

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONHECIMENTO: CIÊNCIAS TÉRMICAS

**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 MOTO-GERADOR**

Fernando Henrique Dib

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” para a obtenção do título
de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Alan Verdú Ramos

Ilha Solteira (SP), 26 de Fevereiro de 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP – Ilha Solteira.

D543p Dib, Fernando Henrique.
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 moto-gerador / Fernando Henrique Dib. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010.
114 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências Térmicas, 2010

Orientador: Ricardo Alan Verdú Ramos

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Óleo de fritura usado. 4. Metanol. 5. Etanol. 6. Catalisador ácido. 7. Catalisador básico. 8. Moto-gerador.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: 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 motogerador

AUTOR: FERNANDO HENRIQUE DIB

ORIENTADOR: Prof. Dr. RICARDO ALAN VERDÚ RAMOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em ENGENHARIA MECÂNICA, Área: CIÊNCIAS TÉRMICAS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. RICARDO ALAN VERDÚ RAMOS

Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO JOAO DINIZ

Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCIO HIGA

Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Estadual de Maringá - Maringá/PR

Data da realização: 26 de fevereiro de 2010.

“O fato de que óleos vegetais possam ser utilizados com facilidade parece ser insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos podem talvez se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes hoje os óleos minerais e os produtos do alcatrão. Alguns anos atrás, os últimos não estavam muito mais desenvolvidos do que os óleos vegetais nos dias de hoje e, mesmo assim, atingiram a importância que lhes é hoje conferida. Ninguém pode prever a importância que estes óleos terão para o desenvolvimento das colônias. De qualquer forma, eles permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do Sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos”.

Rudolf Diesel (1858 – 1913)

Texto extraído de Knothe et al. (2006)

AGRADECIMENTOS

Sobretudo a Deus, por me abençoar a todo o momento;

Aos meus pais, que mesmo diante das dificuldades, acreditaram na minha capacidade para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Alan Verdú Ramos, que esteve presente em todos os instantes, colaborando para o andamento das pesquisas.

Ao Prof. Dr. Emanuel Rocha Woiski, por acompanhar as pesquisas e contribuir com seu conhecimento para interpretação dos resultados.

Ao Eng. Michel Chaim, da BIOCUM BIOCOMBUSTÍVEL S.A. de Campo Grande (MS), não apenas pela doação do reator, mas também por toda sua disposição em colaborar prontamente com os esclarecimentos das dúvidas que surgiam durante os experimentos.

Às empresas BERTIN e GRANOL, pelo fornecimento do biodiesel B100 de origem animal e vegetal, respectivamente, utilizados neste trabalho.

Aos amigos de mestrado Ricardo Alves da Costa Mesquita, José Luiz Nassif Júnior, Rogério Katsuharu Kimura e demais amigos do NUPLN, que em suas horas vagas, dedicavam-se a colaborar voluntariamente nas atividades.

Ao Técnico Reginaldo Cordeiro, pela colaboração e suporte nas montagens experimentais.

Aos professores Antônio João Diniz e Aparecido Carlos Gonçalves, pelo espaço em laboratório concedido e pelos materiais fornecidos, que possibilitaram as etapas preliminares deste estudo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo suporte financeiro através da concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Neste trabalho são analisadas técnicas de produção do biodiesel a partir do óleo residual reciclado, visando a diversificação da matriz energética brasileira e minimização dos impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado desses óleos. Antes do início da produção de biodiesel é necessária a realização de um pré-tratamento deste óleo, o que envolve processos de filtração, secagem e determinação do teor de acidez, seguida de neutralização, pois de acordo com a porcentagem de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima é que os métodos para obtenção dos ésteres são adotados. Primeiramente, foram realizados testes laboratoriais em pequena escala para produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo residual reciclado e o óleo de soja degomado para efeito comparativo, tendo sido utilizado hidróxido de sódio como catalisador e experimentadas as rotas metálica e etélica, não tendo sido obtidos resultados satisfatórios neste último caso. Em seguida, a produção foi expandida para uma escala semi-piloto, através da utilização de um reator com capacidade de produzir entre 75 e 80 litros de biodiesel por batelada, sendo neste caso utilizado apenas óleo residual reciclado e processo de transesterificação através da rota metálica, tendo o hidróxido de sódio como catalisador. Depois disso, foi feita a caracterização básica do biodiesel produzido, utilizando-se os equipamentos disponíveis, e foram realizados testes comparativos com outros tipos de biodiesel (Comercial, Vegetal e Animal) e frações de misturas (B25, B50, B75 e B100), tendo como base o biodiesel comercial (B5). Por fim, foram feitos testes com esses combustíveis em um moto-gerador diesel de 6 kVA, variando-se a carga de 0 a 3 kW e determinando-se o consumo específico e a temperatura dos gases de exaustão. Analisando-se os resultados obtidos, foi verificado que as propriedades físicas e químicas mensuradas se encontram dentro de limites aceitáveis, estando a densidade entre 0,871 e 0,910 g/ml; a viscosidade entre 3,9 e 6,1 cSt, e o ponto de fulgor entre 51 e 183 °C, sendo que apenas o pH ficou um pouco fora do desejável, tendo se mostrado um pouco ácido. Vale destacar que os valores destas propriedades são diretamente proporcionais à quantidade de B100 que é adicionada ao B5 para constituição das misturas e que para uma mesma proporção de mistura, o biodiesel de origem residual apresenta uma viscosidade superior ao de origem animal que, por sua vez apresenta uma viscosidade maior que o de origem vegetal. Conforme esperado, nos testes no moto-gerador, tanto o consumo específico de combustível quanto a temperatura dos gases de exaustão aumentaram com o aumento da carga aplicada. No entanto, não foram verificadas variações significativas desses parâmetros para uma mesma carga, independentemente do combustível utilizado. Sob o aspecto ecológico e econômico, acredita-se que o óleo residual reciclado se torne uma matéria-prima promissora como fonte para a geração de energia elétrica.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Óleo de fritura usado. Metanol. Etanol. Catalisador ácido. Catalisador básico. Moto-gerador.

