-primas, são exigidos estudos e pesquisas específicos e eventuais adaptações no processamento industrial (BHERING, 2009).

Tabela 4 - Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.

Espécie	Produtividade (t/ha)	Porcentagem de óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (t_{óleo}/ha)
Algodão	1,3 a 1,5	19	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	0,1 a 0,4
Amendoim	1 a 3	40 a 52	Anual	SP	Mecanizada	0,6 a 0,8
Dendê	3 a 25	25	Perene	BA e PA	Intensiva MO	2 a 8
Girassol	1,5 a 2	42 a 45	Anual	GO, MS, MT, SP, RS e PR	Mecanizada	0,5 a 0,9
Mamona	0,7 a 2	45 a 50	Anual	Nordeste	Intensiva MO	1 a 5
Pinhão manso	2 a 5	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	Intensiva MO	1 a 6
Soja	1 a 4	20	Anual	TO, PA, RO, MT, MS, GO, MG, SP, PR e RS	Mecanizada	0,2 a 0,6

Fonte: Adaptado de Ching; Rodrigues (2008), Brasil (2015b).

Com efeito, tais problemas podem ser contornados com os chamados Arranjos Produtivos Locais (APLs) que possam atender a necessidade do suprimento contínuo de matérias-primas para a produção de biodiesel e que permitam otimizar o uso da terra e o balanço energético global. Esse tipo de APL visa vantajosamente a formação de associações ou cooperativas de produtores que instalem unidades de esmagamento das matérias-primas. O óleo vegetal extraído será transportado até a usina de biodiesel e a torta resultante da extração aproveitada pelos próprios produtores das oleaginosas, tanto para alimentação animal, quanto para utilização como adubo. Essa estrutura permitirá que o raio de produção das matérias-primas para abastecimento da usina de biodiesel seja ampliado, o que não seria economicamente viável se os grãos inteiros fossem transportados até a usina de biodiesel e as tortas transportadas de volta até às regiões produtoras (BHERING, 2009).

Com a finalidade de ilustrar a distribuição das oleaginosas no território brasileiro, a Figura 6 mostra as principais matérias-primas, considerando-se as condições edafoclimáticas do zoneamento agroecológico.

Figura 6 - Mapa da potencialidade brasileira para produção de oleaginosas.



Fonte: Ching; Rodrigues (2008).

Por exemplo, na região Norte, principalmente nos Estados do Amazonas e Pará, que possuem clima úmido equatorial; solo fértil de pequena profundidade; e elevada taxa de precipitação pluvial, que pode ocasionar excessiva erosão, não são possíveis cultivos anuais. Assim, a produção de palmeiras, com destaque para o dendê, é a mais recomendada nestes locais.

Na região semiárida do Brasil, que abrange quase todos os estados do Nordeste e norte de Minas Gerais, o cultivo de oleaginosas pode-se basear em lavoura de sequeiro, isto é, sem irrigação, como é o caso da mamona e do algodão.

Já nas regiões Centro-Oeste e Sudeste podem ser utilizados soja, algodão e girassol, enquanto que a região Sul é apta ao cultivo de soja, girassol e canola, como matérias-primas para a produção de biodiesel.

A produção de espécies oleaginosas em lavouras familiares torna o biodiesel uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país, pela possibilidade de ocupação

de enormes contingentes de pessoas. Na região semiárida nordestina vivem mais de 2 milhões de famílias em inadequadas condições de vida, que convivem com secas periódicas.

Para a produção de biodiesel é imprescindível a consideração de alguns fatores, como:

- a. Teor e qualidade de óleo;
- b. Produção por unidade de área;
- c. Adaptação a diferentes sistemas produtivos;
- d. Ciclo da cultura e adaptação regional.

A lista de espécies potenciais estimada é de que possam ser cultivados, com resultados favoráveis, até 40 tipos diferentes. Sendo a variedade muito grande, o maior desafio é escolher a oleaginosa mais adequada para explorar ao máximo as potencialidades regionais. Existem algumas espécies que ainda requerem maior estudo e desenvolvimento de melhores tecnologias de produção e de industrialização. Porém, outras estão aptas, apenas à espera de projetos que invistam na sua expansão.

De maneira geral, monoésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer óleo vegetal. No entanto, existem restrições a alguns tipos de óleos considerados não ideais. Uma propriedade indesejada é o alto índice de iodo, que torna o biodiesel mais susceptível à oxidação e inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (RAMOS, 2003). Entretanto, este problema pode ser superado pela adição de antioxidantes (DOMINGOS, 2007).

Diferentes oleaginosas apresentam diferentes teores em óleos vegetais e a complexidade exigida para a extração do óleo pode contribuir negativamente para a viabilidade do processo (ALSBERG; TAYLOR, 1928).

Ramos (2003) aborda que oleaginosas de baixo teor de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos que praticamente restringem a viabilidade dessa matéria-prima àquelas regiões em que já exista uma razoável capacidade instalada para o esmagamento de grãos.

Porém, oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para esse objetivo. Por outro lado, a qualidade do óleo poderá exigir uma etapa de refino para que a qualidade no produto final também seja garantida. Esse é certamente o caso da soja, que depende do refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídios no biodiesel.

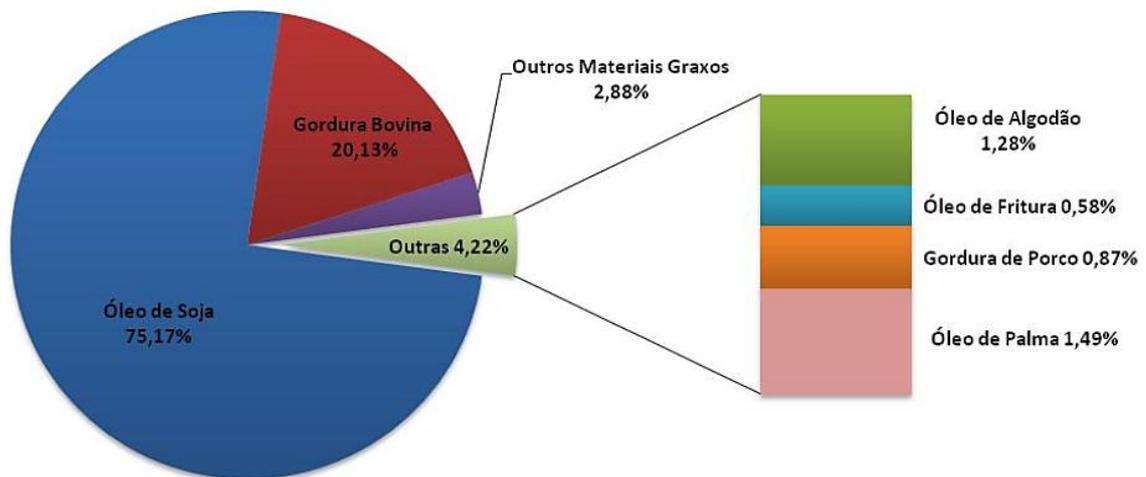
No entanto, é provável que essa observação tenha pouco significado para regiões onde a agroindústria da soja esteja verticalizada ao óleo refinado, mas, onde não haja esse potencial

agroindustrial, seria desejável que as matérias-primas selecionadas para a produção não apresentassem tal limitação e pudessem sofrer a alcoólise sem exigir a implantação de uma unidade de refino. Há evidências de que alguns óleos vegetais podem oferecer essa vantagem, como os de girassol e de várias espécies de palmáceas (óleos laurílicos).

Para tanto, é importante lembrar que, inicialmente, a soja foi a mais incentivada e defendida no processo de produção, por diversos fatores que facilitam a sua utilização. Assim, é importante ressaltar que a viabilização de projetos, a inclusão da agricultura familiar e auxílios do governo, a partir da isenção total de impostos para o biodiesel, são fatores que incentivariam as usinas a se interessarem pela mudança da soja, até mesmo para que haja competitividade da soja em relação às matérias-primas alternativas e o preço se torne mais atrativo para o mercado de produção e para a utilização do biodiesel.

No Brasil, em fevereiro de 2016, a soja foi a oleaginosa mais utilizada para a produção de biodiesel, tendo sido responsável por cerca de 80 % da produção, como pode ser observado na Figura 7 (ANP, 2016).

Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil nacional).



Fonte: ANP (2016).

Nesse contexto, o óleo de soja se caracteriza por ser a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel e por classificar o Brasil como o maior produtor de óleo de soja. O levantamento mostra que o país cresceu em quase 10 % a produção de oleaginosa na última temporada, passando de 82 para 90 milhões de toneladas, destaque merecido para a

região Norte² que avançou com maior produtividade da soja e a região Centro-Oeste com o potencial produtivo mato-grossense que é um dos principais responsáveis pelo recorde na produção de grãos do Brasil (Tabela 5).

Com a expansão, o Brasil passou na frente da safra dos Estados Unidos, cuja produção foi de 89,5 milhões de toneladas³.

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel diante do armazenamento e da oxidação. Por exemplo, quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção.

Tabela 5 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em agosto de 2015.

Matéria-Prima	Percentual por Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	65,09	58,71	85,60	41,94	74,12
Gordura Bovina		27,40	9,45	48,03	20,70
Óleo de Algodão		6,99	1,53		
Outros Materiais Graxos	34,89		1,71	2,00	2,50
Óleo de Fritura usado	0,03	0,12	0,07	5,84	0,12
Gordura de Porco					2,56
Gordura de Frango					
Óleo de Palma/Dendê		6,78	1,64	2,19	

Fonte: ANP (2016).

A tendência à solidificação do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixo quanto possível. Abaixamentos no ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação de inibidores de cristalização (STOURNAS et al., 1995; RAMOS, 2003), representam menores restrições do

² **Região Norte - Agronegócio avança com maior produtividade da soja e milho.** Disponível em: <<http://www.ghgprotocolbrasil.com.br/regiao-norte-agronegocio-avanca-com-maior-productividade-da-soja-e-milho?locale=pt-br>>. Acesso em: 02 dez. 2015.

³ **Brasil se destaca como o maior produtor de soja do mundo, diz USDA.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/mato-grosso/agrodebate/noticia/2014/02/brasil-se-destaca-como-o-maior-produtor-de-soja-do-mundo-diz-usda.html>>. Acesso em: 24 out. 2015.

biocombustível à variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

É válido abordar os contaminantes em biodiesel, tanto orgânicos como inorgânicos. Compostos inorgânicos estão presentes em toda a cadeia produtiva do biodiesel, principalmente como traços de catalisadores utilizados na produção do biodiesel (LÔBO et al., 2009). Atualmente, apenas alguns elementos têm limites máximos estabelecidos pelas agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel. No Brasil, para o biodiesel comercializado em todo território nacional, a ANP estabelece limites máximos de concentração para os elementos P (10 mg/kg) e S (50 mg/kg), e para as somas dos elementos Ca + Mg (5 mg/kg) e Na + K (5 mg/kg) (ANP, 2008).

A concentração destes elementos é altamente influenciada por uma série de fatores, que vão desde as características do solo, do processo de extração e purificação da matéria-prima, do método de produção até as condições de armazenamento do biodiesel (SNAPE, 1996; CHAVES et al., 2010).

Muitos compostos inorgânicos presentes nos óleos vegetais, utilizados na produção do biodiesel, são provenientes das sementes oleaginosas ou foram introduzidos durante o processo de extração ou estocagem do óleo. No caso da composição mineral das sementes há uma dependência da presença e da disponibilidade do mineral no solo durante o crescimento da planta, além de outros fatores tais como o uso de fertilizantes e pesticidas (ANSARI, 2009).

Durante os processos de extração os elementos inorgânicos presentes nas sementes são carregados juntamente com o óleo. Sendo assim, elementos procedentes da matéria-prima, tais como o P, S, Ca, Mg, entre muitos outros, podem ser encontrados no biodiesel (LÔBO et al., 2009).

Em relação a este aspecto, o monitoramento de fósforo em óleos vegetais é bastante importante, já que parte deste encontra-se na forma de fosfolipídio, que quando não removido, aumenta a formação de gomas (QUADROS et al., 2011). Diante disso, antes da reação de transesterificação para a produção do biodiesel, os óleos vegetais e, também, a gordura animal, geralmente, passam por um processo de purificação para remoção destes compostos juntamente com outras impurezas, substâncias coloidais e íons metálicos. Este processo quando aplicado à purificação de óleos vegetais é normalmente chamado degomagem (LÔBO et al., 2009).

Neste contexto, a produção do biodiesel a partir de óleos brutos, sem passar pelo processo de degomagem, pode resultar na redução do rendimento da reação e, também, na formação de um produto com alto teor de fósforo, sendo que a presença deste elemento no biodiesel pode reduzir a eficiência dos catalisadores veiculares (LÔBO et al., 2009). Além disso, a presença de metais tais como Cu, Fe, Ni, Mn e Zn na matéria-prima pode catalisar reações de oxidação e levar a rancidez do óleo ou da gordura, diminuindo o rendimento da reação de transesterificação (QUADROS et al., 2011).

Para os contaminantes orgânicos, a ANP estabelece teores máximos para o glicerol livre, glicerol total, metanol ou etanol, além de recomendar o acompanhamento da concentração de mono, di e triacilglicerol no biodiesel.

Na produção do biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras com álcool (normalmente, metanol ou etanol) obtém-se como coproduto o glicerol, o qual deve ser separado no processo de purificação do combustível. Neste caso, ao se determinar a concentração do glicerol em amostras de biodiesel, está se avaliando de forma indireta a eficiência do processo de purificação. A presença do glicerol no biodiesel leva a problemas de formação de depósitos, entupimento de bicos injetores, além de problemas relacionados com emissões (LÔBO et al., 2009).

Já a presença de mono, di e triacilgliceróis como contaminantes do biodiesel está relacionada com a transesterificação incompleta do óleo ou gordura com o álcool.

Na reação de transesterificação para obtenção do biocombustível, o álcool é colocado em excesso em relação ao óleo ou gordura para favorecimento do equilíbrio na formação dos produtos. Após a reação, o excesso de álcool deve ser separado do biodiesel, uma vez que a presença deste pode reduzir o ponto de fulgor, número de cetano e lubricidade do biodiesel, além de poder causar problemas de corrosão. Com a determinação da concentração de álcool no biodiesel, pode-se avaliar a eficiência do processo de purificação do produto.

2.4 Catalisadores para produção de biodiesel

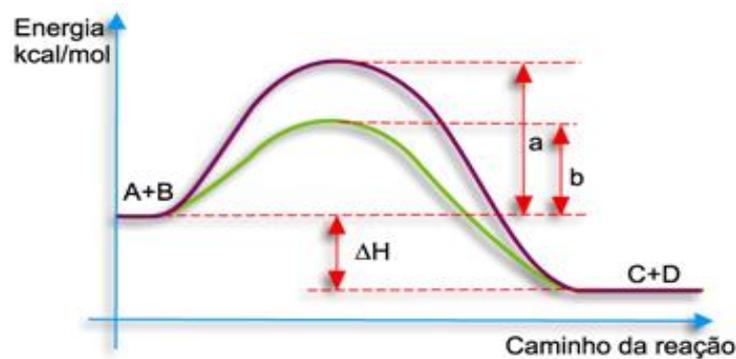
Catálise é uma reação da qual participa um catalisador. O catalisador é uma substância química que aumenta a velocidade de uma reação, sem sofrer alteração química permanente, nem alteração em quantidade, apresentando as seguintes características:

- a. Aumenta a velocidade da reação;
- b. Não sofre alteração química permanente;

- c. Pode, eventualmente, participar de uma etapa da reação, mas é totalmente regenerado no final;
- d. Não sofre alteração na sua quantidade;
- e. Em geral, pequena quantidade de catalisador é suficiente para aumentar a velocidade da reação.

Visto ser um processo de significativo impacto nos parques industriais, é de suma importância entender o mecanismo energético do catalisador. O catalisador diminui a energia de ativação da reação, isto é, diminui a barreira, oferece um caminho mais fácil e mais rápido para a reação, como pode ser observado na Figura 8, onde a é energia de ativação da reação sem catalisador; b é a energia de ativação da reação com catalisador; ΔH é a variação de entalpia da reação (que não muda, com ou sem catalisador). Quando uma reação é catalisada, há uma mudança do caminho ou mecanismo. Como a velocidade agora é maior, a energia de ativação do novo caminho deve ser menor que a do caminho antigo. Desse modo, pelo fato da barreira ser menor, mais partículas por segundo podem alcançar o pico, ou seja, o complexo ativado é formado mais rapidamente, pois a reação se desenvolve com maior velocidade.

Figura 8 - Mecanismo energético do catalisador.



Fonte: Brown (2005).

As reações de interesse industrial devem ocorrer com uma velocidade apreciável e com seletividade controlada; normalmente isto ocorre na presença de catalisadores. A escolha criteriosa do catalisador pode determinar o sucesso de todo o processo. O uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis de reação, além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato, que permitem controlar a velocidade e a seletividade de uma reação química (SCROCCARO, 2009).

No Brasil, a catálise está presente em mais de 85 % de todos os processos industriais de transformação química, mas somente há 45 anos atrás, no início dos anos 70, é que

começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa em catálise no país. Realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, essas atividades, em níveis acadêmicos e industriais, estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos, sendo que ainda hoje essa característica se mantém como a principal atividade na área de catálise (DUPONT, 2002; CARDOSO, 2011).

A catálise homogênea é quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea. Nesse caso, o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido ao final do processo. Ao passo que, os sistemas catalíticos heterogêneos são aqueles onde o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Geralmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa.

Desta maneira, para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que irá adsorvê-los. Sendo este um dos fatores que limitam a velocidade da reação. Assim, pois, é importante compreender e conhecer aspectos como a química na superfície do catalisador bem como a sua dispersão; certamente são as áreas mais importantes em catálise heterogênea (CARDOSO, 2011).

Há três tipos de catalisadores comumente utilizados nas reações de esterificação/transesterificação para a produção de biodiesel: catalisadores homogêneos, heterogêneos (ambos podem ser ácidos ou básicos) e enzimáticos; sendo que um dos critérios para escolha desses catalisadores é a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos ou gorduras utilizados como fontes de matéria-prima.

A busca por catalisadores que fossem menos agressivos ambientalmente e que pudessem ser utilizados em condições mais favoráveis levou à utilização das enzimas.