ABSTRACT

This study analyzes the technical production of biodiesel from waste oil recycling, aimed at diversifying the Brazilian energy matrix and minimizing the environmental impacts of inadequate disposal of waste oils. Before the production of biodiesel it is necessary to perform a previous treatment of this oil, which involves processes of filtration, drying and determination of acidity, followed by neutralization, because according to the percentage of free fatty acids present in the raw material is that the methods for obtaining the esters are defined. Firstly, laboratory tests were performed on a small scale biodiesel production using raw materials like soybean oil and recycle waste soybean oil for comparison, having been used sodium hydroxide as catalyst and tested methyl and ethyl routes, being no obtained satisfactory results in this last case. Then, the production was expanded to a semi-pilot scale, using a reactor that can produces between 75 and 80 liters of biodiesel per batch, being in which case only used recycle waste oil and the transesterification process using methanol route, with sodium hydroxide as catalyst. After that, a basic characterization of biodiesel had been done, using equipment available, and were conducted comparative tests with other types of biodiesel (commercial, vegetable and animal) and fractions of blends (B25, B50, B75 and B100), with commercial biodiesel like base of comparison (B5). Finally, tests were performed with these fuels in a 6 kVA diesel generator set, varying a resistive load from 0 to 3 kW and determining the specific consumption and temperature of the exhaust gases. Analyzing the results, it was verified that the physical and chemical properties measured are within acceptable limits, with density between 0,871 and 0,910 g/ml, viscosity between 3,9 and 6,1 cSt and flash point between 51 and 183°C, except that the pH was a out of desirable range, being few acid. It was noteworthy that the values of these properties are directly proportional to the amount of B100 added to B5 for the constitution of mixtures and, for the same mixing ratio, viscosity of biodiesel by waste was greater than oil by animal source, which in turn it has more viscosity than biodiesel by vegetable oil source. As expected, tests in the generator set showed that both the specific fuel consumption as the temperature of exhaust gases increased with increasing resistive load. However, there were no significant variations of these parameters for the same load, regardless of fuel used. Under the economic and ecological aspects, it is believed that the recycled residual oil becomes promising source for electricity generation.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Waste cooking oil. Methanol. Ethanol. Acid catalyst. Basic catalyst. Motogenerator.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Motor movido a óleo de amendoim.	26
Figura 2.2:	Produção de oleaginosas no Brasil.	38
Figura 2.3:	Cadeias produtivas do biodiesel.	39
Figura 2.4:	Esquema de produção de biodiesel por processo de transesterificação.	45
Figura 2.5:	Redução dos ácidos graxos por glicerólise.	53
Figura 3.1:	Bancada de laboratório para realização dos processos de obtenção do biodiesel.	60
Figura 3.2:	Processo de formação do metóxido de sódio.	62
Figura 3.3:	Processo de transesterificação do óleo de soja degomado usando metóxido de sódio.	62
Figura 3.4:	Processo de decantação do óleo de soja degomado transesterificado utilizando metóxido de sódio.	63
Figura 3.5:	Resultado da conversão do óleo de soja degomado em biodiesel por meio da transesterificação com metóxido de sódio.	64
Figura 3.6:	Óleo de fritura pré-tratado e submetido à decantação.	65
Figura 3.7:	Processo de transesterificação do óleo de fritura usado pré-tratado.	66
Figura 3.8:	Processo de decantação do óleo de fritura pré-tratado e transesterificado utilizando metóxido de sódio.	66
Figura 3.9:	Resultado da conversão do óleo de fritura reciclado em biodiesel por meio da transesterificação com metóxido de sódio.	67
Figura 3.10:	Processo de transesterificação das matérias-primas por rota etílica.	69

Figura 3.11:	Final do processo de decantação das matérias-primas transesterificadas por rota etílica: fases misturadas.	69
Figura 3.12:	Detalhes do Reator BIOCOM 100.	73
Figura 3.13:	Amostras do biodiesel e misturas produzidas e testadas.	75
Figura 3.14:	Fitas indicadoras utilizadas para determinação do pH.	76
Figura 3.15:	Equipamentos utilizados para determinação da densidade.	77
Figura 3.16:	Equipamento utilizado para determinação da viscosidade	77
Figura 3.17:	Equipamento utilizado para determinação do ponto de fulgor.	78
Figura 3.18:	Grupo gerador utilizado nos testes com biodiesel.	79
Figura 3.19:	Painel de cargas utilizado nos testes do moto-gerador.	81
Figura 4.1:	Densidade dos combustíveis.	83
Figura 4.2:	Viscosidade dos combustíveis.	83
Figura 4.3:	Ponto de fulgor dos combustíveis.	83
Figura 4.4:	Consumo de combustível no motor em função da carga do gerador, para vários tipos de biodiesel e proporções de mistura, tendo como base o B5 comercial.	86
Figura 4.5:	Temperatura dos gases de exaustão do motor em função da carga do gerador, para vários tipos de biodiesel e proporções de mistura, tendo como base o B5 comercial.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1:	Motivações para a produção de biodiesel e fontes de matéria-prima no Brasil.	38
Tabela 2.2:	Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais e gorduras animais.	47
Tabela 2.3:	Vantagens e desvantagens do metanol para produção de biodiesel.	55
Tabela 2.4:	Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel.	55
Tabela 3.1:	Teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos de estudo.	61
Tabela 3.2:	Especificações técnicas do motor do moto-gerador.	80
Tabela 3.3:	Especificações técnicas do gerador do moto-gerador.	80
Tabela 4.1:	Caracterização do biodiesel utilizado nos testes à temperatura ambiente.	82
Tabela 4.2:	Resultados comparativos de consumo médio e temperatura dos gases de escape, em função da potência elétrica, para diferentes tipos e proporções de mistura de biodiesel.	85

ÍNDICE DE REAÇÕES

Reação 2.1:	Reação de transesterificação.	47
Reação 2.2:	Reação de saponificação.	48
Reação 2.3:	Hidrólise de ésteres.	49
Reação 2.4:	Hidrólise de Triacilglicerol.	50
Reação 2.5:	Solução de álcool-hidróxido.	35

ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Bx	Biodiesel com um percentual x de B100
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CG	Cromatografia Gasosa
CQO	Carência Química de Oxigênio
FT-IR	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier
ISSO	<i>International Organization for Standardization</i>
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PA	Pureza Analítica
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROALCOOL	Programa Nacional do Alcool
SST	Sólidos Suspensos Totais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CONTEXTO.....	12
1.2	OBJETIVOS.....	14
1.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
<i>1.3.1</i>	<i>Trabalhos Relacionados à Produção de Biodiesel por Transesterificação.....</i>	<i>15</i>
<i>1.3.2</i>	<i>Trabalhos Relacionados à Utilização de Biodiesel em Motores de Combustão Interna.....</i>	<i>22</i>
2	ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL.....	26
2.1	HISTÓRICO DO BIODIESEL	26
2.2	USO DO BIODIESEL.....	29
2.3	CARACTERÍSTICAS DE UM COMBUSTÍVEL DIESEL.....	31
<i>2.3.1</i>	<i>Propriedades Físicas e Químicas do Biodiesel.....</i>	<i>33</i>
<i>2.3.1.1</i>	<i>Propriedades Físicas.....</i>	<i>33</i>
<i>2.3.1.2</i>	<i>Propriedades Químicas.....</i>	<i>33</i>
2.4	MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	37
<i>2.4.1</i>	<i>Óleos Vegetais.....</i>	<i>39</i>
<i>2.4.2</i>	<i>Gorduras de Animais.....</i>	<i>40</i>
<i>2.4.3</i>	<i>Óleos e Gorduras Residuais.....</i>	<i>42</i>
2.5	FORMAS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL	44
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.1	PROCEDIMENTOS BÁSICOS.....	56

3.1.1	<i>Pré-tratamento da Matéria-Prima</i>	56
3.1.2	<i>Titulação</i>	57
3.1.3	<i>Transesterificação Alcalina</i>	58
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EM LABORATÓRIO	59
3.2.1	<i>Processo de Transesterificação do Óleo de Soja Degomado por Rota Metílica Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador em Laboratório</i>	61
3.2.2	<i>Processo de Transesterificação do Óleo de Fritura por Rota Metílica Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador em Laboratório</i>	64
3.2.3	<i>Processo de Transesterificação por Rota Eética das Matérias-Primas Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador em Laboratório</i>	68
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS NO REATOR	72
3.3.1	<i>Características do Reator</i>	72
3.3.2	<i>Processo de Transesterificação do Óleo de Fritura Usado por Rota Metílica Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador no Reator</i>	74
3.4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL E DAS MISTURAS A SEREM UTILIZADAS NOS TESTES NO MOTO-GERADOR.....	75
3.4.1	<i>Procedimentos para Realização dos Testes no Moto-gerador</i>	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
4.1	RESULTADOS DOS TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	82
4.2	RESULTADOS DOS TESTES DE APLICAÇÃO DO BIODIESEL NO MOTO-GERADOR.....	84
5	CONCLUSÕES	89

REFERÊNCIAS..... 94

**ANEXO A – LEI DA INTRODUÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA
BRASILEIRA 99**

**ANEXO B – REGULAMENTO TÉCNICO PARA CARACTERIZAÇÃO DO
BIODIESEL 109**

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, a busca por fontes alternativas de energia, mais limpas e renováveis, tem aumentado nos últimos anos. Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE et al., 2006).

O futuro próximo acena para a possibilidade de haver grandes mudanças na fabricação e utilização de biodiesel pelo Brasil. A expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo, haja visto a capacidade já demonstrada na fabricação e utilização do etanol e o grande aumento do número de unidades de produção de biodiesel, além do grande incentivo governamental existente.

A matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas como a mamona e palma nas regiões semi-áridas nordestinas. Não obstante, o elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade.

Assim, a redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel torna-se essencial. Matérias-prima baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por esta razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversas oleaginosas, mas principalmente pela análise da possibilidade de reaproveitamento de gordura animal (“sebo”) ou óleos residuais (“óleo de cozinha usado”) para obtenção do óleo combustível, transformando o que seria resíduo descartável em fonte de energia.

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel: A primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas.

Diante de todo este contexto é que veio a motivação para a realização deste trabalho que envolve desde a etapa da reciclagem óleo residual de fritura, passando pela produção e caracterização do biodiesel com essa matéria-prima e, por fim, sua utilização em um motor diesel que aciona um gerador de eletricidade.

1.2 OBJETIVOS

Diante do contexto apresentado, os objetivos desta dissertação podem ser resumidos nos seguintes:

- Realização do processo de transesterificação, em escala laboratorial, para obtenção de biodiesel através das rotas metílica e etílica, utilizando como matérias-primas óleo de soja degomado e óleo residual reciclado;
- Realização do processo de transesterificação, em escala semi-piloto, para obtenção de biodiesel através da rota metílica, utilizando como matéria prima o óleo residual reciclado;
- Realização de testes do biodiesel produzido a partir de óleo residual reciclado, bem como de biodieseis de origem animal e vegetal e das frações B75, B50 e B25 destes óleos em um motor de combustão interna de 10 HP que aciona um gerador de 6 kVA, verificando-se principalmente o consumo e a temperatura dos gases de exaustão, para diferentes cargas (0, 1, 2 e 3 kW);
- Levantamento de algumas propriedades físicas e químicas básicas do biodiesel B100 produzido em escala laboratorial e em escala piloto, bem como do biodiesel comercial B5 e dos biodieseis B100 de origem animal e vegetal, bem como das frações de misturas de cada um dos B100 com o B5.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Além de algumas importantes publicações, como Knothe et al. (2006) e Gerpen et al. (2004), diversas outras contribuíram para a realização desta dissertação, sendo que a seguir serão apresentadas algumas delas incluindo primeiramente as que dizem respeito aos processos de produção de biodiesel por transesterificação de óleos de diferentes origens, incluindo os residuais, através de rotas etílicas e/ou metílicas e, depois, aquelas relacionadas a aplicação desse combustível em motores de combustão interna, incluindo os destinados a acionamento de geradores de eletricidade.

1.3.1 Trabalhos Relacionados à Produção de Biodiesel por Transesterificação

Costa Neto (2002) estudou-se a transformação do óleo de soja refinado, degomado e oxidado termicamente (usado em frituras e aquecido em laboratório), em ésteres alquílicos, biodiesel, através da reação de transesterificação enzimática usando lipases comerciais e álcoois de cadeias curtas, metanol e etanol hidratado. Foi feita a caracterização física e química dos óleos utilizados e verificada a eficiência do biocatalizador nas reações de transesterificação dos óleos, entre outros parâmetros. Por fim, as características dos ésteres obtidos por via enzimática foram comparadas com as dos mesmos obtidos por via química.