As principais vantagens de utilização das enzimas como biocatalisadores em relação aos catalisadores sintéticos ou químicos é a possibilidade de reações em condições mais amenas de pH, temperatura, preservação dos reatores, por não serem submetidos à altas pressões, temperaturas e agentes corrosivos, e diminuição de rejeitos industriais, devido à especificidade das enzimas pelos substratos. Entretanto, a catálise enzimática possui alguns problemas, sendo eles agravados em aplicações em escala industrial, como custo elevado de aquisição das enzimas, baixa taxa reacional, ou seja, longos tempos de reação catalítica e desativação da enzima por pequenas variações na temperatura, pH ou agitação reacional, uma vez que são catalisadores biológicos (LAM et al., 2010).

Os catalisadores homogêneos básicos são os mais utilizados nas reações de transesterificação em processos industriais, utilizando óleos vegetais refinados com quantidades de ácidos graxos livres inferiores a 0,5 %, devido à possibilidade de ocorrer

reação intermediária como a saponificação, desta forma o processo é limitado a óleos de baixa acidez, de maior preço, dificultando a utilização de resíduos ou óleos não refinados.

Esses catalisadores proporcionam reações rápidas com altos índices de conversão dos triglicerídeos, com temperaturas entre 40 e 70 °C e curtos tempos de reação (QIU et al., 2011). O metóxido de sódio (CH₃ONa) consiste de um catalisador homogêneo altamente ativo em reações via rota metálica, com tempo de reação de 30 minutos e baixas concentrações molares de catalisadores (0,5 %) enquanto que hidróxidos metálicos, tais como NaOH e KOH, possuem menor custo porém são menos ativos. Nesse tipo de catálise, a separação entre catalisador e produtos é tecnicamente complexa, dificultando a reciclagem, gerando grande quantidade de resíduos que necessitam ser neutralizados, aumentando os gastos na produção e conseqüente aumento no valor do produto final (PINTO et al., 2005).

Em ambos os casos, íons metóxido (CH₃O⁻) formados pela dissociação do CH₃ONa ou NaOH atuam nos grupos carbonila das moléculas de triglicerídeo, resultando na formação de ésteres (LOTERO et al., 2005), como pode ser observado nas equações a seguir:



Lotero et al. (2005) relataram em seus estudos que, embora a maioria dos processos de produção de biodiesel em escala industrial utilizem catalisadores homogêneos básicos, principalmente devido ao baixo tempo de reação cerca de 4.000 vezes menor que a catálise homogênea ácida, sendo este um dos fatores vitais por serem escolhidos. Além dos longos tempos de reação, a catálise homogênea ácida apresenta consumo energético maior, porque a maioria dos processos demanda aquecimento.

Para matérias-primas lipídicas de baixo custo (tais como óleo de cozinha e gorduras), geralmente associadas a altas concentrações de acidez, e isso quer dizer quantidades de ácidos graxos livres superiores a 6 %, a esterificação utilizando catalisadores homogêneos ácidos, que não são fortemente afetados pela presença de ácidos graxos livres, ocorre simultaneamente a reação de transesterificação, sendo este o método mais adequado para aplicação em escala industrial, conferindo grande vantagem de se produzir biodiesel. Exemplos desses catalisadores são H₂SO₄, HCl, BF₃, H₃PO₄, entre outros (LOTERO et al., 2005).

A catálise ácida também apresenta taxas de conversão de triglicerídeo muito inferiores aos obtidos na catálise básica homogênea e demanda quantidades maiores de catalisador e

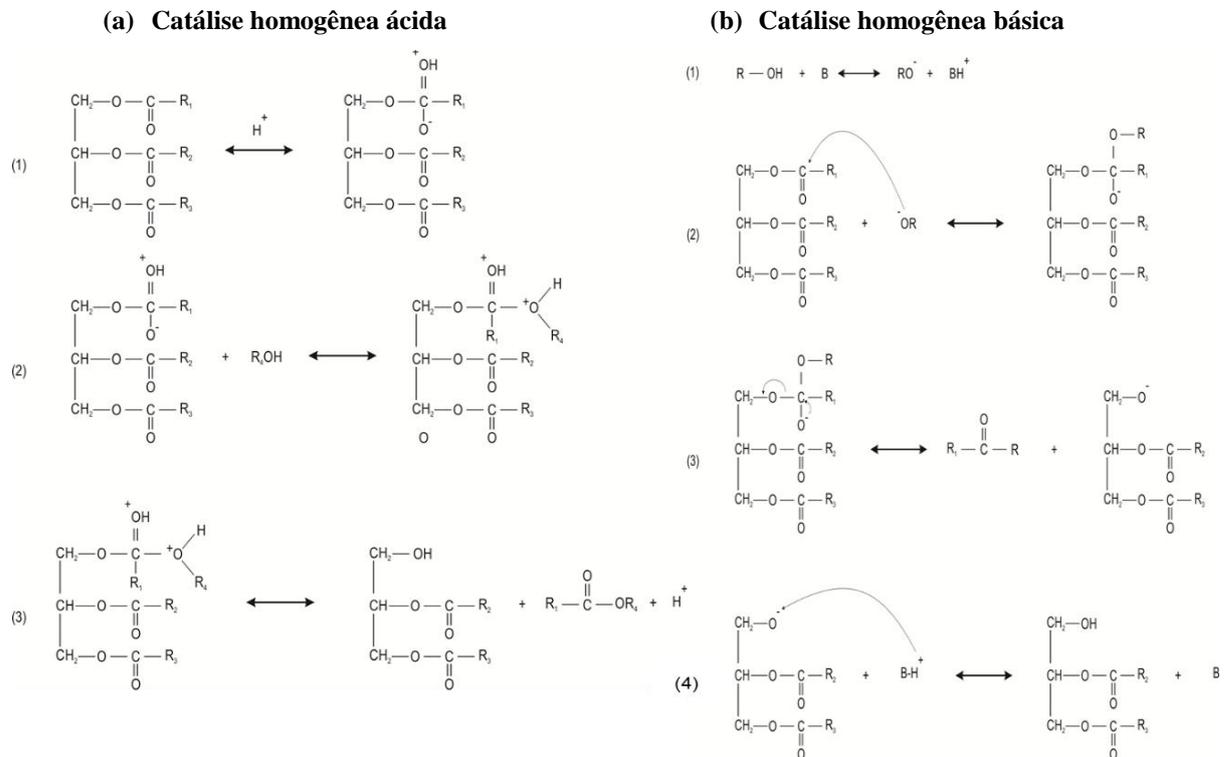
relações álcool/óleo mais altas, neste caso, depara-se com a afirmação de Freedman et al. (1986) de que a razão molar está fortemente associada com o tipo de catalisador utilizado. Uma reação de catálise ácida necessita de um razão de 30:1 de butanol para óleo de soja, enquanto que a catálise alcalina requer somente uma razão de 6:1 para obter a mesma conversão em um mesmo período de tempo.

O grande problema do uso desses catalisadores para produção de biodiesel consiste em seu alto poder de corrosão. Além dos relacionados ao tratamento dos resíduos após reação; sais e efluentes são gerados em grande quantidade e, normalmente, descartados no meio ambiente, gerando problemas ambientais consideráveis.

Os mecanismos realizados pelos catalisadores homogêneos ácidos e básicos para formação de ésteres proposto por Loreto et al. (2005) e Lam et al. (2010), podem ser observados na Figura 9. Verifica-se, na primeira etapa, o catalisador homogêneo ácido Figura 9a) realiza a protonação do oxigênio presente no grupo carbonila da molécula de triglicerídeo; este fato, aumenta a eletrofilicidade do carbono adjacente tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico, observado nas etapas 2 e 3; resultando na formação de uma molécula de éster (diglicerídeo). Essa etapa é realizada por outras duas vezes, resultando na formação final de uma molécula glicerínica e três moléculas de éster.

No processo de catálise homogênea básica observado na Figura 9b, o catalisador básico, representado por “B” na primeira etapa, resulta na formação de um íon alcóxido que atua diretamente como um nucleófilo forte, visto nas etapas 1 e 2; o que explica a maior atividade catalítica, isto é, menor tempo de reação dos catalisadores homogêneos básicos; diferentemente do processo realizado pelo catalisador ácido.

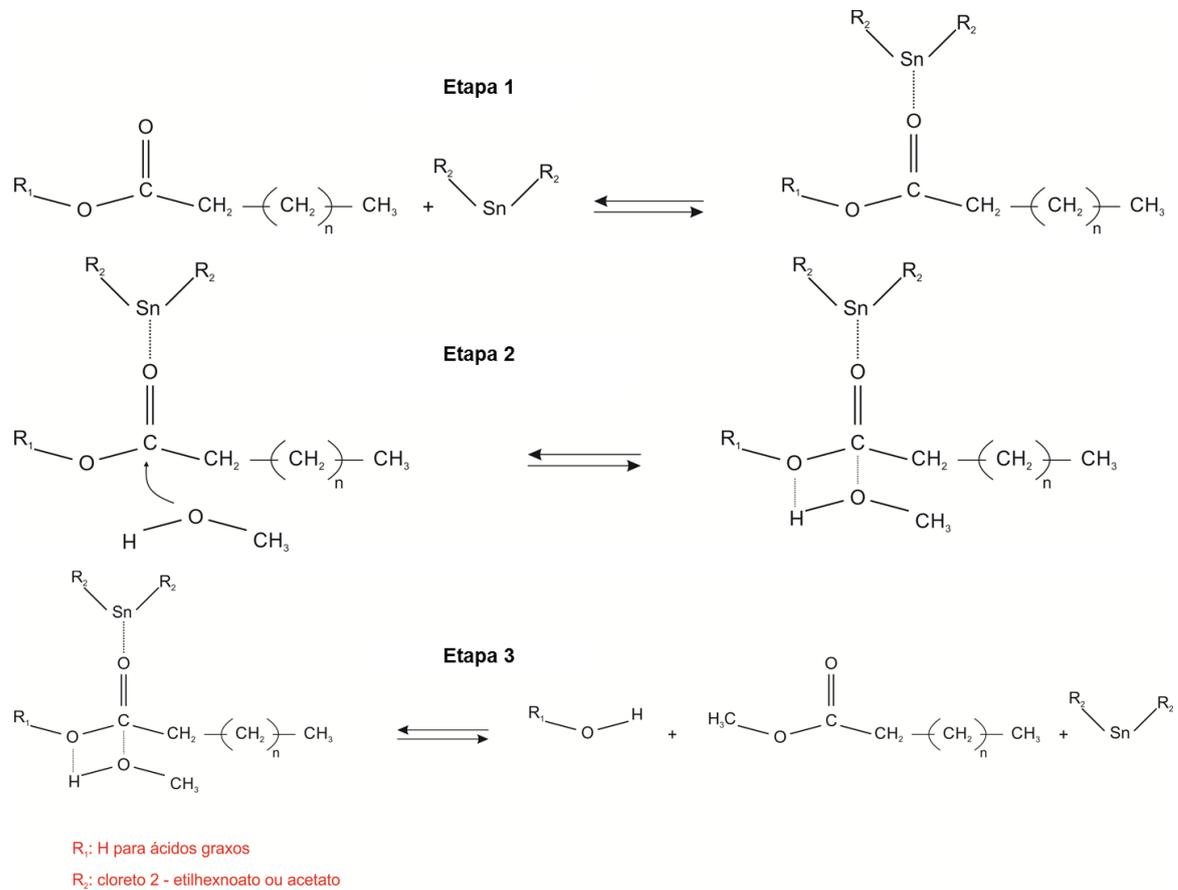
Figura 9 - Mecanismos catalíticos realizados pelos catalisadores homogêneos (a) ácidos e (b) básicos, para formação de ésteres mediante reação de transesterificação.



Fonte: Loreto et al. (2005) e Lam et al. (2010).

O mecanismo catalítico de um catalisador ácido de Lewis à base de estanho (Sn), para a reação de transesterificação foi apresentado por Casas et al. (2013). Os orbitais livres do átomo de estanho interagem com o oxigênio do grupo carbonila da molécula do ácido graxo na etapa 1; aumentando a eletrofilicidade do carbono adjacente, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool, neste caso metílico, e resultando na formação de ésteres de ácidos graxos mostrados nas etapas 2 e 3 da Figura 10 (CASAS et al., 2013).

Figura 10 - Mecanismo catalítico de um catalisador ácido de Lewis à base de estanho para a reação de transesterificação.



Fonte: Casas et al. (2013).

2.5 Propriedades do biodiesel

O desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos que forneçam informações confiáveis e rápidas não somente acerca da avaliação quantitativa, mas, também, quanto à composição qualitativa do biodiesel inserido no diesel mineral, mostra-se absolutamente necessária para a verificação de possíveis problemas de formulação do produto e atendimento às normas da ANP.

Dentre as propriedades físicas e químicas do biodiesel podem ser destacadas as seguintes: número de cetano e calor de combustão do biodiesel; viscosidade do biodiesel; propriedades a baixas temperaturas e desempenho do biodiesel; estabilidade à oxidação do biodiesel; lubrificidade do biodiesel e biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxidação, e toxicidade do biodiesel.

2.5.1 Número de cetano e calor de combustão do biodiesel

O índice de cetanos (IC) é uma ferramenta útil para estimar o número de cetanos (NC) de acordo com padrão ASTM, ou seja, o número de cetanos é medido com o auxílio de um motor especial e o índice de cetanos é calculado.

O número/índice de cetanos é uma das propriedades mais importantes do diesel mineral. Esta propriedade descreve a qualidade de ignição do combustível e o seu aumento, normalmente, proporciona uma redução no consumo de combustível e nas emissões liberadas (MORAES, 2008). Um combustível que apresenta alto número/índice de cetanos inflama com mais facilidade quando é injetado dentro do motor, ou seja, um NC/IC alto produz uma combustão mais eficiente e pode amenizar o barulho emitido pelos motores (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel costuma apresentar NC e/ou IC mais alto que o petrodiesel. Isto se deve ao fato do biodiesel apresentar uma porcentagem maior de oxigênio na sua composição, sendo esta a razão pela qual o biodiesel apresenta uma ignição mais controlada e queima melhor no motor do que o próprio óleo diesel mineral. O IC depende da composição original do óleo usado como matéria-prima. Quanto mais saturada e longa a cadeia carbônica do éster, maior é o valor de IC. Consequentemente, o biodiesel de gorduras animais apresenta um IC maior que o biodiesel de óleos vegetais (MORAES, 2008).

O valor do poder calorífico inferior do diesel será variável e dependerá da refinaria na qual é produzido, da época do ano e da fonte de petróleo utilizada como matéria-prima, porque todas estas variáveis afetam a composição do combustível. Óleo diesel com alta porcentagem de aromáticos tende a ter alto conteúdo de energia (calor de combustão) por litro, ainda que os aromáticos tenham baixos poderes caloríficos por quilograma (GERPEN, 2006).

Isto tem importância especial quando se trata de motores diesel, porque o combustível é fornecido volumetricamente para o motor. Um combustível com baixo conteúdo energético por litro causará uma redução na potência máxima desenvolvida pelo motor.

O biodiesel não contém aromáticos, mas contém ésteres metílicos com diferentes níveis de saturação. Ésteres insaturados têm baixo conteúdo energético considerando-se suas massas, mas, devido às suas altas densidades, eles têm mais energia por unidade de volume (GERPEN, 2006).

2.5.2 *Viscosidade do biodiesel*

Com o desenvolvimento do petrodiesel com baixa concentração de enxofre, o que é obtido através da hidrodessulfurização, a perda de lubricidade combustível tornou-se um fator problemático, devido ao fato de que o processo utilizado para a redução de enxofre remove compostos polares responsáveis pela lubricidade do biodiesel. A adição de biodiesel, mesmo que em baixas concentrações (1 a 2 %), pode recuperar a lubricidade do petrodiesel com baixa concentração de enxofre (MORAES, 2008).

De acordo com Knothe et al. (2006), a redução na viscosidade é a maior razão pela qual os ésteres alquílicos dos óleos são usados como combustível e não os óleos puros. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral, porém é consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível.

A viscosidade cinemática a 40 °C (KNOTHE et al., 2006) é um parâmetro necessário para os padrões de biodiesel e petrodiesel. Ela é usada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (MORAES, 2008).

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Esta propriedade física também pode ser utilizada para selecionar o perfil de ácidos graxos, presentes na matéria-prima utilizada para a produção de biocombustível. Um aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade. Fatores como a posição e a configuração das duplas ligações (a ligação dupla *cis* apresenta uma viscosidade menor que a *trans*) também podem influenciar na viscosidade (KNOTHE et al., 2006; MORAES, 2008).

2.5.3 *Desempenho do biodiesel a baixas temperaturas*

Apesar das inúmeras vantagens que o biodiesel apresenta, o seu desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial ao longo de todo o ano, particularmente em regiões climáticas de temperatura moderada. Testes de campo sobre o desempenho de biodiesel em climas frios são relativamente raros, mas há evidências de que, quando a temperatura ambiente aproxima-se de 0 a 2 °C, o emprego de ésteres metílicos de óleo de soja

como biodiesel (produzido através da transesterificação de óleo de soja com metanol) aumenta a ocorrência de problemas de desempenho (DUNN, 2006).

Quando a temperatura noturna decresce até próximo desses valores, ésteres metílicos saturados presentes no óleo de soja sofrem nucleação e formam cristais, os quais entopem ou restringem o fluxo das linhas de combustíveis e filtros durante a ignição matinal e podem levar à interrupção na alimentação do combustível e a subseqüentes falhas no motor (GERPEN, 2006).

Todo combustível diesel é susceptível a problemas de ignição na partida e de desempenho quando o veículo e o sistema de combustível são sujeitos a baixas temperaturas. Quando a temperatura ambiente cai em direção à sua temperatura de saturação, parafinas de alta massa molar (*n*-alcanos de C₁₈ a C₃₀) apresentam a tendência de se nuclear e formar cristais de cera suspensos em uma fase líquida, composta por *n*-alcanos de cadeia curta e compostos aromáticos. Se um combustível não for inspecionado após ter sido mantido a baixas temperaturas por um longo período de tempo (durante a noite), a presença de cristais sólidos pode causar problemas de partida e de desempenho na manhã seguinte. A tendência de um combustível em solidificar ou gelar a baixas temperaturas pode ser quantificada por vários parâmetros experimentais, dentre eles o Ponto de Névoa (PN) e o Ponto de Fluidéz (PF) (DUNN, 2006).

Inicialmente, o abaixamento da temperatura causa a formação de núcleos de cristais parafínicos, cuja dimensão está na escala submicrométrica e, portanto, são invisíveis a olho nu. Decréscimos ainda maiores da temperatura causam o crescimento destes cristais. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis (diâmetro $\geq 0,5 \mu\text{m}$) é definida como o ponto de névoa, porque os cristais geralmente formam uma suspensão túrbida ou enevoadada (DUNN, 2006).

Em temperaturas abaixo do PN, cristais maiores fundem-se uns aos outros e formam grandes aglomerados que podem restringir ou impedir o fluxo livre do combustível em tubulações e filtros. Este fenômeno pode, então, causar problemas na partida do motor ou no seu desempenho na manhã do dia seguinte.

O ponto de fluidéz é definido como a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para permitir o escoamento livre do fluido.

Baseadas na tecnologia disponível, várias estratégias para reduzir o PN do biodiesel já foram investigadas. As alternativas mais atraentes até então estudadas incluem: a mistura com petrodiesel; o tratamento do petrodiesel com aditivos; o desenvolvimento de aditivos

específicos para o biodiesel; a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras com álcoois ramificados de cadeia longa; e o fracionamento por cristalização.

Esse mesmo problema é observado no diesel de petróleo pela presença de materiais parafínicos, o qual pode ser minimizado em ambas as matrizes pelo uso de aditivos (SOLDI, 2007).

2.5.4 Estabilidade à oxidação do biodiesel

O ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia (MORETTO; FETT, 1998).

Segundo Lôbo et al. (2009), a estabilidade do biodiesel está diretamente relacionada com o grau e a posição das insaturações da cadeia carbônica dos alquilésteres, sendo que a concentração e o grau de insaturação destes dependem da origem da matéria-prima.

A estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, especialmente em longos períodos de armazenamento, em decorrência da presença de ar, calor, traços de metais, e peróxidos, bem como a composição do tanque de armazenamento. Sendo que estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e, conseqüentemente, a degradação do biocombustível. Além disso, a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais podem formar gomas insolúveis por meio de polimerização (GRABOSKI, 1998). Entretanto, alguns aditivos antioxidantes podem aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel frente a estes fatores (KNOTHE, 2007).

Um exemplo disso é o biodiesel derivado do óleo de soja, o qual é muito susceptível à oxidação. Os ácidos linoleico e linolênico que, juntos, correspondem a mais de 61 % da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três duplas ligações que podem reagir facilmente com o oxigênio. Esse fato pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, mas pode ser superado pela utilização de aditivos que melhoram a conservação do mesmo (RAMOS, 2003).

2.5.5 Lubricidade do biodiesel

A lubricidade pode ser definida de várias maneiras. “A lubricidade é a habilidade de um líquido em fornecer lubrificação hidrodinâmica e/ou de contato para prevenir o desgaste

entre partes que se movem”. Também pode ser definida como segue: “Lubricidade é a habilidade de reduzir a fricção entre superfícies sólidas em movimento relativo”. Outra definição é “Lubricidade é a qualidade que evita o desgaste quando duas partes metálicas em movimento entram em contato entre si” (SCHUMACHER, 2006).

A produção de um combustível diesel limpo pode de fato reduzir a lubricidade do combustível, ou seja, à medida que as refinarias reduzem o teor de enxofre no diesel, também é reduzida a sua capacidade de lubrificação (GERPEN, 2006). A qualidade de lubrificação do combustível diesel caiu significativamente nos Estados Unidos em 1993 quando foi exigido o uso de combustíveis diesel que apresentassem menos de 500 ppm de enxofre, com uma redução ainda maior de lubricidade do diesel quando o limite para o teor de enxofre foi reduzido para 15 ppm em junho de 2006 (SCHUMACHER, 2006).

Embora se pensasse que a viscosidade do combustível diesel estava relacionada com a lubricidade, muitos pesquisadores sugeriram que a lubricidade do combustível não é consequência de sua viscosidade. A lubricidade é fornecida pelo teor de outros componentes do combustível, como substâncias policíclicas aromáticas que contêm enxofre, oxigênio e nitrogênio.

É importante observar que alguns sistemas de injeção de motores diesel dependem inteiramente do combustível diesel para lubrificar as partes móveis internas que operam com grande precisão a altas temperaturas e altas pressões. Problemas de desgaste relacionados à lubricidade foram evidenciados quando as frotas passaram a utilizar combustível diesel de baixos teores de enxofre para reduzir as emissões da exaustão do motor; as bombas injetoras e distribuição rotativa foram as mais susceptíveis ao desgaste por má lubrificação. Diante disso, surge o biodiesel como aditivo lubrificante, com uma boa lubricidade sendo capaz de fornecer uma lubricidade duas vezes superior à do combustível diesel de petróleo (SCHUMACHER, 2006).

2.5.6 Biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxidação, e toxicidade do biodiesel

Tecnicamente, a biodegradabilidade é a característica de algumas substâncias químicas poderem ser usadas como substratos por microrganismos, que as empregam para produzir energia e criar outras substâncias como aminoácidos, novos tecidos e novos organismos (MENEGETTI, 2007).

Na compreensão de Meneghetti (2007) seria irresponsabilidade nossa, como sociedade, admitir e repetir cegamente a frase “o biodiesel é biodegradável” sem levar em conta a quantidade, escala de tempo (quanto tempo uma determinada quantidade de material leva para se decompor) e tipo de ecossistema (rio, terreno).

Na visão de Peterson e Müller (2006), a biodegradabilidade refere-se ao processo pelo qual microrganismos utilizam o contaminante orgânico como uma fonte de energia ou alimento. Na biodegradação os compostos são facilmente quebrados em moléculas mais simples encontradas no ambiente, tal como o dióxido de carbono e água, ou em alguns casos, a atividade metabólica muda a forma química do contaminante (biotransformação).

A biodegradabilidade é considerada um processo chave na atenuação natural dos contaminantes, porque reduz o volume dos contaminantes e transforma-os em produtos não tóxicos, minimizando os riscos à saúde pública e ao meio ambiente. A biodegradação dos compostos orgânicos pelos microrganismos ocorre através de reações de oxidação-redução, onde os contaminantes são oxidados na presença de receptores de elétrons (PETERSON; MÜLLER, 2006).

O biodiesel apresenta uma configuração vantajosa no que diz respeito a sua biodegradabilidade, pois sua estrutura molecular é susceptível ao ataque enzimático que utilizará o biodiesel como substrato de crescimento (DIB, 2010).

O biodiesel é mais facilmente degradado do que os derivados de petróleo, que possuem geralmente em sua composição compostos recalcitrantes. O biodiesel consiste de cadeias de hidrocarbonetos na forma de éster com dois átomos de oxigênio ligados a dois radicais orgânicos que o faz ser biologicamente ativo (PETERSON; MÜLLER, 2006).

A toxicidade consiste na capacidade de uma substância química produzir um efeito nocivo quando interage com um organismo vivo. A toxicidade de uma substância depende da dose e/ou do sistema biológico de cada um. Testes foram realizados para verificar a toxicidade do biodiesel. O biodiesel não é tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos vêm de uma fonte renovável e biodegradável, o que o torna um combustível ecologicamente correto, porém emite CO₂ para a atmosfera (PETERSON; MÜLLER, 2006).

Levando-se em conta o processo produtivo da matéria-prima que absorve CO₂ da atmosfera, até a produção do biodiesel, têm-se um saldo positivo de absorção de CO₂ da atmosfera. Os procedimentos de análise para verificação da toxicidade do biodiesel, diesel e combustíveis contendo em sua composição biodiesel e diesel foram realizados em animais, como ratos e coelhos.

Os testes de toxicidade demonstram que o biodiesel é consideravelmente menos tóxico que o combustível diesel; no entanto, a ingestão de biodiesel ou o contato direto com a pele devem continuar a ser evitados. Embora alguns efeitos adversos tenham sido observados nos testes com ratos e coelhos, nenhum espécime morreu em decorrência do contato com o biodiesel ou com combustível diesel. Os animais tratados com diesel apresentaram um número maior de observações clínicas prejudiciais, mas apenas alguns poucos efeitos foram efetivamente observados para ambos os combustíveis (PETERSON; MÜLLER, 2006).

2.6 Métodos analíticos para determinação das propriedades do biodiesel

Durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários como mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma pequena quantidade destes pode permanecer retida no produto final (ésteres metílicos ou quaisquer outros alquil-ésteres). Além destes gliceróis parcialmente reagidos, triacilgliceróis não reagidos bem como glicerol, ácidos graxos livres (AGL), álcool e catalisador residuais podem contaminar o produto final (KNOTHE et al., 2006).

Portanto, para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (veja Anexo B). Devem ser monitoradas, também, possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

Sob estas especificações, restrições são alocadas para contaminantes individuais através da inclusão de itens, como glicerina livre e glicerina total para limitar o teor de glicerol e acilgliceróis, ponto de fulgor para limitar o álcool residual, acidez para limitar o teor de AGL, e o teor de cinzas para limitar o catalisador residual (KNOTHE et al., 2006).

A determinação da qualidade do combustível é, portanto, um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel. A manutenção da oferta de um combustível de alta qualidade, que não apresente problemas operacionais, é um pré-requisito para a aceitação do biodiesel no mercado.

2.7 Normas para estabelecimento de padrão de qualidade do biodiesel

Independentemente da matéria-prima e da rota tecnológica, para que um combustível possa ser comercializado em larga escala de forma a atender a demanda do mercado nacional

de combustível com especificação única, é de vital importância que a sua qualidade seja garantida, a fim de proporcionar características físicas e químicas uniformes em todos os pontos de abastecimento em qualquer parte do país, ainda que cada matéria-prima tenha suas próprias características. Por outro lado, a qualidade do combustível irá influir decisivamente em aspectos relevantes, do ponto de vista do distribuidor, do comerciante, do frentista operador da bomba, do consumidor final e, não menos importante, da própria sociedade (QUADROS, 2011).

Dentre esses aspectos, pode-se destacar: a possibilidade de corrosão em tanques de armazenamento; a toxicidade e segurança no seu manuseio; o desgaste de componentes do motor; o desempenho do motor e o seu consumo por quilometragem; e as emissões de poluentes para a atmosfera.

Como consequência, o controle deve se guiar por especificações rigorosas, seguindo normas e protocolos de verificação bem estabelecidos, os quais levem em conta as características relacionadas à qualidade da matéria-prima; as diferentes etapas de fabricação; o produto final; e suas condições de estocagem (DEMIRBAS, 2002).

As especificações para a comercialização de combustíveis automotivos em todo o território nacional e as exigências no tocante à qualidade do produto são estabelecidas através de Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e somente se satisfizerem as exigências deste órgão regulador poderá ser efetivamente vendido ao consumidor. No caso do biodiesel, é aplicada a Resolução ANP N° 7, de 19/03/2008, a qual, através de regulamento técnico, estabelece a especificação do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel.

As análises e ensaios realizados para a caracterização do biodiesel podem ser divididos em dois grupos (MITTELBAACH, 1996):

- a. Ensaios como viscosidade, ponto de fulgor e massa específica que são empregados para a caracterização físico-química do combustível e que, também, são aplicados ao óleo diesel mineral;
- b. Análises que avaliam o grau de pureza do biodiesel e a presença de contaminantes.

Para determinar as características e a qualidade do produto, diferentes ensaios devem ser realizados em laboratórios cadastrados e inspecionados pela ANP, de acordo com procedimentos e técnicas estabelecidas pelas normas brasileiras da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como também pelas normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN) (veja mais detalhes no Anexo B).

Após as análises, o biodiesel deve receber um certificado de qualidade, sem o qual não poderá ser comercializado. Deve-se considerar, contudo, que algumas dessas normas foram criadas para o biodiesel produzido nos Estados Unidos ou Europa, não refletindo necessariamente a realidade do produto desenvolvido e comercializado no Brasil.

Algumas características do biodiesel como, por exemplo, densidade, número de cetanos e teor de enxofre, dependem do tipo de matéria-prima usada e dos métodos de produção e purificação (MITTELBAACH, 1996). Uma vez que, no Brasil, a produção do biodiesel é descentralizada e se podem usar diferentes matérias-primas e formas de produção e purificação, é importante o estabelecimento de normas e ensaios que se apliquem adequadamente a qualquer caso e sejam capazes de oferecer suporte a toda cadeia produtiva, desde a produção até a distribuição e venda para o consumidor final.

Cabe destacar que as especificações para o biodiesel não contemplam a determinação e os níveis máximos permitidos para diversos parâmetros, inorgânicos e orgânicos, potencialmente presentes em sua composição final, os quais podem exercer influência nas suas características finais, no seu tempo de estocagem, no desempenho em motores e nas suas emissões para a atmosfera.

Desse modo, deve-se considerar a possibilidade de validação e certificação de metodologias alternativas e/ou complementares as existentes, que sejam capazes de determinar com exatidão, precisão e sensibilidade adequada, tais parâmetros não regulamentados (QUADROS, 2011).

Esta especificação permitirá a identificação do óleo vegetal que levou à produção do biodiesel, assegurando o controle do mercado contra cartéis, monopólio de preços e possíveis utilizações inadequadas de políticas fiscais governamentais, que garantem incentivos aos agricultores que cultivem oleaginosas para a produção de biodiesel (ROCHA, 2008).

Nas Tabela 6 e 7 são apresentadas algumas especificações do biodiesel, de acordo com a resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

Tabela 6 - Especificações do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII ⁽¹⁾	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	< 200	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. ⁽²⁾	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. ⁽³⁾	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano ⁽⁴⁾	-	Anotar	-	613 6890 ⁽⁵⁾	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Vide Tab. 7 ⁽⁶⁾	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 ⁽⁷⁾
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 ⁽⁷⁾ 15771	6584 ⁽⁷⁾	EN 14105 ⁽⁷⁾ EN 14106 ⁽⁷⁾
Glicerol total, máx. ⁽⁸⁾	% massa	0,25	15344 15908	6584 ⁽⁷⁾	EN 14105 ⁽⁷⁾
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 ⁽⁷⁾ 15344 15908	6584 ⁽⁷⁾	EN 14105 ⁽⁷⁾
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 ⁽⁷⁾ 15344 15908	6584 ⁽⁷⁾	EN 14105 ⁽⁷⁾
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 ⁽⁷⁾ 15344 15908	6584 ⁽⁷⁾	EN 14105 ⁽⁷⁾
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 ⁽⁷⁾
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 ⁽⁷⁾
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. ⁽⁹⁾	H	6	-	-	EN 14112 EM 15751 ⁽⁷⁾

Fonte: ANP (2012).

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (3) O resíduo deve ser avaliado em 100 % da amostra.
- (4) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (5) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (6) Limites conforme Tabela 7. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (7) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etflica.
- (8) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25 % em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30 % em massa.
- (9) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela 7 - Temperatura máxima para o ponto de entupimento de filtro a frio, em função da região e do mês.

Unidades da Federação	Limite Máximo de Temperatura para Entupimento de Filtro a Frio (°C)											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO - DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: ANP (2012).

O segmento do biodiesel tem como órgãos reguladores, além da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis) como já citada, as seguintes instituições (CHING; RODRIGUES, 2008):

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética, um órgão de assessoramento do presidente da República que tem como atribuição a formulação de políticas e diretrizes de energia;

MME – Ministério de Minas e Energia, com a responsabilidade pela execução da política energética;

MDA – Ministério de Desenvolvimento Agrário, com a missão de conceder o Selo Combustível Social;

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com a responsabilidade pelo zoneamento agrícola.

2.8 Conceitos básicos sobre aplicação de biodiesel em motores diesel

Na medida em que a localização e prospecção do petróleo se tornam mais dispendiosas, e que aumentam as preocupações com questões ambientais sobre as emissões de motores movidos a óleo diesel e com o aquecimento global, o biodiesel emerge como uma alternativa em potencial para a substituição do óleo diesel.

2.8.1 Efeito do biodiesel sobre a emissão de poluentes em motores diesel

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente.

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), têm acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como poluição do ar, o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser

catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (PETERSON e HUSTRULID, 1998). Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis na matriz energética precisa ser incentivada para frear as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

Na avaliação realizada por Schmidt (2014) foram identificadas as mortes atribuídas a doenças específicas, o que mostra que a grande maioria das mortes relacionadas à poluição do ar é por doenças cardiovasculares, tais como:

- a. 40 % - cardiopatia isquêmica;
- b. 40 % - acidente cerebrovascular;
- c. 11 % - doença pulmonar obstrutiva crônica;
- d. 6 % - câncer de pulmão;
- e. 3 % - infecção aguda das vias respiratórias inferiores em crianças.

Sabe-se, no entanto, que as principais manifestações de doenças são causadas pela perda gradativa da saúde, em virtude de exposições frequentes e ao longo prazo.

A poluição do ar provoca também danos materiais, em virtude do desencadeamento de fenômenos de abrasão e corrosão, além do depósito de substâncias que acabam por alterar suas características originais. Tem-se, portanto, desde a alteração da aparência de alguns materiais, como o vidro, até a descoloração e perda de resistência de outros, como couro e borracha, por exemplo (BRASIL, 2009).

Não obstante disso, a vegetação igualmente se ressentida das alterações na composição química do ar, em razão da redução da penetração de luz; por sedimentação de partículas nas folhas, o que diminui a capacidade de fotossíntese; pela penetração de poluentes nos estômatos das plantas; e devido à disposição de poluentes no solo, que acabam sendo adsorvidos pelas raízes (BRASIL, 2009).

Nos Estados Unidos, os combustíveis consumidos por automóveis e caminhões são responsáveis pela emissão de 67 % do monóxido de carbono (CO), 41 % dos óxidos de nitrogênio (NO_x), 51 % dos gases orgânicos reativos, 23 % dos materiais particulados e 5 % do dióxido de enxofre (SO₂). Além disso, o setor de transportes também é responsável por quase 30 % das emissões de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais responsáveis pelo aquecimento global.

Estudos conduzidos por Peterson e Hustrulid (1998) demonstraram que a substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois cada litro de biodiesel libera cerca de 1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por

um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera que, por sua vez, atua no chamado efeito estufa.

Diante deste prisma ecológico, segundo Masjuk e Sapuan (1995), a utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo. A esse respeito, Chang et al. (1996) e Lotero et al. (2005) esclarecem que as emissões de monóxido e dióxido de carbono e material particulado foram inferiores às do diesel convencional, em contra partida os níveis de emissões de gases nitrogenados (NO_x) foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência total de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão dos gases sulfurados (dióxido de enxofre – SO₂) normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

Neste contexto, é válido ressaltar que a ONU defende o abandono de combustíveis fósseis e a utilização de fontes mais limpas; ela pede uma revolução energética contra o aquecimento climático.

O mundo pode alcançar o objetivo de limitar a 2 °C o aquecimento global antes de 2050 se reduzir entre 40 e 70 % suas emissões de gases de efeito estufa, especialmente no setor energético (ROUX, 2014).