Wust (2004) propôs determinar a viabilidade técnica da obtenção de biodiesel a partir dos resíduos gordurosos desemulsificados. Os estudos iniciaram com a caracterização dos resíduos, com especial atenção à composição em ácidos graxos, teor de umidade e ácidos

graxos livres. Uma das principais características destes resíduos é a existência de um elevado teor de ácidos graxos livres, resultantes da degradação da molécula do triglicerídeo. Após a caracterização, foram avaliados procedimentos para obtenção de ésteres de ácidos graxos, buscando-se uma metodologia adequada para a produção de biodiesel. Estes procedimentos foram baseados em reações de transesterificação com catálise básica e ácida; e de esterificação com catálise ácida. Os procedimentos baseados em reações com catálise básica não apresentaram bons resultados e por este motivo foram explorados os procedimentos baseados em reações com catálise ácida. Estas reações foram avaliadas utilizando-se diferentes condições de temperatura e pressão e os rendimentos líquidos observados foram estimados como próximos a 80 %.

Ferrari (2005) buscou avaliar a taxa de conversão do óleo neutro de soja em este etílico (biodiesel) e o rendimento no processo de transesterificação, bem como caracterizá-lo segundo parâmetros químicos e físicos, testando seu consumo em um gerador de energia elétrica. O rendimento do processo de obtenção do biodiesel adotado neste trabalho foi de 97,5 %. As perdas estimadas foram de 10 %, as quais sendo reduzidas, em conjunto com a recuperação do etanol e a comercialização da glicerina, podem tornar o processo viável. Os parâmetros físico-químicos analisados estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis). O melhor desempenho do gerador de energia elétrica foi observado quando se aplica a mistura do biodiesel com diesel de petróleo (B20).

Felizardo et al. (2006) estudaram a transesterificação de óleo de cozinha residual com o propósito de encontrar a melhor condição para produção de biodiesel. As reações de transesterificação ocorreram por 1h, tendo sido usado metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Vários experimentos foram realizados usando razões molares metanol/óleo entre 3,6 e 5,4 e razões em pesos catalisador/óleo entre 0,2 e 1,0%. Para óleos com um valor de

acidez de 0.42 mg KOH/g, resultados mostraram que a razão metano:óleo de 4,8 e a razão catalisador:óleo de 0,6 % dão os maiores rendimentos de éster metil. Além disso, um aumento da quantidade de metanol ou catalisador parece simplificar separação/purificação das fases do éster metil, mostrado por uma redução da viscosidade e um aumento da pureza para valores superiores a 98 %.

Nascimento et al. (2006) apresentaram informações sobre a construção e montagem de uma mini-usina de biodiesel de baixo custo e de fácil operação, capaz de produzir 200 litros de biodiesel por batelada pelo processo de transesterificação usando qualquer tipo de óleo vegetal ou animal com metanol ou etanol, para aplicação na zona rural do estado do Maranhão. A unidade é constituída por quatro tanques, sendo um reator para a preparação do catalisador, um reator principal com aquecimento e agitação por reciclo, um tanque de decantação e lavagem com reaquecimento e sistema de lavagem por borbulhamento e um tanque para recepção do álcool destilado sob pressão reduzida. Todos os tanques foram construídos com tecnologia do Núcleo de Biodiesel da UFMA (Universidade Federal do Maranhão). A planta foi montada com custo médio de R\$ 50.000,00, equivalente a 10 % do investimento mínimo a ser feito na menor planta disponível no mercado até aquele momento. A planta passou por uma fase inicial de testes, habilitando-a para a realização de processos de produção a partir de vários óleos vegetais que já vinham sendo feitos em escala de laboratório.

Wang et al. (2006) pesquisou um método em duas etapas para obtenção do biodiesel a partir de óleo de fritura usado. Foram adotados duas etapas para preparar o biodiesel a partir do óleo de fritura usado, cuja acidez apresenta valor de 75,92 mg KOH/g de óleo. Na primeira etapa de produção, os ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura usado foram esterificados com metanol, utilizando sulfato de ferro como catalizador, e na segunda etapa, os triglicerídeos presentes no óleo de fritura foram transesterificados com metanol na

presença do catalisador KOH. Os resultados mostraram que o sulfato férrico apresentou alta eficiência para esterificação dos ácidos graxos livres com metanol. A taxa de conversão dos ácidos graxos livres alcançou 97,22 % quando 2 % (em massa) de sulfato férrico foi adicionado à reação contendo metanol e triglicerídeos na proporção 10:1 (razão molar) e reagido a 95° C por 4 horas. O metanol foi evaporado a vácuo, e a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes foi realizada a 65° C por 1 hora em um sistema contendo 1 % (massa) de hidróxido de potássio e razão molar de 6:1 de álcool em relação aos triglicerídeos. O produto final com 97,02 % de biodiesel, obtido após as duas etapas de catalisação foi analisado por cromatografia gasosa.

Vasconcelos et al. (2006) estudou a obtenção de ésteres etílicos a partir de óleos de algodão, soja, babaçu e milho. O biodiesel formado da mistura destes foi submetido a análises de índice de acidez, teor de umidade, massa específica, ponto de fulgor e comparação dos espectros infravermelhos, buscando detectar eventuais incompatibilidades nos combustíveis de acordo com as normas. Foi observado que as misturas de biodiesel apresentaram-se em conformidade com as normas da ANP para o biodiesel puro (B100) em relação aos parâmetros índice de acidez, teor de umidade, massa específica e ponto de fulgor. A investigação por infravermelho corroborou a consumação da reação de transesterificação dos óleos em ésteres, além de confirmarem os baixos índices de umidade determinados em laboratório. Os resultados obtidos com os biodieseis etílicos recentes de óleos de algodão, babaçu e milho mostraram que nas proporções utilizadas nas misturas estudadas (Biodiesel de Algodão, de Babaçu, de Milho, de Algodão e Babaçu 1:1, de Milho e Algodão 1:1, de Milho e Babaçu 1:1, de Milho, Algodão e Babaçu 1:1:1, e de Milho, Algodão, Babaçu e Diesel 1:1:1:1), são compatíveis com as normas.