Nesse sentido, é cabível citar o acordo global sobre mudança do clima adotado em Paris e ratificado pelas 195 partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) e pela União Europeia, durante a 21ª Conferência das Partes (COP 21), que tem como principais objetivos limitar o aquecimento máximo do planeta a uma temperatura média “bem abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-revolução industrial”, fazendo “esforços para limitar o aumento de temperatura a 1,5 °C” (os níveis pré-industriais são referência porque se considera que eles são anteriores à interferência do homem no clima por meio de gases-estufa) e, aumentar a habilidade do planeta em se adaptar aos efeitos adversos da mudança do clima que não puderem ser evitados. Ou seja, é preciso reduzir a emissão de gases do efeito estufa, como o CO₂. Para isso, países precisam reduzir queima de combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, e adotar fontes de energia renováveis, como solar, eólica, hidráulica, e biocombustíveis (ONUBR, 2015).

2.8.2 Influência do biodiesel e de diferentes combustíveis diesel sobre as emissões de exaustão e seus efeitos sobre a saúde

Em condições ideais, todo carbono do combustível diesel queimaria transformando-se em dióxido de carbono, e todo o hidrogênio queimaria transformando-se em vapor de água. Em muitos casos, virtualmente todo o combustível segue este caminho. Contudo, se o combustível tiver enxofre, este será oxidado transformando-se em dióxido e trióxido de enxofre. Estes óxidos de enxofre podem reagir com o vapor de água formando ácido sulfúrico e outros componentes sulfatados. Estes sulfatos podem formar partículas na exaustão e elevar o nível de particulados na exaustão (GERPEN, 2006).

São consideradas substâncias poluentes todas aquelas presentes no ar que possam, por sua concentração, torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconvenientes ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Quando analisadas as fontes móveis (veículos automotores), verifica-se que o gás de exaustão é considerado como a principal fonte de emissão de poluentes atmosféricos. Os principais poluentes atmosféricos emitidos pelos veículos automotores e que se tornaram objeto de regulamentação e controle pelos órgãos ambientais são os seguintes⁴:

Partículas Totais em Suspensão (PTS): Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 50 μm . Uma parte destas partículas é inalável e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade.

Partículas Inaláveis (MP₁₀): Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 μm . As partículas inaláveis podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas – MP_{2,5} (< 2,5 μm) e partículas inaláveis grossas (2,5 a 10 μm). As partículas finas, devido ao seu tamanho diminuto, podem atingir os alvéolos pulmonares, já as grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório.

Fumaça (FMC): Está associada ao material particulado suspenso na atmosfera proveniente dos processos de combustão. O método de determinação da fumaça é baseado na medida de refletância da luz que incide na poeira (coletada em um filtro), o que confere a este parâmetro a característica de estar diretamente relacionado ao teor de fuligem na atmosfera.

⁴ CETESB. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp>. Acesso em: 5 jun. 2014

Dióxido de Enxofre (SO₂): Resulta principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. É um dos principais formadores da chuva ácida. O dióxido de enxofre pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera.

Monóxido de Carbono (CO): É um gás incolor e inodoro que resulta da queima incompleta de combustíveis de origem orgânica (combustíveis fósseis, biomassa, etc...). Em geral, ele é encontrado em maiores concentrações nas cidades, emitido principalmente por veículos automotores. Altas concentrações de CO são encontradas em áreas de intensa circulação de veículos.

Ozônio (O₃) e Oxidantes Fotoquímicos: Oxidantes fotoquímicos é a denominação que se dá à mistura de poluentes secundários formados pelas reações entre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de luz solar, sendo estes últimos liberados na queima incompleta e evaporação de combustíveis e solventes. O principal produto desta reação é o ozônio, por isso o mesmo é utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera. Tais poluentes formam a chamada névoa fotoquímica ou “smog fotoquímico”, que possui este nome porque causa na atmosfera diminuição da visibilidade. Além de prejuízos à saúde, o ozônio pode causar danos à vegetação. É sempre bom ressaltar que o ozônio encontrado na faixa de ar próxima do solo, onde respiramos, chamado de “mau ozônio”, é tóxico. Entretanto, na estratosfera (a cerca de 25 km de altitude) o ozônio tem a importante função de proteger a Terra, como um filtro, dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol.

Hidrocarbonetos (HC): São gases e vapores resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis. Diversos hidrocarbonetos como o benzeno são cancerígenos e mutagênicos, não havendo uma concentração ambiente totalmente segura. Eles participam ativamente das reações de formação da “névoa fotoquímica”.

Monóxido de Nitrogênio (NO) e Dióxido de Nitrogênio (NO₂): São formados durante processos de combustão. Em grandes cidades, os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão dos óxidos de nitrogênio. O NO, sob a ação de luz solar, se transforma em NO₂ e tem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Dependendo das concentrações, o NO₂ causa prejuízos à saúde.

O uso de biodiesel em um motor diesel convencional, quando comparado com a queima do diesel mineral, reduz substancialmente a emissão de poluentes como monóxido de

carbono (CO). Tais compostos são formados pela combustão incompleta do diesel e constituem a chamada “fumaça negra” dos veículos. O biodiesel promove a redução dessas emissões por conter, em sua estrutura, moléculas de oxigênio, que promovem a combustão completa e minimizam a geração de poluentes.

Para tanto, o biodiesel apresenta efeitos tanto positivos quanto negativos sobre emissões de exaustão dos motores diesel. Por outro lado, a mutagenicidade das emissões de biodiesel apresenta-se muito inferior à derivada de combustíveis fósseis, indicando por sua vez, que o uso de biodiesel reduz os riscos de saúde associados ao câncer (KRAHL et al., 2006).

2.9 Análise do ciclo de vida do biodiesel

Análise do ciclo de vida é uma técnica usada para avaliar os impactos ambientais de todas as fases da vida de um produto.

Diretiva de Energias Renováveis (diretiva 2009/28/EC) implementada pelos 27 estados-membros da União Europeia (UE), no sentido de medir os impactos ambientais durante o processo de produção e consumo do biodiesel, os estudos de análise do ciclo de vida também podem ajudar a consolidar a confiança do mercado europeu. É dentro desse contexto que os estudos sobre Análise do Ciclo de Vida (ACV) do biodiesel começaram a ganhar visibilidade (FRANCO, 2012).

O ciclo de vida é um elemento chave na política energética da União Europeia, algo como um visto no passaporte para as exportações de biocombustíveis.

A análise do ciclo de vida apresenta-se como grande aliada dos produtores de biocombustíveis, tem como proposta identificar e analisar as cargas ambientais e associá-las a cada etapa do ciclo de vida (extração das matérias-primas, processamento, produção, distribuição, consumo e descarte ou reciclagem) de produtos e serviços, numa abordagem que vai do berço ao túmulo, em outras palavras, no caso do biodiesel, isso significa uma avaliação que começa na produção da semente (ou muda) e vai até o momento em que o biodiesel é colocado no tanque do veículo. Nesta análise, podem-se identificar oportunidades de melhorias de aspectos ambientais em vários pontos do ciclo, e selecionar indicadores relevantes de desempenho ambiental. Um fator que pode contar muito para um produto que visa a expansão além das fronteiras nacionais (FRANCO, 2012).

Todos os resultados obtidos são por meio de uma metodologia específica, tais como: ISO/IEC 14040 e ISO/IEC 14044 (inventário, impactos ambientais e análise dos resultados),

ISO 14025 (rotulagem ambiental), ISO 14064 (especificações para gás de efeito estufa), ISO 14067 (pegada de carbono), PAS 2050 (especificação para avaliação de LCA de emissões de gás de efeito estufa) e WFN (pegada hídrica). Os resultados contribuirão para uma base de dados de inventário, constando o impacto de ciclo de vida para produtos energéticos, pegada hídrica e de emissão de gases de efeito de estufa relacionados com a agroenergia. Também buscarão aderência à política de agricultura de baixo carbono do governo brasileiro (FRANCO, 2012), qualificando o produto final para o mercado consumidor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta dissertação, seguimos o procedimento descrito por Suarez e Meneghetti (2015), sendo que os reagentes usados foram todos de grau analítico.

Foram utilizados o óleo de soja (doador pela empresa Cargill, unidade de Três Lagoas - MS) e de pinhão manso (doador pelo Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia da Unesp de Ilha Solteira).

As reações de transesterificação desses óleos foram realizadas empregando as rotas metálica ou etílica, utilizando álcool anidro 99,8 % (marca *Synth*) e, como catalisadores, cloreto de estanho (SnCl_2) ou brometo de estanho (SnBr_2) ou DBTDA - Diacetato de Dibutilestanho (C_4H_9)₂ $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, todos da marca *Sigma-Aldrich*. As atividades catalíticas desses complexos também foram comparadas com a clássica transesterificação catalítica ácida ou básica, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), das marcas *Vetec* e *Synth*, respectivamente.

Para a produção das amostras, que simulem o processo reacional da produção de biodiesel, foi adotada a relação molar 1:6 (óleo:álcool), uma quantidade percentual do catalisador equivalente a 0,5, 1 e 2 % em relação à massa molar de óleo, tempo reacional de 6 h e temperatura de 50 e 120 °C.

Vale destacar que a relação molar álcool:óleo, porcentagem de catalisador, tempo reacional, temperatura de reação e tipos de óleos utilizados, foram escolhidos baseado numa análise sistemática dos resultados apresentados na literatura consultada (KNOTHE et al., 2006; SINGH et al., 2010; DA SILVA et al., 2011; SERRA et al., 2011; BORGES, DÍAZ, 2012; CHO et al., 2012; FERREIRA et al., 2012; CASAS et al., 2013; FERREIRA et al., 2013; ISSARIYAKUL et al., 2014).

As reações foram realizadas em reator de vidro com capacidade de 250 ml e agitação magnética, acoplado a um condensador e a um sistema de aquecimento (Figura 11).

Figura 11 - Reator de vidro empregado nas reações de transesterificação.



Fonte: Elaboração própria.

3.1 Preparação dos Reagentes

A solução de metóxido de sódio (CH_3ONa) foi preparada dissolvendo o catalisador NaOH (variando a concentração entre 0,5, 1,0 e 2,0 %) em 6,90 ml (0,171 mols) de CH_3OH (metanol), à temperatura e agitação constante até dissolução completa do NaOH e formação do metóxido. E, assim, sucessivamente para os demais catalisadores.

A solução de etóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$) foi preparada dissolvendo o catalisador NaOH (variando a concentração entre 0,5, 1,0 e 2,0 %) em 9,96 ml (0,171 mols) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol), à temperatura e agitação constante até dissolução completa do NaOH e formação do etóxido. E, assim, sucessivamente para os demais catalisadores.

3.2 Reação de transesterificação

Para a produção de biodiesel, via catálise homogênea básica ou ácida, foi utilizado um sistema reacional mostrado na Figura 11, o qual é constituído por um balão de vidro de 250 ml, com 2 saídas, uma central, na qual foi acoplado um condensador para promover refluxo, evitando perdas de álcool, e uma lateral, utilizada para inserir o catalisador preparado. O

aquecimento à temperatura constante em 50 e 120 °C foi promovido por uma chapa de aquecimento com temperatura.

Em um balão de fundo redondo de 250 ml, foi adicionado o óleo de soja (25 g - 0,0285 mols) ou de pinhão manso (25 g - 0,0287 mols), a ser transformado em biodiesel, sendo o mesmo aquecido sob agitação até atingir a temperatura desejada (50 °C e/ou 120 °C). Em seguida, o óleo foi adicionado à solução de catalisador preparado anteriormente e deixado por 6 h sob agitação em uma chapa de aquecimento, mantendo-se a temperatura constante.

Após o fim da reação, a amostra obtida foi transferida para um funil de decantação de 250 ml, no qual permaneceu em repouso por 24 h para total separação dos produtos de reação, superior, contendo o biodiesel, e a inferior, composta de glicerol, sabões, e excesso de catalisador e álcool.

Quando houve separação de fases, uma amostra da fração biodiesel foi purificada pela neutralização com hidróxido de sódio 0,1 mol/l, seguida de lavagem com água destilada aquecida até alcançar pH igual a 7,0. Nos ensaios em que não ocorreu separação de fases, amostras de biodiesel purificado foram obtidas com a mesma sequência de neutralização e lavagem.

Para as reações de transesterificação de biodiesel metílico e etílico, foram geradas as seguintes amostras:

- a. Quando houve separação de fases: fração de biodiesel (fração bruta), biodiesel purificado e fração de glicerol (fração bruta), ou;
- b. Quando não houve separação de fases: mistura reacional e biodiesel purificado.

As amostras de biodiesel foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar (Figura 12) à temperatura ambiente.

Figura 12 - Forma de estocagem das amostras de biodiesel de soja.



Fonte: Elaboração própria.

3.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática do biodiesel bruto foi determinada a 40 °C em SSU (segundos *Saybolt* universal), em atendimento as normas ASTM-D-88 e ABNT-MB326. Esta determinação é embasada no tempo de escoamento de uma quantidade de amostra através de orifícios padronizados até atingir o menisco de reservatório, no qual são colocados cerca de 50 ml da amostra. As análises foram realizadas em triplicata e a temperatura do banho termostático utilizado foi mantida a 40 °C.

Na Figura 13 está apresentado o sistema empregado na determinação da viscosidade.

Figura 13 - Sistema de aquecimento e viscosímetro utilizados na determinação da viscosidade cinemática das amostras.



Fonte: Elaboração própria.

3.4 Cromatografia de Camada Delgada

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (COLLINS et al., 1997; DEGANI et al., 1998).

Para a execução das análises empregou-se uma mistura de solventes na caracterização dos óleos vegetais e dos ésteres formados. Essa mistura consiste em hexano:ácido acético na proporção volumétrica de 100:2. Utilizando uma placa de sílica comercial TLC Silica gel 60 F₂₅₄ 25 Aluminium Sheets 20 cm x 20 cm x 0,20 mm da marca MERCK, da qual retirou-se placas menores de aproximadamente 5 cm x 4 cm x 0,20 mm, as quais foram impregnadas com as amostras utilizando um capilar de vidro a fim de conseguir adições mínimas a cerca de 1 cm da base da placa em linha horizontal com espaçamento entre amostras de 0,5 cm. Após a aplicação das amostras a placa foi transferida para uma cuba de base quadrada contendo a mistura do solvente de arraste onde ocorreu a percolação do solvente pela placa até a distância

de 1 cm da borda superior. Percolado o solvente, as placas foram secas e reveladas com iodo sublimável.

3.5 Cromatografia Gasosa (CG)

Até o momento, a cromatografia gasosa (CG) tem sido o método mais utilizado para a análise de biodiesel por apresentar precisão geralmente alta para a quantificação de componentes minoritários.

A quantificação de monoésteres metílicos e etílicos, foi feita de acordo com a norma EN 14103, sendo as amostras de biodiesel neutralizado analisadas por cromatografia gasosa (CG) no Departamento de Física do IBILCE no Campus da UNESP em São José do Rio Preto, empregando-se um instrumento PerkinElmer Clarus580, cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID). A cromatografia foi configurada com um injetor no modo *split* acoplado a um amostrador automático para amostras líquidas. O volume da amostra foi de 1 ml, razão de *split* de 1:20, temperatura do injetor e detector a 250 °C, temperatura do forno 210 °C, pressão do gás de arraste Hélio 83 kPa, devido utilizar o modo *split* e ajustamento para visualizar claramente o pico do padrão etil C24:1. A coluna capilar empregada foi a *Restek-Carbowax*, com 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 mm de espessura de uma fase estacionária.

A quantificação do teor de ésteres de ácido graxo foi realizada em triplicata de acordo com a norma EN 14103. Foram preparados e padronizados 20 mg/ml de soluções de etil meristato (C14:0) e etil nervonato (C24:1), enquanto a solução nonadecanoato etílico foi preparado e padronizado em 10 mg/ml. Os padrões de éster etil C14:0 e C24:1 foram utilizados para identificar o grau de integração. Além disso, um éster etílico (C19:0) foi utilizado como padrão interno (IS). O teor de ésteres foram obtidos integrando as áreas de pico variando de C14:0 e C24:0 e subtraindo a área nonadecanoato, como segue:

$$C = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS} - V_{IS}}{m} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

$\sum A$ - soma das áreas de todos os picos que variam de C14:0 e C24:0;

A_{IS} - C19:0 IS área;

C_{IS} - concentração (mg/ml) da solução C19:0;

V_{IS} - volume da solução C19:0 adicionado na amostra;

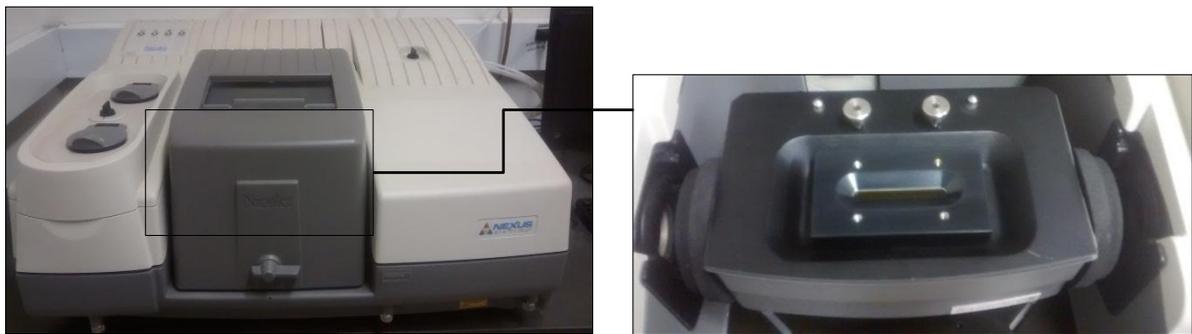
m - massa das amostras (mg).

3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada em análises qualitativas, síntese, e transformações orgânicas. Sendo capaz de possibilitar a identificação detalhada de vários compostos presentes no óleo diesel, no biodiesel e no óleo vegetal ou a mistura de todos esses componentes. Ela mede a transição entre estados vibracionais que ocorre quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, e, por isso, constitui hoje um importante recurso, em complemento a outras técnicas, para identificação e elucidação estrutural de uma substância orgânica, além da possibilidade de controle e acompanhamento de reações.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um Espectrofotômetro NICOLET FTIR NEXUS TM670 (Figura 14a) usando *software* OMNIC[®], utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) de cristal de seleneto de zinco (Figura 14b), cobrindo a região espectral de 600-3.500 cm^{-1} . Para todos os espectros foram realizadas 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 14 - Detalhes do equipamento de espectroscopia infravermelha.



(a) Espectrofotômetro FTIR

(b) Acessório de ATR

Fonte: Elaboração própria.

A utilização da transformada de Fourier permite uma maior rapidez de análise e possibilita fazer múltiplas leituras de uma mesma amostra e tirar a média delas, aumentando, assim, a sensibilidade da análise. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro.

A FTIR é uma técnica rápida que requer o mínimo necessário de preparo de amostras e sua instrumentação é facilmente encontrada nos laboratórios. Esta técnica permite a análise qualitativa de compostos orgânicos porque os modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos). Sendo assim, um espectro de infravermelho, geralmente, contém mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, atuando como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente. Além disso, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração.

As principais técnicas de reflexão no infravermelho são: reflexão difusa, reflexão especular (ou externa) e reflexão total atenuada (ATR), sendo esta última a que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

A espectroscopia por reflexão total atenuada é uma técnica robusta e segura para estudos quantitativos e qualitativos envolvendo líquidos, que se destaca por não envolver processos laboriosos de preparo de amostras (BARBOSA, 2007).

O princípio da espectroscopia por ATR está nas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, de materiais com alto índice de refração como, por exemplo, o seleneto de zinco (ZnSe), interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente no cristal.

3.7 Limpeza de material de vidro

Todo material de vidro utilizado na análise foi rigorosamente limpo, de acordo com os procedimentos propostos por Jacob (2009). Para isso, foi feita alavagem com água e detergente e enxaguado várias vezes com água e água destilada (porções de 5 a 20 ml). Devido a permanência oleosa nas vidrarias, proveniente da matéria-prima, tratou-se com solução de potassa-alcoólica que foi obtida dissolvendo-se 500 g de hidróxido de potássio (KOH) em 250 ml de água e, após o resfriamento, completando-se para 5 litros com álcool etílico comercial. Ao executar a operação de limpeza, utilizando esse desengordurante, foi feita, após lavagem com água, uma lavagem com solução diluída de HCl (1:20) para neutralizar eventuais resíduos alcalinos. A secagem foi feita em estufa à 110 °C.

4 RESULTADOS

Na sequência serão mostrados os resultados obtidos para biodiesel metílico e etílico a partir de óleo de soja e de pinhão manso, para análises de rendimento em monoésteres, viscosidade do biodiesel, espectro do FTIR e cromatografia de Camada Delgada, respectivamente, para cada rota.

4.1 Biodiesel metílico de soja e pinhão manso

Na Tabela 8 são apresentadas as amostras de biodiesel de soja metílico, obtidas com o intuito de representar de forma significativa o processo reacional, ou seja, exibindo valores de conversão, dos triacilglicerídeos em monoésteres metílicos, entre 0 e < 80 %. Dentre estas, somente na reação catalisada com 1 e 2 % de NaOH houve a separação de fases e que para esta última proporção de catalisador ocorreu a maior taxa de conversão (74,4 %). Nota-se que, a temperatura, a proporção molar óleo:álcool e o tempo de reação mantiveram-se constantes para todos os ensaios, sendo, respectivamente, 50 °C, 1:6 e 6 h.

Tabela 8 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota metílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos em diversas proporções, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.

Percentual Catalisador	Catalisador				
	NaOH	H ₂ SO ₄	SnCl ₂	SnBr ₂	DBTDA
0,5	16,7	10,8	0,62	0,53	13,6
1,0	40,3	20,1	1,1	0,61	22,4
2,0	74,4	47,7	1,0	0,75	48,5

Fonte: Elaboração própria.

Do ponto de vista econômico, é importante otimizar a concentração do catalisador para que se possa alcançar valores de conversão satisfatórios com o menor custo possível. No geral, pode-se observar que conversões finais foram significativamente afetadas pela variação na concentração do catalisador. Esse resultado evidencia que o aumento na conversão da reação não varia na mesma proporção do aumento da concentração do catalisador, embora acompanhe a mesma tendência.

Como pode ser observado na Tabela 9, a evolução dos valores de viscosidade cinemática foi inversamente proporcional ao valor do teor de monoésteres metílicos, ou seja, quanto maior a conversão de ésteres menor a viscosidade cinemática da fase biodiesel bruto, uma vez que a viscosidade do óleo é de 32 mm²/s.

Tabela 9 - Viscosidade do biodiesel produzido na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota metílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.

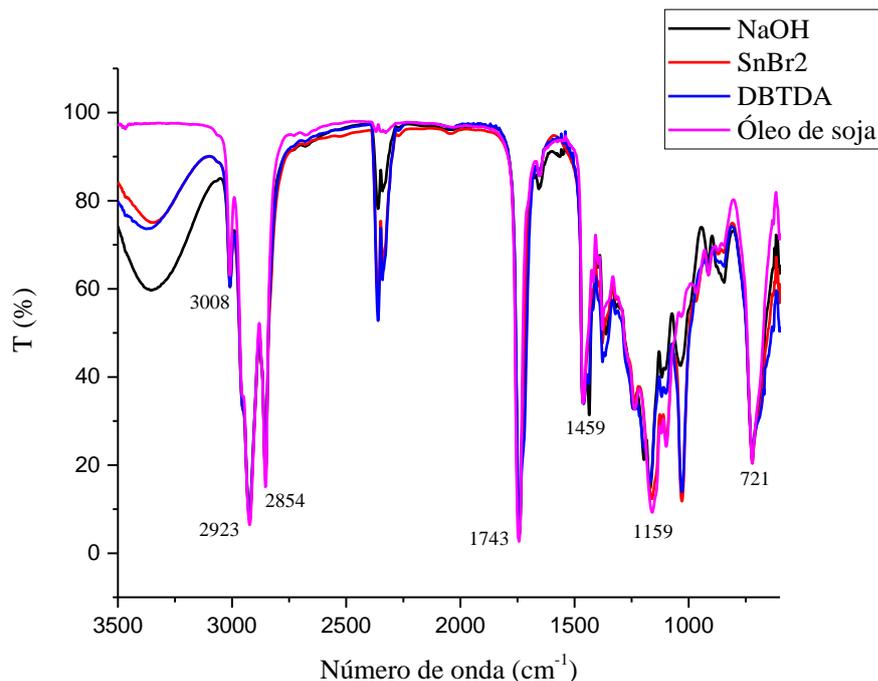
Catalisador	Teor de ésteres (% em massa)	Viscosidade (mm ² /s)
NaOH	74,4	8,16
DBTDA	48,5	12,03
H ₂ SO ₄	47,7	12,93
SnBr ₂	0,75	20,55
SnCl ₂	1,0	31,13

Fonte: Elaboração própria.

Foi observado também que a viscosidade do biodiesel é menor do que a dos triacilglicerídeos constituintes do óleo de soja, isso significa que menos triacilglicerídeos permaneceram no meio.

Na Figura 15 é apresentado graficamente os dados dos espectros, após os ajustes de linha de base realizados com o *software* OriginPro 2015.

Figura 15 - Espectro do FTIR para o óleo de soja e os biodieseis metílicos obtidos a 50 °C, com 2 % de catalisador, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.



Fonte: Elaboração própria.

O espectro na região do infravermelho médio para o óleo e para os biodieseis foram semelhantes. Podem ser observadas as principais bandas de absorção: estiramento CH de alceno em 3.008 cm^{-1} ; estiramento CH_2 de alceno em 2.293 e 2.854 cm^{-1} ; estiramento de carbonila C=O em 1.743 cm^{-1} ; deformação angular de CH de alceno em 1.459 cm^{-1} ; estiramento da ligação C-O de éster em 1.159 cm^{-1} e deformação angular assimétrica de CH em 721 cm^{-1} ; característico de cadeias longas de hidrocarbonetos $(\text{CH}_2)_n$. A presença de uma absorção larga em $2.500\text{-}3.300\text{ cm}^{-1}$ indica que o biodiesel apresenta-se com alguma contaminação do tipo -OH (QIU et al., 2011).

Pode-se observar que ocorrem pequenos deslocamentos nas bandas se comparado óleo e biodiesel nas regiões de 1.743 cm^{-1} (regiões de mais baixas frequências para ésteres) e 1.159 cm^{-1} (próximo a 1.150 , mais alta frequência para ésteres), referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O de éster, respectivamente.

A fim de explorar mais a atividade catalítica dos catalisadores sólidos ácidos, os mesmos foram submetidos a uma condição de reação numa temperatura mais elevada ($120\text{ }^\circ\text{C}$), pois, geralmente, independentemente do caráter endo ou exotérmico das reações, um aumento da temperatura resulta em um aumento nas taxas de conversão do substrato. Isso ocorre porque a energia cinética das moléculas dos reagentes é maior, aumentando a frequência das colisões entre essas moléculas e a energia liberada nessas colisões. Desta forma, há uma maior probabilidade das moléculas reagentes atingirem a energia necessária para transpor a barreira energética (energia de ativação) que separa os reagentes dos produtos.

Na Tabela 10 são mostradas as taxas de conversão obtidas no processos de transesterificação utilizando metanol e catalisadores ácidos de Lewis com concentração de 2 %, temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$, relação molar óleo:álcool 1:6, e tempo de reação de 6 horas, não só para o óleo de soja como também para o óleo de pinhão manso.

Tabela 10 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja e de pinhão manso a $120\text{ }^\circ\text{C}$ pela rota metálica, utilizando catalisadores ácidos de Lewis na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.

Biodiesel	Catalisador		
	SnCl_2	SnBr_2	DBTDA
Soja	0,9	1,4	48,1
Pinhão Manso	2,1	3,6	29,3

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados mostram claramente que o catalisador sólido ácido diacetato de dibutilestanho (DBTDA) foi o mais ativo, e que o óleo de soja foi o melhor transesterificado com esse catalisador nas condições consideradas, embora a taxa de conversão ainda seja baixa (48,1 %).

4.2 Biodiesel etílico de soja e de pinhão manso

Dentre as amostras de biodiesel etílico de soja, praticamente não houve separação de fases e, portanto, a maior parte das caracterizações foi realizada na mistura reacional. Os parâmetros utilizados para preparar as amostras de biodiesel etílico são apresentados na Tabela 11, os quais foram utilizados com o intuito de representar todo o processo reacional, entre 0 e < 60 % de conversão em ésteres etílicos. Nota-se que, a temperatura, a proporção molar óleo:álcool e o tempo de reação mantiveram-se constantes para todos os ensaios, sendo, respectivamente, 50 °C, 1:6 e 6 h.

Tabela 11 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos em diversas proporções, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.

Percentual de Catalisador	Catalisador				
	NaOH	H ₂ SO ₄	SnCl ₂	SnBr ₂	DBTDA
0,5	13,9	19,8	0,67	0,76	15,3
1,0	20,1	30,6	0,62	0,78	21,6
2,0	32,9	50,4	1,3	0,86	31,5

Fonte: Elaboração própria.

Verifica-se que, somente na reação catalisada com H₂SO₄ (2,0 % de catalisador), houve separação das fases, mas a taxa de conversão foi baixa (50,4 %). Segundo a literatura, a dificuldade de separação de fases é comum na etanolise (ZHOU et al., 2003).

Como pode ser observado na Tabela 12, analogamente ao que ocorreu nas reações de transesterificação pela rota metílica, ou seja, quanto maior a conversão de ésteres menor a viscosidade cinemática da fase biodiesel bruto, uma vez que a viscosidade do óleo é de 32 mm²/s.

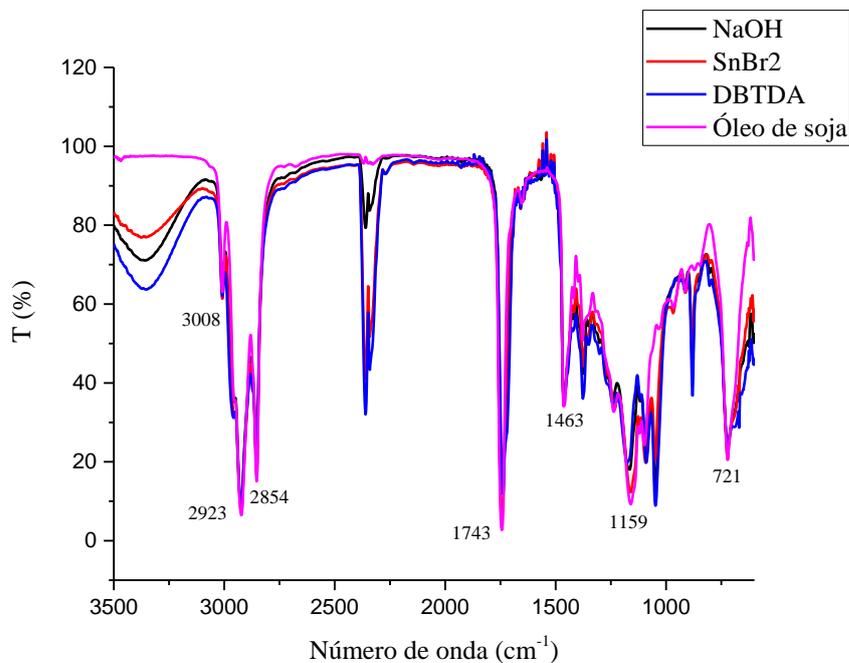
Tabela 12 - Viscosidade do biodiesel produzido na transesterificação de óleo de soja a 50 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores básicos e ácidos na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.

Catalisador	Teor de ésteres (% em massa)	Viscosidade (mm ² /s)
H ₂ SO ₄	50,4	7,34
NaOH	32,9	12,11
DBTDA	31,5	12,36
SnBr ₂	0,86	21,07
SnCl ₂	1,3	35,67

Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 16 é apresentado graficamente os dados dos espectros na região de infravermelho médio para o óleo de soja e os biodieseis etílicos, após os ajustes de linha de base realizados com o *software* OriginPro 2015. Observa-se que existe uma similaridade das principais bandas de absorção do biodiesel etílico com o biodiesel metílico, comparando-se a Figura 16 com a Figura 15.

Figura 16 - Espectro do FTIR para o óleo de soja e os biodieseis etílicos obtidos a 50 °C, com 2 % de catalisador, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas.



Fonte: Elaboração própria.

Para observar mais da atividade catalítica dos catalisadores sólidos ácidos foram submetidos a uma condição de reação numa temperatura mais elevada (120 °C).

Na Tabela 13 são mostradas as taxas de conversão obtidas no processos de transesterificação utilizando etanol e catalisadores ácidos de Lewis com concentração de 2%, temperatura de 120 °C, relação molar óleo:álcool 1:6, e tempo de reação de 6 horas, não só para o óleo de soja como também para o óleo de pinhão manso.

Tabela 13 - Rendimento percentual de monoésteres produzidos na transesterificação de óleo de soja e de pinhão manso a 120 °C pela rota etílica, utilizando catalisadores ácidos de Lewis na proporção de 2 %, relação molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 6 horas

Biodiesel	Catalisador		
	SnCl ₂	SnBr ₂	DBTDA
Soja	1,1	5,6	49,0
Pinhão Manso	2,4	7,6	8,4

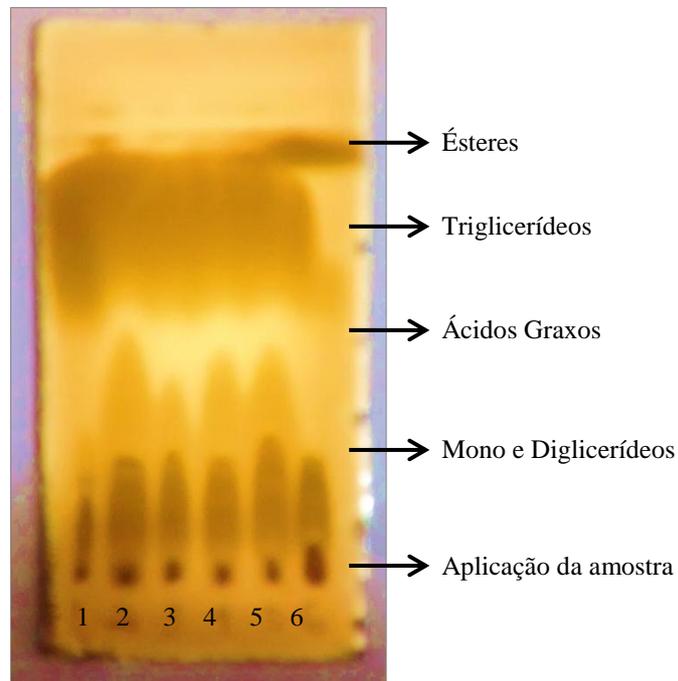
Fonte: Elaboração própria.

Os resultados mostram claramente que o catalisador sólido ácido diacetato de dibutilestanho (DBTDA) foi o mais ativo também na etanólise, mas com uma taxa de conversão também baixa (49 %).

4.3 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

Para verificar qualitativamente a conversão dos triglicerídeos foi realizada a Cromatografia de Camada Delgada (CCD), obtendo uma placa com sinais cromatográficos, conforme mostra a Figura 17, na qual, BM se refere a biodiesel metílico e BE a biodiesel etílico.

Figura 17 - Cromatografia de camada delgada para o óleo (1), BM (3 e 5), BE (2, 4 e 6).



Fonte: Elaboração própria.

Através dessa técnica analítica à partir do óleo vegetal, pode-se observar um sinal cromatográfico referente aos triglicerídeos e sinais referente à mono e diglicerídeos. É nítida a conversão em ésteres de acordo com a posição da mancha. Observa-se que o biodiesel formado apresenta uma quantidade muito pequena de ácidos graxos livres (AGLs), confirmando a nobreza da matéria-prima. Para o biodiesel de melhor resultado, houve uma redução dos sinais de mono e diglicerídeos que eram observados no óleo vegetal. De modo semelhante, houve o desaparecimento parcial do sinal cromatográfico referente ao triglicerídeo, o que confirma a presença de ésteres.

5 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os melhores rendimentos alcançados para o período de reação considerado (6 horas) foram com a utilização de óleo de soja com 2 % de catalisador, a 50 °C, sendo 74,4 % com metanol e catalisador NaOH e 50,4 % com etanol para H₂SO₄.

Para a etanólise as variáveis que mais influenciaram foram a concentração do catalisador e a temperatura. Na metanólise, foi a concentração do catalisador, o que mostra que cada catálise ocorre por mecanismos diferentes e sofrem influências diversas de acordo com a natureza do álcool.

Percebemos que a transesterificação clássica está realmente consolidada e todos os esforços que ainda giram em torno dela são bem vindos, uma vez que a nossa visão deve ser holística e crescente sobre as possibilidades de novos métodos e inovações para seu contínuo crescimento.