Zhenga et al. (2006) estudaram a cinética da reação da transesterificação por catálise ácida do óleo de cozinha com excesso de metanol para produzir ácido graxos éster metil, para

possível uso como biodiesel. Foram consideradas como variáveis independentes a agitação da mistura, composição (razão molar óleo:metanol:ácido) e a temperatura. Não foi verificado diferença no desempenho quando a agitação foi feita entre 100 a 600 rpm. A razão molar e a temperatura foram os fatores mais significantes no processo. A 70 °C com razão molar 1:245:3,8 e a 80 °C com razão molar 1:74:1,9-1:245:3,8, a transesterificação foi essencialmente uma pseudo-primeira-ordem reação devido ao grande excesso de metanol o qual faz com que a reação se complete em 4 horas. Essas condições fazem com que os ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura residual sejam rapidamente convertidos em éster metil em poucos minutos. Pouco ou nenhum monoglicédeos foram detectados durante o curso da reação, e os diglicédeos presentes na fase inicial foram rapidamente convertidos.

Santos et al. (2007) desenvolveram metodologias para a obtenção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir dos óleos de soja residual e refinado. Foram realizadas reações de transesterificação alcalina dos óleos de soja residual e refinado variando-se a porcentagem do catalisador hidróxido de sódio na reação (1 ou 2 %). Foi avaliada a influência do catalisador na quantidade dos ésteres produzidos (biodiesel), viscosidade, densidade e ponto de névoa. Os resultados demonstraram que uma maior quantidade de ésteres foi obtida, para ambos os óleos, quando empregado 2 % de NaOH nas reações de transesterificação.

Völz et al. (2007) estudaram a reação de esterificação etílica (catalisada por H₂SO₄) de substâncias graxas com baixo valor comercial, que são misturas de triglicédeos com ácidos graxos livres decorrentes da hidrólise dos óleos e gorduras. Devido a certas gorduras regionais apresentarem teores entre 10-20 % de acidez (ex. Sebos brutos de matadouro, óleo de farelo de arroz e óleos advindos da agricultura familiar, etc.) o estudo da reação foi conduzido com misturas de óleo de soja comercial acidificadas artificialmente com 15 % de ácido oléico PA. Sendo o etanol reagente e solvente tanto dos ácidos graxos como dos triglicédeos, foram consideradas algumas relações molares mistura:álcool (1:3, 1:6 e 1:9). Os outros parâmetros

foram a temperatura (60 e 80 °C) e a concentração percentual do catalisador em relação à massa de óleo (0,5, 1,0 e 1,5 %), resultando em 18 reações. Uma vez reduzida a acidez da mistura original, esta pode ser submetida, a seguir, a uma reação de transesterificação visando converter os triglicerídeos remanescentes em biodiesel. Segundo a literatura a aplicação desta etapa é economicamente viável em misturas com teores inferiores a 1,5 % de ácidos graxos. De todas as condições reacionais estudadas, oito apresentaram acidez abaixo deste valor, possibilitando a definição de condições otimizadas para um processo industrial *two-step*.

Lima (2008) estudou a etanolise do óleo residual coletado em restaurante comercial utilizando os catalisadores hidróxido de sódio e de potássio. Com teor de acidez superior a 3,8 %, a transesterificação do óleo residual apresentou problemas comuns a esse tipo de matéria-prima, como formação de sabão e dificuldade de separação de fases. Assim, os planejamentos experimentais foram realizados em condições específicas de modo a resolver estes problemas. O óleo residual foi caracterizado pelo teor de acidez, umidade, composição de ácidos graxos, índice de iodo, viscosidade cinemática e massa específica. Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial fracionário para determinação das variáveis (temperatura, razão molar etanol:óleo, tipo e quantidade de catalisador e tempo de reação) de maior influência na conversão. O hidróxido de sódio formou uma mistura pastosa e homogênea após a destilação do etanol e, por isso, foi escolhido o catalisador hidróxido de potássio para os próximos planejamentos. A temperatura de reação de 30 °C também se mostrou a mais adequada. Além disso, os modelos estatísticos apresentaram curvatura, sendo necessária a adição de pontos axiais nos próximos planejamentos. Posteriormente, foram realizados planejamentos do tipo composto central com as variáveis mais significativas obtidas em planejamentos anteriores, visando não somente a obtenção da maior conversão, mas também bons índices de rendimento de ésteres. Os resultados mostraram que uma quantidade de KOH de 1,3 %, temperatura de 30 °C, razão molar etanol:óleo residual de 8:1,

tempo de 50 minutos foram adequados para uma maior conversão e rendimento de ésteres obtidos. As curvas de contorno e superfícies de resposta mostraram as melhores condições de reação de cada planejamento de experimentos. Por fim, as melhores condições de operação foram tomadas para a obtenção dos dados cinéticos (energia de ativação e constantes da taxa).

Morandim et al. (2008) fez um estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente de óleo de fritura e óleo de soja utilizando-se metanol via catálise básica. Para isso, primeiramente foi determinado o melhor catalisador, o etóxido de sódio em ambos os casos numa concentração de 0,8 % no caso do óleo de fritura e de 1% no caso do óleo de soja. Escolhido o catalisador, foram determinadas a melhor relação molar óleo: álcool (1:7 para o óleo de fritura e 1:8 para o de soja), a melhor temperatura (50 °C para o óleo de fritura e 60 °C para o óleo de soja) e o tempo de reação ideal (25 min para o óleo de fritura e 45 min para o óleo de soja), o que possibilitou um rendimento de 80 % no primeiro caso e de 94 % no segundo caso. Cabe salientar que o biodiesel obtido foi caracterizado através de análises físico-químicas (densidade, viscosidade, corrosão ao cobre, índice de acidez, glicerina total e pressão de vapor), estando todos os valores dentro dos limites ideais e que a porcentagem de conversão foi determinada via Cromatografia Gasosa (CG) e via titulação de óxido redução.

Oliveira, Dominiki e Santa Maria (2008), estudaram a capacidade de conversão do óleo de soja via rotas metílica e etílica para produção de ésteres (metílicos ou etílicos) empregando o hidróxido de potássio como catalisador. Empregando razão molar álcool/óleo de 6:1, foram variadas as condições de síntese: tipo de álcool (metanol ou etanol), quantidade de catalisador (KOH) e temperatura de reação. Os resultados da rota metílica foram comparados aos obtidos pela rota etílica e analisados por FT-IR (Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier).

Albuquerque et al. (2009) avaliaram as propriedades do biodiesel obtido de diferentes fontes de biomassa (mamona, soja, algodão e canola) e suas misturas binárias preparadas nas

concentrações entre 20 e 80 % em volume. Foram utilizadas como parâmetro para comparação as especificações do biodiesel imposta pela norma européia (DIN-14214).