O rendimento baixo, observado com largo excesso de álcool, pode ser explicado pela saturação dos sítios ativos do catalisador com moléculas de álcool, que dificulta a coordenação do ácido graxo, fato este também observado por Suarez (2012).

Foi observado que, quanto maior o rendimento da reação de transesterificação, menores são os valores de viscosidade, independente das condições experimentais. Ou seja, a viscosidade depende da eficiência dos processos de transesterificação (taxa de conversão de triglicerídeos em mono-ésteres).

A utilização de SnBr₂ e SnCl₂ como catalisadores não se mostrou eficiente, ao contrário de Ferreira et al. (2013) que, também utilizando etanol e metanol como reagentes e condições brandas de reação, obtiveram uma boa conversão em ésteres (acima de 85 %). Isso se deve ao fato de termos utilizado triglicerídeo e não ácido graxos (mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico) como os utilizados por Ferreira et al. (2013). Logo, pode-se concluir que esses catalisadores são eficientes em processos de esterificação de ácidos graxos e não de transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal. Isso pode ser parcialmente comprovado também pelos bons resultados obtidos por Da Silva et al. (2011) que avaliaram o uso de SnCl₂ em etanólise utilizando óleo de cozinha residual, por se tratar de uma matéria-prima residual que é rica em ácidos graxos livres; e pelos resultados não satisfatórios obtidos por Casas et al. (2013) que utilizaram SnCl₂, dentre outros compostos de estanho, como catalisador na transesterificação de óleo de girassol, mesmo com condições de reação mais energéticas (temperatura de 100 e 150 °C), constatando apenas um aumento

significativo no teor de ésteres, com o aumento da temperatura de reação, conforme por nós também observado comparando os resultados para as temperaturas de 50 e 120 °C.

Assim, com relação aos catalisadores SnBr₂ e SnCl₂, concluímos que os mesmos também têm especificidades quanto à matéria-prima utilizada e as condições reacionais, tanto quanto os catalisadores clássicos, exigindo, portanto, mais estudos e conhecimento a respeito dos mesmos.

Já com relação ao catalisador DBTDA, verificamos que existe uma influência da modificação química dos complexos de estanho do ponto de vista eletrônico e estereo que fez com que o mesmo fosse mais bem sucedido do que o SnBr₂ e o SnCl₂, sendo isto motivo para estudos mais sistemáticos, uma vez que Ferreira et al. (2007) também chegaram à conclusão de que a eficiência catalítica desses complexos, em termos de rendimento em ésteres metílicos ou etílicos a partir de ácidos graxos, pode ser relacionada com a reatividade das espécies envolvidas e/ou sua solubilidade no meio reacional.

Os resultados por nós obtidos mostram, também, que apenas o complexo de estanho DBTDA foi cataliticamente ativo para a etanolise do óleo de soja quando a reação ocorreu a 120 °C, confirmando o que foi obtido por Serra et al. (2011), que observaram uma tendência a um maior rendimento reacional na metanolise do óleo de soja com a utilização do DBTDA em condições mais energéticas. Por outro lado, deve-se ressaltar que usar temperaturas elevadas acima do ponto de ebulição do metanol e etanol resulta em um aumento dos custos porque são necessários autoclaves para evitar a vaporização do reagente. Além disso, altas temperaturas de reação aumentam o consumo energético para uma produção em escala industrial, elevando os custos operacionais do processo (HAYYAN et al., 2011).

Foi possível também verificar que, independentemente do catalisador utilizado, os rendimentos obtidos na transesterificação do óleo de pinhão manso foram menores do que os obtidos quando o óleo de soja foi utilizado como fonte de triglicerídeo. A reatividade mais baixa do óleo de pinhão manso, em comparação com o óleo de soja na transesterificação, já havia sido previamente observada por Meneghetti et al. (2007), utilizando catalisadores básicos convencionais Brønsted. Claramente, este comportamento pode ser relacionado com a composição química diferente dos dois óleos. Esta observação indica a influência da composição química dos triglicerídeos sobre a atividade dos sistemas catalíticos baseados em sítios ácidos de Lewis.

Quando os catalisadores empregados no presente estudo foram testados na metanolise do óleo de soja, a seguinte ordem de atividade apresentada foi: NaOH > DBTDA ≈ H₂SO₄ >

$\text{SnCl}_2 > \text{SnBr}_2$. Porém, no caso da etanólise do óleo de soja os rendimentos foram diferentes, resultando a seguinte ordem: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaOH} \approx \text{DBTDA} > \text{SnCl}_2 > \text{SnBr}_2$.

Devido a diversidade de processos de produção de biodiesel, que vai desde a rota escolhida, catalisadores selecionados, e disponibilidade de matéria-prima; ainda que os catalisadores tradicionais se sobressaíam, é importante a contínua busca por catalisadores alternativos homogêneos ou heterogêneos de transesterificação e/ou esterificação, que sejam eficientes e que não apresentem os inconvenientes dos sistemas convencionais.

Através da cromatografia de camada delgada foi possível qualificar a transformação do óleo vegetal em biodiesel, possibilitar o acompanhamento do processo de reação e a identificar as amostras que realmente foram transesterificadas, permitindo uma economia de tempo e reagentes na cromatografia gasosa na hora da quantificação.

Diante do que analisamos, o complexo de estanho diacetato de dibutilestanho é o catalisador que apresentou melhor atividade catalítica, sendo o mais adequado para trabalhos futuros.

Por outro lado, o espectro do infravermelho confirmou a presença das bandas mais relevantes nos biodieseis com pequenos deslocamentos se comparados com o óleo: a de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) a 1.743 cm^{-1} e a 1.160 cm^{-1} dos estiramentos da ligação $\text{C}-\text{O}$ de éster, estando de acordo com outros trabalhos como Milli et al. (2010) e Souza (2010).

Por fim, propomos algumas sugestões que poderão levadas em conta para o desenvolvimento de trabalhos futuros no âmbito do tema produção de biodiesel, contemplando diversos aspectos, tais como:

- a. Desenvolvimento e aplicabilidade de catalisadores alternativos e melhorias de processos, a fim de torná-lo um combustível mais competitivo;
- b. Estudo de outras fontes de matéria-prima, como microalga, por exemplo, para verificar a viabilidade de produção do biodiesel;
- c. Busca de uma metodologia adequada e otimizada para as rotas etílica e/ou metílica;
- d. Realização de testes em motores de combustão interna automotivos, em bancada dinamométrica, determinando o seu desempenho e analisando o impacto ambiental das emissões dos gases de exaustão.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução ANP n. 07, de 19/03/2008. **Diário Oficial da União - DOU**, 20 mar. 2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução ANP n. 14, de 11/05/2012. **Diário Oficial da União - DOU**, 18 maio 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. **Boletim mensal do biodiesel**: Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. Brasília, DF, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. **Boletim mensal do biodiesel**: Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. Brasília, DF, 2016.
- ALBUQUERQUE, M. C. G.; CAVALCANTE, C. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; PARENTE, E. J. S. Transesterification of castor oil using ethanol: effect of water removal by adsorption onto zeolite 3A. **Energy & Fuels**, New York, v. 23, n. 2, p. 1136-1138, 2009.
- AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels Bioprod. Biorefin.**, Chichester, v. 1, n. 1, p. 57-66, 2007.
- ANSARI, R. et al. Variation in accumulation of heavy metals in different varieties of sunflower seed oil with the aid of multivariate technique. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 115, n. 1, p. 318-323, 2009.
- BALAT, M; BATAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, Kidlington, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, 2010.
- BIODIESELBR. **O Que é Biodiesel?**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em: 11 abr. 2016.
- BHERING, L. **Macaúba**: matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <<http://www.bv.fapesp.br/namidia/noticia/33440/artigo-macauba-materia-prima-nativa/>>. Acesso em: 16 fev. 2016.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 16, p. 2839-2849, 2012.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2015**: ano base 2014: relatório síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2015a. 62 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel**, Secretaria Executiva. Brasília, 2014. 33 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Anuário Estatístico de Agroenergia 2014**. Secretaria de Produção e Agroenergia. Brasília, DF, 2015b. 205 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. Brasília, DF, 2006. 110 p.

BRASIL. Ministério Público do Estado de São Paulo - MPSP. **Ação civil pública ambiental**. Brasília, DF, 2009. Disponível em: <http://www.esmp.sp.gov.br/2010/material_apoio/diesel_acp_drlutti.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia - MME. **Resenha energética brasileira: exercício de 2014**. Brasília, DF, 2015c. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3_-_Resenha_Energetica/1_-_Resenha_Energetica.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2015.

BROWN, T. L.; LEMAY, E.; BURTEN, J. B. **Química, a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. 106 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUES, J. F.; PÉREZ, Á. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, Washington, v. 106, p. 321-325, 2013.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-534, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. 279 p.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J. SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, J. V. J.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy Fuel**, New York, v.19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

CHANG, Y. Z. D. *et al.* Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Washington, v. 73, n. 11, p. 1549-1555, 1996.

CHAVES, E. S. *et al.* Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 96, p. 71-76, 2010.

CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. **Biodiesel**. Brasília, DF: Sebrae, 2008. 63 p. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 22 maio 2014.

CHO, H. J.; KIM, S. H.; HONG, S. W.; YEO, Y.-K. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. **Fuel**, v. 93, p. 373-380, 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DA SILVA, M. L.; FIGUEIREDO, A. P.; CARDOSO, A. L.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Effect of water on the ethanolsis of waste cooking soybean oil using a tin (II) chloride catalyst. **American Oil Chemists Society**, Urbana, v. 88, n. 9, p. 1431-1437, 2011.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Atualidades em química**, Urbana, n. 7, maio 1998.

DELTACO2; CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA - CENA. **Pegada de carbono na produção de biodiesel de soja**. Piracicaba: [s.n.], 2013.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 2349-2356, 2002.

DE OLIVEIRA LIMA, J. R. *et al.* Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

DE QUADROS, D. P. C. *et al.* Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor.** 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Térmicas) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

DOMINGOS, A. K.; VECCHIATTO, W.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Effect of synthetic antioxidants on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, Brasil, v. 18, p. 416-423, 2007.

DUNN, R. O. Propriedades a baixas temperaturas e desempenho do biodiesel. In: KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 12-13, 2002.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2015**: ano base 2014. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YÁÑEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. **Renew. Sustain. Energy**, Kidlington, v. 13, p. 87-275, 2009.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; SILVA, M. J. Novel a highly efficient SnBr₂ catalyzed esterification reactions of fatty acids: the notable anion ligand effect. **Catal. Letters**, New York, v. 143, p. 1240-1246, 2013.

FERREIRA, A. B.; CARDOSO, A. L.; da SILVA, M. J. Tin-catalyzed esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable Energy**, Schenectady, v. 2012, p. 1-13, 2012.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 317, n. 1, p. 58-61, jan. 2007.

FERRETTI, C. A.; SOLDANO, A.; APESTEGUÍA, C. R.; COSIMO, J. I. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 161, n. 3, p. 346-354, jul. 2010.

FRANCO, C. Ciclo de vida do biodiesel. **Biodieselbr.com**. SP. ed. fev/mar 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/revista/027/ciclo-de-vida.htm>>. Acesso em: 25 jun. 2014.
FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Am. Oil Chem. Soc.**, Urbana, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

GARDNER, R.; KAZI, S.; ELLIS, E. M. Detoxication of the environmental pollutant acrolein by a rat liver aldo-keto reductase. **Toxicology Letters**, Shannon, v. 148, p. 65-72, 2004.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOUOLIDIS, A. P.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 5, p. 671-676, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V. Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GERPEN, J. V. Conceitos básicos sobre motores diesel e seus combustíveis. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. Cap. 3, p. 19-29.

GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, Kidlington, v. 24, p. 125-164, 1998.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006.

HAYYAN, A.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, M.; AL-NASHEF, I. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; AL-SAAD, M. A. Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 20, p. 9564-9570, 2011.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília, DF: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004. 200 p.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 31, n. 5-6, p. 446-471, 2014.

JACOB, R. F. **Análise química quantitativa**. Limeira: Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza - CEETEPS ETEC, 2009.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, Kidlington, v. 88, p. 669-677, 2007.

KULKARNI, M. G.; DALI, A. K. Waste cooking oil: an economical source for biodiesel: a review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KRAHL, J. et al. Influência do biodiesel e de diferentes combustíveis diesel sobre as emissões de exaustão e seus efeitos sobre a saúde. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, New York, v. 28, p. 500-518, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E., LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

LIM, J. S.; MANAN, Z. A.; ALWI, S. R. W.; HASHIM, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Kidlington, v. 16, p. 3084-3094, 2012.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MASJUKI, H. H.; SAPUAN, S. M.; Palm oil methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 72, n. 5, p. 609-612, 1995.

MENEGHETTI, S. P. **Sobre impacto ambiental e biodegradabilidade na área dos biocombustíveis**. [S. l.]: BiodieselBR, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel production from vegetable oil mixtures: cottonseed, soybean and castor oils. **Energy Fuels**, Washington, v. 21, p. 3746-3747, 2007.

MILLI, B. B.; GRIPA, C. D.; SIMONELLI, G.; DEMONEL, G. S. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. **Enciclopedia Biosfera**, Goiânia, v. 7, n. 12, p. 1-26, 2010.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 56, p. 7-11, 1996.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, Amsterdam, v. 4, p. 207-215, 1985.

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; RAZALI, N.; ABDULLAH, A. Z. Energy balance in production of biodiesel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY, 2008, [S. l.]. **Proceedings...** [S. l.: s. n.], p. 28-30, 2008.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, **Talanta**, Amsterdam, v. 77, p. 593-605, 2008.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 117 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NARAYAN, C. M. Vegetable oil as engine fuels: prospect and retrospect. In: ON RECENT TRENDS IN AUTOMOTIVE FUELS, 2002, Nabur. **Proceedings ...** Nabur: [s. n.], 2002.

ONUBR. **Nações Unidas no Brasil: banco de dados**. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <nacoesunidas.org/cop21/>. Acesso em: 06 abr. 2016.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: [s. n.], 2003. 68 p.

PATERNIANI, L. **Biodiesel: o combustível social do governo Lula**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <<http://botekovermelho.blogspot.com.br/2010/06/biodiesel-o-combustivel-social-do.html>>. Acesso em: 28 maio 2014.

PETERSON, C. L.; MÜLLER, G. Biodiesel: biodegradabilidade, demandas químicas e biológicas de oxigênio e toxicidade. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, Kidlington, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, 2005.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, London, v. 35, p. 5393-5398, 2007.
- PRAMANIK, K. Properties and use of Jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable Energy**, Schenectady, v. 28, p. 239-248, 2003.
- QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, Kidlington, v. 88, p. 2050-2055, 2011.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Biociência: Ciência e Desenvolvimento**, Uberlândia, v. 31, p. 28, 2003.
- ROUX, P. M. L. ONU defende o abandono de combustíveis fósseis e a utilização de fontes mais limpas. [S. l.]: EcoDebate, 2014. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2014/04/14/onu-defende-o-abandono-de-combustiveis-fosseis-e-a-utilizacao-de-fontes-mais-limpas/>>. Acesso em: 14 maio 2014.
- SERRA, T. M.; MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; MENEGUETTI, M. R.; MENEGUETTI, S. M. P. Comparison of soybean oil and castor oil methanolysis in the presence of tin(IV) complexes. **Fuel**, Houston, v. 90, p. 2203-2206, 2011.
- SCHMIDT, S. M. OMS: 7 milhões de mortes ao ano devido à poluição do ar. **Revista de Ecologia do Século 21**, Rio de Janeiro, v. 209, p. 1, 2014. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=3264>> Acesso em: 13 maio 2014.
- SCHUMACHER, L. Lubricidade do biodiesel. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.
- SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 151 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**, London, v. 30, p. 1-41, 1996.
- SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 14, p. 200-216, 2010.

SOLDI, R. A. et al. Polymethacrylates: pour point depressants in diesel oil. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 43, p. 3671-3678, 2007.

SOUZA, L. T. A. **Síntese enzimática de jatropha curcas pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: current state and perspectives. **Fuel**, Houston, v. 90, p. 3141-3155, 2011.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Urbana, v. 72, n. 4, p. 436-437, 1995.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília: CNPq, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; SILVA, F. M. Development of a Lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 1201-1208, 2012.

UBRABIO - União Brasileira do Biodiesel. Combustível ecológico que mudou a matriz energética: O Combustível da Sustentabilidade. **Revista Institucional**. Brasília, DF, n. 1, 2009. 17 p.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, London, v. 52. p. 2741-2751, 2011.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, **JAOCs**, Heidelberg, v. 80, p. 367-371, 2003.

ANEXO A - ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL

A.1 História dos combustíveis derivados de óleos vegetais

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. O motor com maior eficiência termodinâmica concebido pelo engenheiro alemão Rudolf Christian Karl Diesel foi construído para operar com óleo mineral.

Entretanto, segundo as citações contidas em Knothe et al. (2006), a utilização de óleo vegetal no motor diesel foi testada por solicitação do governo francês com a intenção de estimular a autossuficiência energética nas suas colônias do continente africano, minimizando os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo selecionado para os testes foi o de amendoim, cuja cultura era abundante nos países de clima tropical. O motor diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900. Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo com locomotivas movidas à óleos de mamona e animal. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos.

Cabe citar neste contexto que os óleos vegetais eram usados “in natura”, ou seja, na forma de óleo puro. Mas o uso direto desse tipo de óleo apresenta muitos problemas nos motores, como, por exemplo, acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, queima incompleta, formação de depósitos de carvão na câmara de combustão, baixo rendimento de potência, e liberação de acroleína (propenal), que é tóxica (GARDNER et al., 2004).

Dessa forma, os motores diesel foram projetados e são fabricados de acordo com rígidas especificações para uso do óleo diesel de petróleo. Esses motores são sensíveis às gomas que se formam durante a combustão do óleo vegetal e que se depositam nas paredes do motor. Porém, alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como, por exemplo, diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia pequena. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido (biodiesel) possui propriedades muito similares às do petrodiesel (GARDNER et al., 2004).

Nos 30 anos seguintes, após a exposição de Paris, houve descontinuidade do uso de óleos vegetais como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel

de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e, também, por razões técnicas.

Quando eclodiu a Segunda Guerra Mundial, muitos governos sentiram-se inseguros com o suprimento dos derivados de petróleo e passaram a adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. As indústrias de esmagamento e produção de óleo, instaladas para suprir a demanda emergencial, não dispunham de uma base tecnológica adequada e acabaram não progredindo após 1945, com o encerramento do conflito mundial. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico, abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Países como os EUA, a Alemanha e a Índia deram sequência as pesquisas com óleos vegetais e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis.

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 1970, e ganhou destaque na década de 80, após a primeira crise do petróleo, quando engenheiros e cientistas se viram obrigados a obter um combustível alternativo e não-poluente para substituir o diesel de petróleo.

É importante lembrar que na década de 70 a Universidade Federal do Ceará (UFCE) desenvolveu diversas pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional: o biodiesel

Nos anos de 1980, outra significativa contribuição nessa história foi dada pelo registro da patente PI-8007959, pelo professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará. Essa foi a primeira patente mundial do biodiesel. Nessa mesma década, o Governo Federal lança o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30 % de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, canola (colza) e girassol. Novamente aqui, a estabilização dos preços do petróleo e a entrada do Proálcool, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa.

Durante toda a década de 90, vários países no mundo, dentre os quais os Estados Unidos, passaram a olhar o biodiesel como uma forma alternativa de geração de energia, sendo que a partir de 1998, alguns projetos de Pesquisa e Desenvolvimento também foram retomados no Brasil. Mas, somente em julho de 2003, o governo federal entendeu a importância estratégica dessa fonte limpa de energia e criou, por meio de decreto, uma

comissão interministerial encarregada de implantar ações para produção e uso do biodiesel como combustível alternativo no país. Nos doze meses subsequentes, essa equipe elaborou o plano de ação para organizar a cadeia produtiva, definir as linhas de financiamento, estruturar a base tecnológica e implementar o marco regulatório do biodiesel (PATERNIANI, 2010).

Assim, em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional da Produção do Biodiesel (PNPB), incluindo aí o marco regulatório e as metas físicas para produção do biocombustível. O desafio do PNPB era implantar um projeto energético autossustentável, considerando preço, qualidade e garantia de suprimento do biodiesel, de forma a gerar renda com inclusão social. Haja vista que o plano de fomento à produção e utilização do biodiesel como forma alternativa de combustível pelo PNPB tem uma dimensão econômica (energética), social e ambiental (PATERNIANI, 2010).

A.2 Definição e propriedades do biodiesel

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (ANP, 2008) que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, define o biodiesel como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão” ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Existem também outras definições como:

- a. **Definição geral:** Combustível natural usado em motores diesel, produzido através de fontes renováveis, que atende às especificações da ANP;
- b. **Definição técnica:** Combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais e designado como B100.

O biodiesel é um combustível alternativo para os motores a diesel. A matéria-prima para que seja produzido, de modo geral, pode ser oriunda de três fontes: óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis); gorduras de origem animal; e óleo residual.

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer material que contém ácidos graxos, sejam eles ligados a outras moléculas ou presentes como ácidos graxos livres. Dentre as fontes de triglicerídeos de origem vegetal utilizadas para a produção do biodiesel estão, principalmente, soja, algodão, mamona, canola, palma, macaúba, girassol, amendoim, pinhão manso (*Jatropha curcas*), entre outras. As fontes de gorduras de origem animal podem ser oriundas de indústrias processadoras de bovinos, suínos, aves e peixes. As fontes de origem

residual, por sua vez, podem se oriundas de óleos de fritura reciclado e óleos oriundos de micro-organismos/microalgas.

O biodiesel é produzido, na maioria das aplicações industriais, mediante uma reação de transesterificação que consiste na transformação de triglicerídeos em ésteres e glicerina, subproduto da produção de biodiesel.

A escolha da matéria-prima é baseada em variáveis, tais como: disponibilidade local; custo; apoio do governo; desempenho como um combustível (HAAS, 2006); além das características específicas como: tipo de grãos/sementes, formas de cultivo, condições climáticas, solos e relevos das regiões produtoras (STAMENKOVIC et al., 2011). Face a isto, o Brasil possui posição de destaque devido à seu vasto território e grande diversidade climática, que proporciona condições favoráveis para produção em larga escala de uma grande variedade de culturas.

Uma variedade de diferentes tipos de configurações de reação podem ser empregados na síntese de biodiesel, podendo envolver ácido inorgânico, base inorgânica ou catálise enzimática, sistemas de reação bifásica ou monofásicas, e pressão e temperatura ambiente ou mais elevadas. A escolha da tecnologia a ser empregada numa unidade de produção depende da matéria-prima, da sua qualidade e da eficiência do processo de conversão, fatores estes que têm relação direta com os custos de construção e operação (HAAS, 2006).

Em se tratando dos álcoois, eles são os receptores de acil mais frequentemente utilizados, especialmente metanol e, em menor escala, o etanol. Outros tipos de álcool podem também serem utilizados como, por exemplo, propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol, octanol e álcoois ramificados, mas o custo é muito maior.

Com relação à escolha entre metanol e etanol, o primeiro é mais barato, mais reativo e os ésteres metílicos dos ácidos graxos produzidos (FAME) são mais voláteis do que os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) e são produzidos, principalmente, a partir de fontes fósseis não renováveis. Em contra partida, o etanol é menos tóxico e é considerado mais renovável, pois pode, facilmente, ser produzido a partir de fontes renováveis pela fermentação.

A reação requer um catalisador, geralmente uma base forte, como sódio ou hidróxido de potássio, e produz novos compostos químicos chamados ésteres metílicos. Tal éster é conhecido como biodiesel.

As propriedades físicas do biodiesel são dadas na Tabela 14. O biodiesel é um líquido amarelo-claro com uma viscosidade semelhante à do diesel de petróleo e com menor risco de explosão que o diesel de petróleo, uma vez a temperatura para sua inflamação é muito maior

(150 °C contra 64 °C). Além disso, o biodiesel é biodegradável, não tóxico, e menos poluente que o diesel de petróleo.

Tabela 14: Propriedades físicas do biodiesel.

Nome comum	Biodiesel
Nome químico comum	Éster metílico ou Etílico de ácido graxo
Fórmula química	C ₁₄ -C ₂₄ éster metil ou C ₁₅₋₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂
Viscosidade cinemática (mm ² /s à 40 °C)	3,3 – 5,2
Densidade (kg/m ³ à 15 °C)	860 – 894
Ponto de ebulição (°C)	>183,85
Ponto de fulgor (°C)	146,85 – 176,85
Faixa de destilação (°C)	196,85 – 326,85
Pressão de vapor (mm Hg à 21 °C)	<5
Solubilidade em água	Insolúvel em água
Aparência física	Amarelo claro ou escuro e líquido límpido
Odor	Leve odor de mofo ou de sabão
Biodegradabilidade	Mais biodegradável do que o diesel de petróleo
Reatividade	Estável, mas evitar agentes oxidantes fortes

Fonte: Yusuf (2011).

A prática internacional levou à adoção de uma nomenclatura única para identificar a concentração de biodiesel nas misturas, conhecidos como a BXX, onde XX é a percentagem em volume de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Por exemplo, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 5, 20 e 100 % de biodiesel, respectivamente, sendo que as misturas em proporções volumétricas entre 5 e 20 % são as mais comuns, pois permitem a utilização em motores de ignição por compressão sem ajustes significativos ou onerosos, pelo fato da boa miscibilidade devido as propriedades física e quimicamente semelhantes (ESCOBAR, 2009).

São digno de nota, neste caso, estudos conduzidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2014) que fazem uma estimativa dos efeitos da utilização de maiores teores de biodiesel ao diesel mineral no Brasil, atualmente 7 %, e com um novo horizonte de incrementos para 8 % até março de 2017, 9 % até março de 2018 e 10 % até março de 2019, podendo atingir até 15 % a partir desta data, atendendo as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), conforme mostra a Figura 18 (BIODIESELBR, 2016).

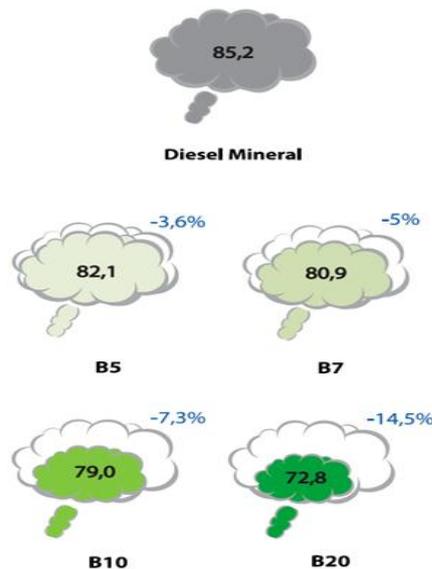
Figura 18: Evolução de biodiesel no Brasil.



Fonte: Biodieselbr (2016).

Os fatores de emissões do biodiesel são da ordem de 23,1 a 25,8 gCO₂e/MJ⁵ ao passo que o fator de emissão do diesel mineral, é estimado em 85,2 gCO₂e/MJ. Mas vale destacar que, quanto maior o teor de biodiesel misturado ao diesel mineral, maior será a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), conforme mostra a Figura 19, onde se verifica deduções de 3,6 %, 5 %, 7,3 % e 14,5 %, respectivamente, para B5, B7, B10 e B20.

Figura 19: Emissões de GEE do diesel mineral padrão mundial e de diferentes porcentagens de biodiesel na mistura com o diesel (em gCO₂e/MJ).



Fonte: DeltaCO2 & CENA (2013).

Além de aliviar as importações de diesel, a medida também procura incentivar a produção de pequenos agricultores que se dedicam ao cultivo de oleaginosas como rícino, algodão e girassol, usadas na produção de biodiesel. Isso porque, a cada ponto percentual de biodiesel misturado no diesel mineral distribuído no país, a demanda pelo combustível vegetal aumenta em 600 milhões de litros, segundo cálculos do Ministério de Minas e Energia. No âmbito desta exposição indaga-se em questões do tipo: por que não utilizar B50 ou até mesmo

⁵ Gramas de CO₂ equivalente por megajoule.

B100? Observa-se, no entanto, o elo fundamental de uma cadeia, onde não se trata simplesmente de adicionar biodiesel ou substituir o diesel mineral.

É necessário entender a revolução que ocorreria no campo, na indústria, no ambiente, na formação de renda, no nível de emprego, na oferta de alimentos e outros derivados de oleaginosas após a extração do óleo, no impacto no preço internacional, entre outros aspectos.

O biodiesel pode ser bombeado, armazenado e manipulado usando a mesma infraestrutura, equipamentos e procedimentos usualmente empregados para o combustível diesel convencional. Por outro lado, pelo fato do biodiesel ter um ponto de fulgor relativamente mais elevado que o do diesel convencional, seu manuseio e armazenagem são mais seguros do (AL-ZUHAIR, 2007).

A.3 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

Nas últimas décadas um dos grandes problemas ambientais que tem chamado a atenção da comunidade científica nacional e internacional, são os altos índices de gases poluentes causadores do efeito estufa (GEE) e do aquecimento global, sendo que grande parte desse cenário deve-se à queima de combustíveis fósseis utilizados em motores à combustão.

O desenvolvimento de fontes de energia limpa e renováveis é uma das alternativas para minimizar essa elevada concentração de gases na atmosfera, logo, o biodiesel é a resposta para esta demanda por tratar-se de um combustível que apresenta um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável.

Assim, comparado aos combustíveis de origem fóssil, o biodiesel apresenta diversas vantagens específicas, tais como:

- a. Biodegradabilidade, pois é um biocombustível obtido a partir de biomassa vegetal e/ou animal (KNOTHE et al., 2006; MOOTABADI et al., 2008; BALAT, 2010);
- b. Contêm baixos índices de enxofre e compostos aromáticos em sua composição, evitando que em sua queima ocorra a formação e liberação dos indesejáveis óxidos de enxofre (SO_x) e compostos carcinogênicos (PINTO et al., 2005; KNOTHE et al., 2006; BALAT, 2010);
- c. Apresenta melhores condições de combustão, pois contém oxigênio em sua composição, implicando em menores emissões de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, conforme mostram os dados da Tabela 15 (LOTTERO et al., 2005; BALAT, 2010);

- d. Apresenta melhor fechamento do ciclo do carbono, uma vez que as plantas/oleaginosas utilizadas como matéria-prima atuam retirando dióxido de carbono (CO₂) atmosférico, auxiliando na redução do efeito estufa (KNOTHE et al., 2006; MOOTABADI et al., 2008);
- e. Possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível e ar torna-se inflamável) em relação ao petrodiesel, proporcionando, deste modo, melhores condições de armazenamento, manuseio e transporte (BALAT, 2010);
- f. A utilização do biodiesel proporciona maior vida útil do motor por possuir excelente capacidade lubrificante (BALAT, 2010);
- g. O glicerol, subproduto da produção de biodiesel, possui aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia e produtoras de plásticos, mesmo que sua utilização para tais finalidades necessite de altos custos na melhoria de sua qualidade (FERRETTI et al., 2010);
- h. A produção de biodiesel torna possível atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, pelo Mecanismo de Desenvolvimento limpo, habilitando o país a participar no mercado de “créditos de carbono” (BALAT, 2010);
- i. Disponibilidade imediata.

Tabela 15: Reduções percentuais das emissões de poluentes devido à incorporação de biodiesel ao petrodiesel como fonte de combustível.

Poluentes	B100	B20	B10	B5
Dióxido de Carbono (CO ₂)	-78	-15	-8	-4
Monóxido de Carbono (CO)	-48	-12	-6	-3
Dióxido de enxofre (SO ₂)	-100	-20	-10	-5
Óxido de Nitrogênio (NO ₂)	+10	+2	+1	+0,5
Hidrocarbonetos (HC)	-67	-20	-11	-5
Material Particulado (MP)	-47	-12	-6	-3

Fonte: Lotero et al. (2005).

Percebe-se, no entanto, que, além da desvantagem com relação à produção de matérias-primas responsáveis por 60 a 75 % do custo total do biodiesel, principal fator que torna-o mais caro que o petrodiesel, podem ser citados outros problemas associados à utilização do biodiesel em motores de combustão (Tabela 16), tais como: maior viscosidade cinemática quando comparada ao diesel de petróleo, necessitando de mudanças no sistema de injeção eletrônica dos veículos ou adição de aditivos (SINGH et al., 2010; BALAT, 2010).

Tabela 16: Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor.

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade.	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção.
Água e sedimentos	Excesso de água medida da “limpeza”.	Reação com éster; crescimento microbiano; formação de sabão.
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra.	Segurança no manuseio; indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor.	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos.
Cinzas	Teor de resíduos minerais.	Danos ao motor.
Enxofre total	Contaminação por material proteico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel.	Emissões de SO ₂ .
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolipídeos e metais presente em óleos usados.	Danos ao motor; entupimento de injetores.
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão.
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação.	Depósitos de carbonos no motor.
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, transesterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor.
Mono, di, triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor; formação de sabão.
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo.	Aumento de acidez e corrosão; resíduos.

Fonte: Silva (2011).

A.4 O Estado-da-arte e o potencial de produção de biodiesel no Brasil e no mundo

O Brasil detém a maior diversidade biológica do mundo - Floresta Amazônica, Mata Atlântica, Caatinga e Cerrado - com uma flora estimada de 50.000 a 60.000 espécies. O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel têm grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar.

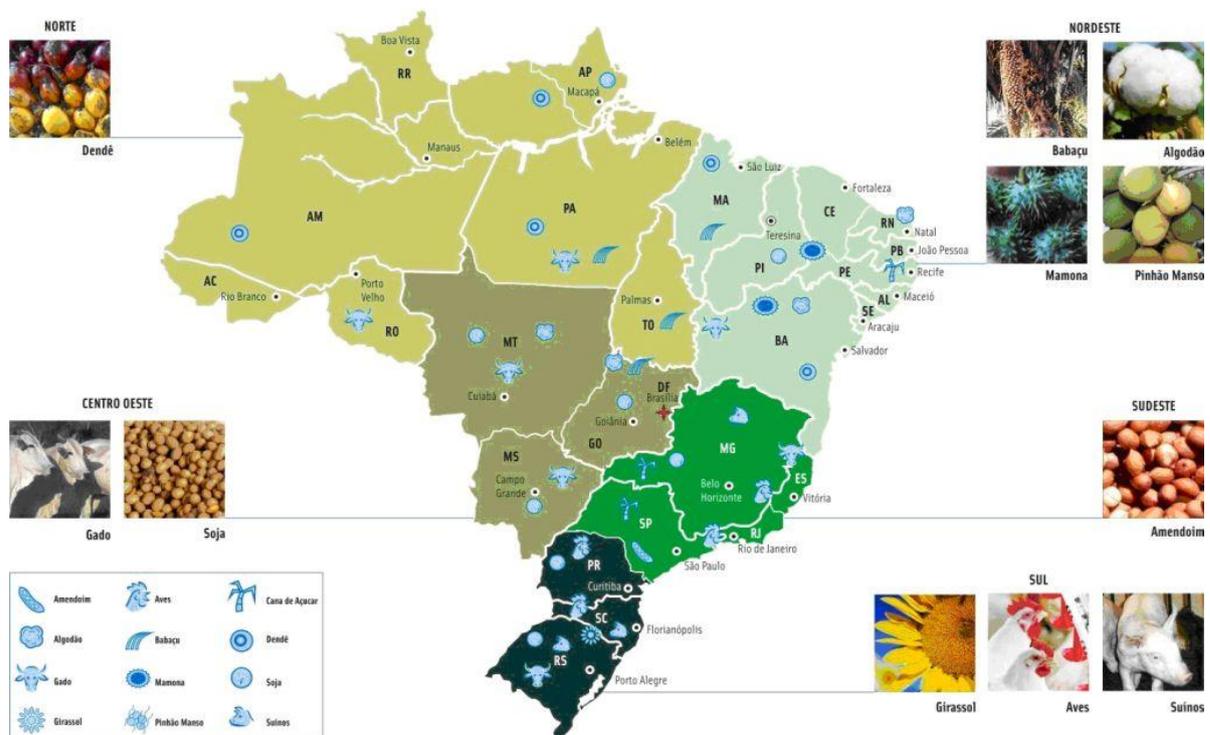
No Semi-Árido brasileiro e na região Norte, a inclusão social é ainda mais premente. Também possui exuberante biodiversidade, o que permite várias opções associadas à agricultura para geração de energia, selecionando-se as espécies mais convenientes. Essa possibilidade é bastante restrita na Europa, que está na dependência de poucas espécies, como a canola e a beterraba, e nos Estados Unidos, com a soja, por exemplo (OLIVEIRA, 2007).

No aspecto da produção de óleos vegetais, dentre os grandes produtores, o Brasil é o que tem mais área potencialmente arável, podendo incrementar a produção de biodiesel através da ampliação da área de plantio, como também pelo aumento de produtividade.