1.3.2 Trabalhos Relacionados à Utilização de Biodiesel em Motores de Combustão Interna

Costa Neto et al. (2000) realizaram testes com biodiesel de óleo de fritura usado em ônibus de transporte urbano tendo sido verificado que, entre 3.000 e 5.000 rpm, a potência efetiva e o torque do motor foram pouco inferiores aos observados com óleo diesel. Não obstante, entre 1.500 e 3.000 rpm, os índices obtidos para ambos foram praticamente idênticos. A maior diferença verificou-se com relação à emissão de fumaça, cuja redução média foi 41,5 %, medido em escala Bosch.

Bueno (2003) realizou uma abordagem alternativa para o levantamento da taxa aparente de liberação de energia em motores diesel, promovendo a separação entre a injeção e a queima do combustível, considerando-se a presença de combustível no fluido de trabalho. Os resultados obtidos para a massa total de combustível queimada, sob tal abordagem, mostraram-se consideravelmente realistas. Exemplos da aplicação desta abordagem durante o estudo da combustão de misturas entre óleo diesel e biodiesel em motores de ignição por compressão também foram reportados e discutidos neste trabalho.

Barbosa et al. (2006) avaliou a eficiência térmica de um motor à compressão funcionando em momentos distintos com diesel mineral e misturas deste com biodiesel nas proporções B2, B5, B20 e B100. Para realização dos ensaios, foi utilizado um motor ciclo diesel de um trator Valmet 85 id, modelo MWM-D225-4TVA, de 4 tempos, injeção direta,

refrigerado à água com 4 cilindros em linha, cilindrada total de 3.778 cm³, taxa de compressão 18:1, com potência nominal segundo o fabricante de 78 CV (58,2 kW) a 2.300 rpm, seguindo-se a metodologia estabelecida pela norma NBR 5484 da ABNT, que se refere ao ensaio dinamométrico de motores de ciclo Otto e Diesel. Concluiu-se que a potência do motor ao se utilizar biodiesel foi pouco inferior àquela desempenhada pelo diesel mineral, chegando a uma redução média de 1,31 %.

Bueno (2006) analisou as conseqüências da adição de biodiesel (éster etílico de soja) ao óleo diesel e estabeleceu relações de causa e efeito entre o desempenho do motor e os processos de combustão e formação de mistura. Através do estudo, pôde ser observado que a adição de biodiesel nas concentrações estudadas (B5, B10, B15 e B20) favorece a conversão de exergia do combustível em trabalho de expansão no interior do cilindro, proporcionando uma elevação na eficiência de conversão do combustível. Esta elevação de eficiência possui um impacto operacional relevante, proporcionando uma redução no consumo específico de combustível para as misturas estudadas e ganho de desempenho para a adição de biodiesel em concentrações abaixo da correspondente à mistura B10. Em patamares superiores ao B10, o impacto da eficiência de conversão é superado pelos efeitos da redução de influxo de energia com o combustível, obtendo-se desempenho ligeiramente inferior ao verificado com o óleo diesel. Os resultados apresentados demonstraram a atratividade, sob o ponto de vista operacional, da adição de éster etílico de soja ao diesel sob forma de misturas parciais, sobretudo, a mistura B10, que ofereceu as melhores características quanto ao desempenho e ao consumo específico.

Santos, Alves e Nóbrega (2006) realizaram uma análise comparativa do consumo específico de combustível e das emissões reguladas (CO₂, CO, NO_x, SO₂ e O₂) de um motor do ciclo diesel estacionário operando com diesel e biodiesel (B100), com rotação constante. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o desempenho do motor operando com

os dois combustíveis são próximos. O biodiesel testado mostrou uma pequena desvantagem em relação ao consumo específico diante do diesel. Este fato pode ser explicado, devido ao poder calorífico do biodiesel ser inferior ao diesel fóssil. Com relação às emissões, a concentração de dióxido de carbono foi aproximadamente a mesma; a concentração do monóxido de carbono para potência de até 3 kW, a variação foi semelhante para os dois combustíveis, entretanto, para 4 kW, o valor da concentração do gás aumentou de forma inesperada.

Móron Villarreyes et al. (2007) apresentou um breve resumo sobre a importância das propriedades físicas e sua relação com combustão interna, propondo um método para determinar a proporção volumétrica de biodiesel a qual terá uma combustão eficiente em motores de compressão. As principais propriedades de injeção e atomização relacionadas à qualidade de ignição do biodiesel foram mensuradas, tais como: densidade, viscosidade e tensão superficial para diesel mineral (B0), biodiesel (B100) e outras onze misturas. Através do método proposto, foi verificado que misturas de diesel ao biodiesel etílico de óleo de soja de B2 a B30 apresentam uma combustão interna satisfatória.

Pereira et al. (2007) realizaram experimentos para geração de eletricidade usando misturas de diesel e biodiesel de óleo de soja produzido por processo de transesterificação usando metanol e KOH como catalisador. As propriedades (densidade, ponto de fulgor, viscosidade, ponto de fluidez, índice de cetano, corrosão, resíduo de carbono e conteúdo de cinza) dos combustíveis foram determinadas. (CO , CO_2 ; C_xH_y ; O_2 , NO , NO_x e SO_2) também foram medidas. A emissão dos gases de exaustão. Os resultados mostraram que para todas as misturas testadas a geração de eletricidade foi assegurada sem problema. Também foi observado que as emissões de CO , C_xH_y e SO_2 diminuíram no caso das misturas diesel-óleo de soja. As temperaturas dos gases de exaustão e as emissões de NO e NO_x são similares ou menor que a do diesel.

Lopes et al. (2008) avaliou o consumo de combustível de um trator Valtra BM100 4x2 TODA funcionando com 2 tipos de biodiesel etílico de óleo de soja residual (filtrado e destilado) em sete proporções de mistura: B0, B5, B15, B25, B50, B75 e B100. Os resultados evidenciaram que a adição de até 25% de biodiesel ao diesel de petróleo não alterou o consumo volumétrico de combustível (ponderal e específico), e não houve diferença entre a utilização do biodiesel filtrado para o destilado.