Essa área está distribuída em todo o território nacional e a produção de oleaginosas implica em fatores edafoclimáticos e o Brasil é bastante diverso neste aspecto. Sendo assim, culturas como as de soja, pinhão-manso, amendoim, girassol, mamona, babaçu, palma, dentre outras, podem ser exploradas para fins de produção deste biocombustível (POUSA et al., 2007, BRASIL, 2015b).

A Figura 20 ilustra a distribuição geográfica de diferentes matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel nos parques industriais nacionais, conforme sua disponibilidade no território brasileiro, permitindo visualizar as regiões com suas respectivas fontes de óleos vegetais e gorduras animais.

Figura 20: Potencialidade das regiões brasileiras para a produção de matérias-primas, culturas de oleaginosas e gorduras de origem animal, que podem ser utilizadas na produção de biodiesel em escala industrial.



Fonte: <http://www.brasilecola.com/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>.

Tendo sido introduzido oficialmente na matriz energética brasileira em janeiro de 2005, o biodiesel logo se tornou uma importante ferramenta para se reduzir as importações do

diesel de petróleo, que é o combustível mais utilizado no país (60 % do consumo), gerando, assim, economia para o país, pois, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015), cerca de 7 bilhões de litros, o equivalente a 13 % do diesel consumido no Brasil, são importados.

Para se ter uma ideia, em 2008 (três anos após sua implantação oficial do PNPB), o biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo, gerando, com isso, uma economia de aproximadamente US\$ 976 milhões para o país. Em 2009, a produção do biodiesel foi de 1,6 bilhões de litros, sendo que a capacidade instalada de produção chegou a 4,7 bilhões de litros, segundo registro da ANP (Agência Nacional do Petróleo).

É importante destacar que, desde a implantação do programa, o governo federal instituiu os leilões do biodiesel com a finalidade básica de gerar mercado e estimular a produção em quantidade suficiente para que as refinarias e distribuidoras pudessem compor a mistura determinada por lei, além de contribuir para evitar distorções naturais de preços que poderiam vir a ser criadas pelo mercado.

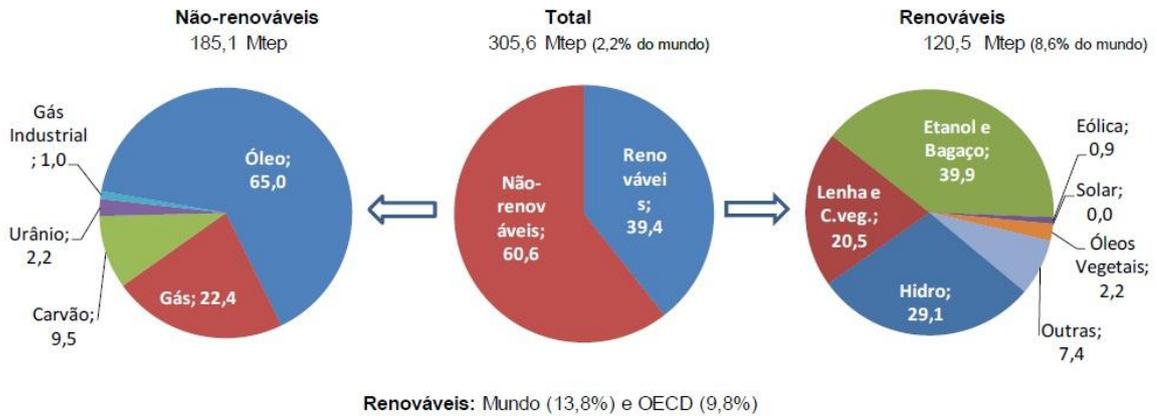
A.5 Oferta e demanda de bioenergia

Segundo o Brasil (2015c), a matriz energética brasileira tem a vantagem de apresentar aproximadamente 40 % de energias renováveis, sendo uma das matrizes mais limpas do mundo. Nas fontes não-renováveis, a taxa global de crescimento foi de 4,9 %. O gás natural, pelo porte, se sobressaiu, com 9,5 % de expansão, em razão do acentuado aumento do seu uso na geração de energia elétrica em função retração da geração hidráulica. Em seguida vem o carvão mineral, com expansão de 6,5 %, taxa também influenciada pelo seu uso na geração elétrica.

A Figura 21 mostra a Oferta Interna de Energia no Brasil em 2014 e, também, dados comparativos em termos de oferta de energia renovável, que demonstram a superioridade do Brasil com relação com ao mundo e a OECD⁶ (39,4 % de fontes renováveis contra apenas 13,8 %, respectivamente).

⁶ São os seguintes 34 países membros da *Organisation de Coopération et de Développement Économiques* – OCDE (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico): Alemanha, Austrália, Áustria, Bélgica, Canadá, Chile, Coréia do Sul, Dinamarca, Eslovênia, Espanha, Estados Unidos, Estônia, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Hungria, Irlanda, Islândia, Israel, Itália, Japão, Luxemburgo, México, Noruega, Nova Zelândia, Polônia, Portugal, Reino Unido, República Eslovaca, República Tcheca, Suíça, Suécia e Turquia.

Figura 21: Oferta Interna de Energia (OEI) no Brasil em 2014 (%).



Fonte: Brasil (2015c).

A expressiva participação da energia hidráulica e o uso representativo de biomassa na matriz energética brasileira proporcionam indicadores de emissões de CO₂ bem menores do que a média mundial e dos países desenvolvidos. Em termos de tCO₂/tep de energia consumida, o indicador do Brasil ficou em 1,59 (2014), enquanto que, nos países da OCDE, esse indicador ficou em 2,31 (2012) e, no mundo, ficou em 2,37 (2012).

Na Figura 22 está exposta a repartição da oferta interna de energia na matriz energética brasileira.

Figura 22: Repartição da oferta interna de energia.



Fonte: Brasil (2015).

Segundo dados do Brasil (2015c), a oferta total de bioenergia em 2014 foi de 84,4 milhões de tep (1.640 mil bep/dia), montante correspondente a 27,6 % da matriz energética brasileira. Os produtos da cana (bagaço e etanol), com 48,1 Mtep, responderam por 57 % da biomassa e por 15,7 % da matriz. A lenha, com 24,7 Mtep, respondeu por 29,3 % da biomassa e por 8,1 % da matriz. Outras biomassas (lixívia, resíduos de madeira, resíduos da agroindústria e biodiesel), com 11,6 milhões tep, responderam por 13,7 % da biomassa e por 3,8 % da matriz.

Sendo digno de nota, nesse caso, que, somente a produção de biodiesel foi de 3.420 mil m³ em 2014, mostrando um crescimento de 17,2 % sobre 2013, e correspondendo a uma mistura de 7 % ao diesel fóssil, representando uma participação de 0,95 % na matriz energética brasileira.

A capacidade instalada das 54 unidades produtoras de biodiesel, existentes em dezembro de 2014, totalizou 7.502 mil m³/ano, sendo essa produção distribuída da seguinte forma: 44 % no Centro-Oeste, 35 % no Sul, 12 % no Sudeste, 6 % no Nordeste, e 3 % no Norte do país. Dentre essas usinas, 42 usinas são detentoras do Selo Combustível Social, correspondendo a 88,7 % da capacidade instalada total (BRASIL, 2015).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2016), atualmente existem 52 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total de 20.310,11 m³/dia, conforme mostra a Tabela 17.

É oportuno citar que duas das 52 plantas mostradas na Tabela 17, a Cargill, localizada no município de Três Lagoas (MS), e a JBS, localizada no município de Lins (SP), com capacidade instalada de 700 e 560 (m³/dia), respectivamente, ficam próximas a Ilha Solteira, sendo esta última a maior do estado como pode-se observar na Figura 23.

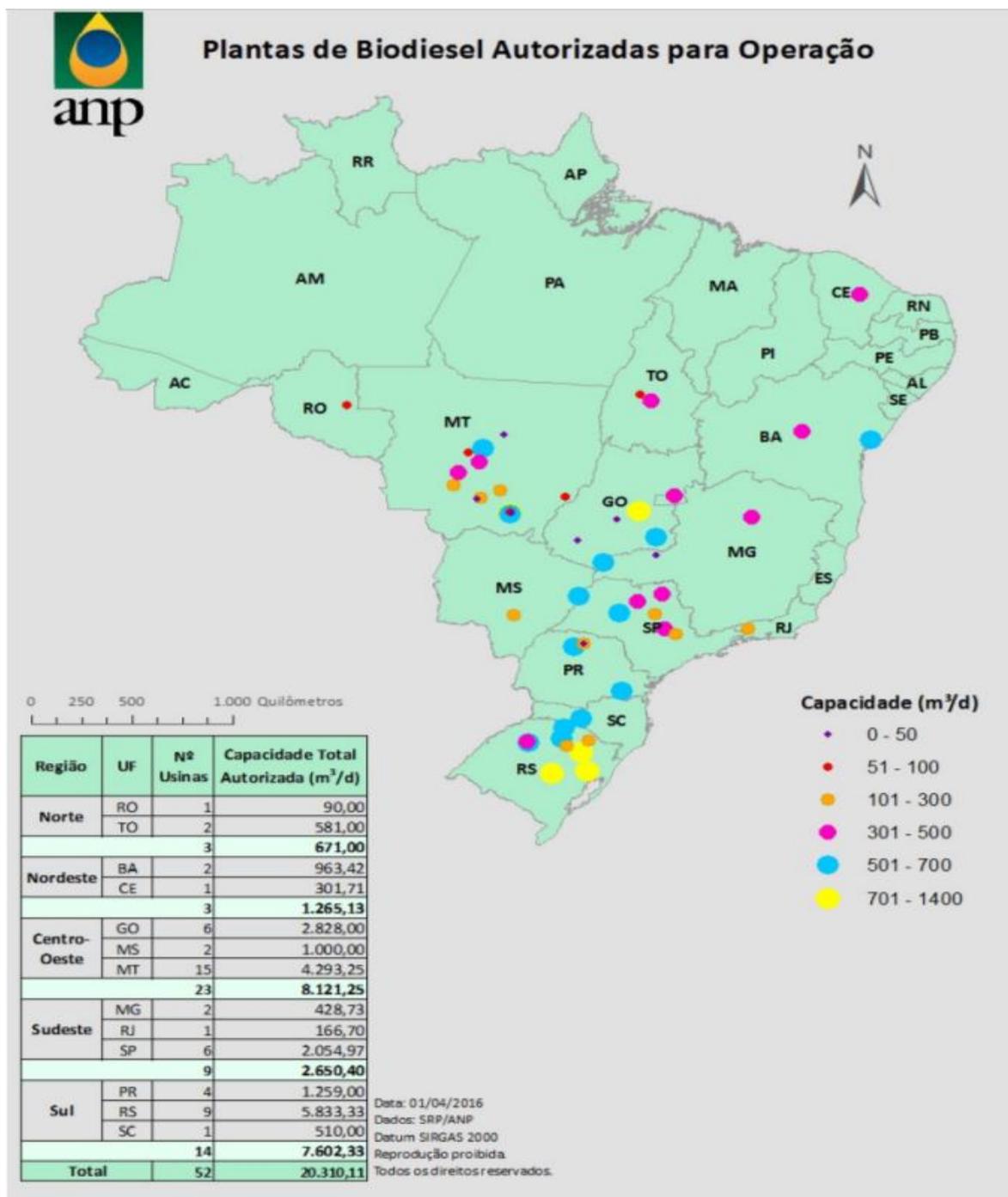
O Brasil tem atualmente condições, para garantir o fornecimento necessário de biodiesel levando em conta a produção de pequenos e dos grandes agricultores que cultivam soja, verificando que o país tenha se situado como o terceiro maior produtor mundial de biodiesel nos últimos anos.

Tabela 17: Plantas de biodiesel autorizadas para operação e comercialização.

Empresa	Município/UF	Capacidade (m³/dia)	Empresa	Município/UF	Capacidade (m³/dia)
ABDIESEL	Araguari/MG	6	FUGA COUROS	Camargo/RS	300
ADM	Rondonópolis/MT	1.352	GRANOL	Porto Nacional/TO	500
ADM	Joaçaba/SC	510	GRANOL	Anápolis/GO	1.033
AMAZONBIO	Ji-Paraná/RO	90	GRANOL	Cachoeira do Sul/RS	933
BARRALCOOL	Barra do Bugres/MT	190	JATAÍ	Jataí/GO	50
BIANCHINI	Canoas/RS	900	JBS	Lins/SP	560
BIG FRANGO	Rolândia/PR	6	MINERVA	Palmeiras de Goiás/GO	45
BINATURAL	Formosa/GO	450	NOBLE	Rondonópolis/MT	600
BIO BRAZILIAN	Barra do Garças/MT	98	OLEOPLAN	Veranópolis/RS	1.050
BIO ÓLEO	Cuiabá/MT	150	OLEOPLAN NORDESTE	Iraquara/BA	360
BIO PETRO	Araraquara/SP	194	OLFAR	Erechim/RS	600
BIO VIDA	Várzea Grande/MT	18	ORLÂNDIA	Orlândia/SP	367
BIOCAMP	Campo Verde/MT	300	PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Montes Claros/MG	4.223
BIOCAPITAL	Charqueada/SP	400	PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Quixadá/CE	302
BIOPAR	Rolândia/PR	120	PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEIS	Candeias/BA	603
BIOPAR	Nova Marilândia/MT	338	POTENCIAL	Lapa/PR	553
BIOTINS	Paraíso do Tocantins/TO	81	RONDOBIO	Rondonópolis/MT	10
BOCCHI	Muitos Capões/RS	300	SPBIO	Sumaré/SP	200
BSBIOS	Passo Fundo/RS	600	SSIL	Rondonópolis/MT	50
BSBIOS	Marialva/PR	580	TAUÁ	Nova Mutum/MT	100
BUNGE	Nova Mutum/MT	414	TRANSPORTADORA CAIBIENSE	Rondonópolis/MT	100
CAMERA	Ijuí/RS	650	TRÊS TENTOS	Ijuí/RS	500
CARAMURU	Ipameri/GO	625	COOPERFELIZ	Feliz Natal MT	10
CARAMURU	São Simão/GO	625	DELTA	Rio Brilhante MS	300
CARGILL	Três Lagoas/MS	700	FERTIBOM	Catanduva SP	333
CESBRA	Volta Redonda/RJ	167	FIAGRIL	Lucas do Rio Verde/MT	563

Fonte: (ANP, 2016).

Figura 23: Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção.



Fonte: ANP (2016).

A.6 Selo Combustível Social

Com o objetivo de incentivar as empresas produtoras de Biodiesel, o governo criou o Selo Social que identifica os fabricantes que ajudam a promover inclusão social e o desenvolvimento regional, pela geração de emprego e renda para os agricultores familiares.

O Selo Combustível Social (Figura 24) é um certificado fornecido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) para o produtor industrial de biodiesel que cumpre alguns requisitos sociais básicos. As empresas que obtêm o Selo conquistam o direito à redução de impostos como o PIS/Pasep e o Cofins. Em troca, se comprometem a comprar junto à agricultura familiar um percentual de suas matérias-primas, que varia de acordo com a região do país (UBRABIO, 2009).

Figura 24: Selo combustível social.



Fonte: <http://fatosedados.blogspotrobras.com.br/2009/10/09/>.

O primeiro passo para a obtenção do Selo Combustível Social é estar legalmente constituído como produtor de biodiesel e apresentar o projeto específico junto ao Ministério do Desenvolvimento Agrário que o avaliará dentro das normas estabelecidas na nova Instrução Normativa nº 1, publicada no Diário Oficial da União em fevereiro de 2009.

Além da isenção de alguns impostos, o produtor que tem o Selo usufrui de melhores condições de financiamento junto ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e suas Instituições Financeiras Credenciadas. É importante ressaltar, também, que os leilões públicos para comercialização de biodiesel reservam 80 % dos lotes para oferta exclusiva desses produtores que possuem o certificado (UBRABIO, 2009).

ANEXO B - REGULAMENTO TÉCNICO PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Existe no Brasil um Regulamento Técnico para a caracterização e especificação do biodiesel nacional ou importado (ANP, 2012).

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

Os dados de repetitividade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados nestes Regulamentos devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados no Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual; ASTM D 4057 - *Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*; ou ISO 5555 - *Animal and vegetable fats and oils - Sampling*.

Nas Tabelas 18 a 20 são apresentadas as metodologias da ABNT, ASTM e EN-ISO, respectivamente, para a caracterização do biodiesel.

Tabela 18: Metodologia da ABNT para caracterização do biodiesel.

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

Fonte: ANP (2012).

Tabela 19: Metodologia da ASTM para caracterização do biodiesel.

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	<i>Flash point by Pensky-Martens closed cup tester</i>
ASTM D130	<i>Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test</i>
ASTM D445	<i>Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)</i>
ASTM D613	<i>Cetane number of Diesel fuel oil</i>
ASTM D664	<i>Acid number of petroleum products by potentiometric titration</i>
ASTM D874	<i>Sulfated ash from lubricating oils and additives</i>
ASTM D1298	<i>Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer</i>
ASTM D4052	<i>Density and relative density of liquids by digital density meter</i>
ASTM D4530	<i>Determination of carbon residue (micro method)</i>
ASTM D4951	<i>Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>
ASTM D5453	<i>Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence</i>
ASTM D6304	<i>Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration</i>
ASTM D6371	<i>Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels</i>
ASTM D6584	<i>Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography</i>
ASTM D6890	<i>Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber</i>

Fonte: ANP (2012).

Tabela 20: Metodologia da EN / ISO para caracterização do biodiesel.

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	<i>Determination of cold filter plugging point</i>
EN ISO 2160	<i>Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test</i>
EN ISO 3104	<i>Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity</i>
EN ISO 3675	<i>Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method</i>
EN ISO 3679	<i>Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method</i>
EN ISO 3987	<i>Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash</i>
EN ISO 5165	<i>Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method</i>
EN 10370	<i>Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method</i>
EN ISO 12185	<i>Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method</i>
EN ISO 12662	<i>Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates</i>
EN ISO 12937	<i>Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method</i>
EN 14103	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents</i>
EN 14104	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value</i>
EN 14105	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)</i>
EN 14106	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content</i>
EN 14107	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry</i>
EN 14108	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry</i>
EN 14109	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry</i>
EN 14110	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content</i>
EN 14111	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value</i>
EN 14112	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)</i>
EN 14538	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)</i>
EN 15751	<i>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method</i>
EN ISO 20846	<i>Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method</i>
EN ISO 20884	<i>Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry</i>

Fonte: ANP (2012).