Peres et al. (2008) analisaram o reaproveitamento do sebo bovino para produção de biodiesel através das rotas metílicas e etílicas. As amostras de biodiesel foram submetidas às análises de massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, teor de água, poder calorífico e cromatografia gasosa. Os resultados ficaram dentro dos limites estabelecidos pela ANP. O biodiesel etílico se apresentou com maior potencial para geração de trabalho em motores, além de ser mais seguro, por ter ponto de fulgor mais elevado. Por outro lado, o biodiesel metílico demonstrou ser mais resistente à oxidação, além de atingir maior rendimento na sua produção.

2. ASPECTOS GERAIS DO BIODIESEL

2.1 HISTÓRICO DO BIODIESEL

O emprego de óleos vegetais como combustível é conhecido desde os primórdios do motor a diesel. Em 1900, em uma exposição em Paris, Rudolf Diesel mostrou ao público um motor (que leva o seu nome até hoje) funcionando com óleo de amendoim (vide Figura 2.1). O uso do óleo de amendoim foi um pedido do governo francês que, naquela época, possuía várias colônias tropicais que produziam esse óleo.



(Fonte: www.consciencia.net)

Figura 2.1: Motor movido a óleo de amendoim.

Além de afirmar que esse tipo de motor traria independência na importação de combustível líquido nas regiões tropicais, Rudolf Diesel acreditava que, em poucos anos, os óleos vegetais teriam a mesma importância dos óleos minerais (KNOTHE et al., 2006). Diesel teria conduzido outros experimentos em São Petersburgo, com locomotivas movidas a óleo de mamona e a óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos (SEBRAE, 2007).

Na primeira metade do século XX vários países europeus, principalmente Alemanha e Grã-Bretanha, se empenharam para que suas colônias obtivessem maior independência energética ao utilizarem óleos vegetais como combustível. Posteriormente, durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram usados como combustíveis emergenciais, atingindo, assim, posições estratégicas. Por exemplo, o Brasil proibiu a exportação de óleo de algodão de modo a tentar suprir a demanda interna de óleo diesel, que era importada. Outros países como a Estados Unidos, China, Argentina e Índia também exploraram o potencial dos óleos vegetais como combustíveis nesse período (KNOTHE et al., 2006).

Após a Segunda Guerra, os combustíveis derivados do petróleo tornaram-se baratos e abundantes no mercado, constituindo-se, assim, na principal fonte de energia da sociedade contemporânea. Nesse contexto, o diesel de petróleo tornou-se o principal combustível utilizado em motores diesel.

As crises do petróleo de 1973 (ocasionada pela Guerra de Yom Kippur e diminuição da produção de petróleo por parte dos países do Oriente Médio) e de 1979 (com a Revolução Islâmica e paralisação da produção de petróleo no Irã) mostraram ao mundo que a oferta de petróleo não é garantida e depende do contexto político nos países produtores membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). A atual crise do petróleo, ao contrário das anteriores, é fruto da crescente demanda de petróleo por países como a China e Índia e a escassez de estoques. Dentro desse contexto, potências mundiais como os EUA

tentam manter seus suprimentos de petróleo. Assim, nos últimos anos, a busca por novas e renováveis fontes de energia tem crescido enormemente.

No Brasil, em resposta à crise do petróleo de 1973, o Governo Federal criou o “Programa Nacional do Álcool” (PROALCOOL), a primeira medida ampla em âmbito nacional de apoio aos combustíveis renováveis. O objetivo do PROALCOOL era a produção de etanol da cana-de-açúcar para mistura na gasolina ou uso exclusivo (E100) em motores de veículos leves. No início, a adição de etanol na gasolina era de 5 %, todavia, atualmente, varia entre 20 e 25 %. Com essa medida, o Brasil deixou de importar grandes quantidades de gasolina e favoreceu a economia doméstica com a produção de um combustível renovável, limpo e nacional. O PROALCOOL tornou-se o mais importante programa de biomassa do mundo e o Brasil referência mundial no uso de etanol como biocombustível (MOREIRA; GOLDEMBERG, 1999).

Devido às crises do petróleo da década de 70, o governo brasileiro também viu a necessidade de criar um programa para a substituição do diesel. Através do PRO-ÓLEO era esperada uma substituição de até 30% do diesel de petróleo em um plano mais ambicioso que o próprio PROALCOOL. A transesterificação era umas das propostas tecnológicas para a produção do biodiesel para a substituição do diesel, entretanto, com a queda do barril de petróleo que acompanhou os meados da década de 80, o PRO-ÓLEO foi abandonado (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

A produção de biodiesel no país foi retomada nos últimos anos. A Lei Nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), cujos objetivos são garantir suporte para que a produção de biodiesel e desenvolvimento de regiões carentes (Vide Anexo A). Além disso, a Lei Nº 11.097 definiu o teor de biodiesel que deve ser adicionado ao diesel de petróleo e a Lei Nº 11116 (18/05/2005) definiu as regras tributárias.

Dentre outros incentivos para o desenvolvimento socioeconômico de regiões menos favorecidas do país está, por exemplo, a isenção total de impostos quando os óleos de mamona e palma produzidos no norte e nordeste do Brasil pela agricultura familiar fossem utilizados. Ainda, a ANP garante isenções de impostos e melhores condições de financiamento público para empresas que adquirirem matéria-prima para a produção de biodiesel da agricultura familiar.

A maior barreira para a comercialização do biodiesel é o elevado preço de manufatura associado ao preço dos óleos vegetais. Os óleos e gorduras residuais são uma boa alternativa para a produção de biodiesel visto que apresentam menor custo que os óleos vegetais tradicionalmente utilizados.

Atualmente, várias cooperativas estão sendo constituídas em vários municípios brasileiros no sentido de se realizar a coleta de óleo residual para a produção de biodiesel.

2.2 USO DO BIODIESEL

As aplicações do diesel fóssil têm grande destaque nas áreas de transporte e de geração de energias térmica e elétrica. Quando submetido ao funcionamento de motores térmicos, o biodiesel apresenta um comportamento satisfatório e é visto como um excelente substituto do diesel convencional. Além disso, o fato de o biodiesel ser miscível ao diesel fóssil levou muitos países a testar misturas binárias de biodiesel/petrodiesel, formando o “ecodiesel” (PARENTE, 2003), que resultou na redução não apenas do consumo de combustível fóssil como também dos impactos ambientais por ele causados.

Entretanto, é importante lembrar que tais misturas não se caracterizam como sendo estritamente biodiesel, recebendo uma denominação de acordo com seu respectivo percentual de biodiesel. Assim, para uma mistura de 2 % de biodiesel em diesel de petróleo, a denominação é B2; para a mistura de 25 %, B25, e assim por diante (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2007).

Os motores alimentados com o combustível híbrido têm, aproximadamente, o mesmo desempenho de quando são movidos a diesel de petróleo puro. Quando a adição do biodiesel é da ordem de 2 a 5 % (B2 e B5), observa-se uma melhoria no funcionamento das máquinas devido ao aumento da lubricidade. Porém, quando essa fração de biodiesel aumenta (B50, por exemplo) é notada uma pequena queda na potência. Isso ocorre porque alguns elementos químicos que contribuem com o poder calorífico do diesel fóssil não estão presentes no biodiesel e para compensar a perda de energia, é notada a necessidade de um ligeiro aumento de consumo (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2007).

Países como a Alemanha, França e Itália já possuem programas bem desenvolvidos para a produção e uso do biodiesel. O Brasil, que já apresenta experiência no ramo de biocombustíveis através do PROALCOOL, tem novamente a colaboração da empresa Petrobras no através do PNPB que visa contribuir para o sucesso do Programa Federal de Biodiesel aprovado em 2004 que autoriza, desde 2005, a comercialização de biodiesel misturado ao diesel fóssil. Em janeiro de 2008, a mistura de 2 % de biodiesel ao diesel convencional tornou-se obrigatória. Em julho de 2009, este percentual passou para 3 %, sendo que o aumento deste percentual para 5 %, que era previsto para 2013, foi antecipado pelo governo federal e já se encontra no mercado nacional.

2.3 CARACTERÍSTICAS DE UM COMBUSTÍVEL DIESEL

O biodiesel contribui, não apenas com a redução das emissões de alguns gases tóxicos ao meio ambiente como também melhora a lubrificação e a potência dos motores dos veículos por apresentar elevado índice de cetano, além de apresentar alto ponto de fulgor, o que oferece manuseio e armazenamento mais seguros. A produção deste combustível em escala industrial representa economia de petróleo, além de apressar o fim das importações de diesel.

Entretanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, como: alto custo de produção que, conseqüentemente, é agregado ao produto final; o aumento da emissão dos óxidos nítricos (NO_x); a tendência à oxidação quando exposto ao ar e; quanto às suas propriedades de fluxo (viscosidade, por exemplo) quando utilizado em locais de clima frios (KNOTHE et al., 2006).

Segundo Parente (2003), a viabilidade técnica de um combustível para motores diesel dependem dos seguintes fatores:

- Combustibilidade;
- Impactos ambientais das emissões;
- Compatibilidade ao uso;
- Compatibilidade ao manuseio.

A combustibilidade de uma substância, proposta como um combustível, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel a combustibilidade relaciona-se as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade

de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão.

Os impactos ambientais das emissões constituem uma característica básica importante, pois a fauna e a flora precisam ser preservadas. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactos das emissões.

A compatibilidade ao uso diz respeito a longevidade, não somente do motor como do seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.

A compatibilidade ao manuseio diz respeito ao transporte, ao armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade, sinalizando para a adição de aditivos anticongelantes.

2.3.1 Propriedades Físicas e Químicas do Biodiesel

A lei N° 11.097 datada de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como sendo: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

No Brasil, a especificação dos padrões de qualidade do biodiesel foi realizada segundo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e normas internacionais como a *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, *International Organization for*

Standardization (ISO) e *Comité Européen de Normalisation* (CEN), sendo as mesmas regulamentadas pela ANP em 2008 (Vide Anexo B). Várias propriedades físicas e químicas foram padronizadas, tais como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, teor de glicerina livre e total, teor de acilgliceróis, dentre outras. É de grande importância que o biodiesel brasileiro atenda às especificações mínimas de qualidade, o que não somente preservaria a integridade dos veículos automotores, mas também atenderia aos padrões internacionais do produto.

A seguir serão descritas as principais propriedades físicas e químicas do biodiesel. Através destas propriedades, podem ser observadas suas vantagens e desvantagens em relação ao diesel convencional.

2.3.1.1 Propriedades Físicas

Dentre as propriedades físicas do biodiesel podem ser destacadas as seguintes:

a) Viscosidade e Densidade: As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Afortunadamente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que, deste ponto de vista, não seja necessária qualquer adaptação ou regulação no sistema de injeção dos motores.

b) Lubricidade: A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Diferentemente dos motores movidos a gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

c) Ponto de Névoa e de Fluidez: O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura do ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. Todavia, no Brasil, de norte a sul, as temperaturas não apresentam nenhum problema de congelamento do combustível, sobretudo porque se pretende usar o biodiesel em mistura com o óleo diesel mineral.

d) Ponto de Fulgor: É a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

e) Poder Calorífico: O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O

poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5 %. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral.

f) Índice de Cetano: O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto, da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo Diesel. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, 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.

2.3.1.2 Propriedades Químicas

Dentre as propriedades químicas do biodiesel podem ser destacadas as seguintes:

a) Teor de Enxofre: Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente (os SO_x são responsáveis pela chuva ácida), ao motor e seus componentes. Depreende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, possuindo baixo teor de enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor.

b) Teor de Óxidos Nítricos (NO_x): Em relação ao diesel convencional, o biodiesel apresenta um aumento nas emissões de NO_x. Um dos fatores relacionados à este aumento pode ser atribuída à matéria-prima ou à formulação empregada para produção do biodiesel.

c) Poder de Solvência: O biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento.

d) Biodegradabilidade e Toxicidade: O biodiesel se mostrou altamente biodegradável em uma simulação de derramamento no solo. Um solo contaminado com biodiesel pôde promover a germinação de sementes após a biodegradação do óleo que ocorreu de 4 a 6 semanas. Porém, durante o processo de biodegradação, houve um rápido crescimento de microorganismos que de alguma forma prejudicaram o crescimento do vegetal neste solo. Quanto ao fato de ser tóxico, foram feitos estudos em ratos para analisar os malefícios causados ao ingerir o biodiesel e comparado aos efeitos do diesel mineral, o biodiesel também apresenta menos toxicidade, fato este que foi relacionada a uma quantidade inferior observada de óbitos dos animais.

e) Estabilidade Oxidativa: O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar. Esta propriedade pode ser associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhoram a conservação do biodiesel.

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias oleaginosas. Destacam-se como principais fontes o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, a colza e a mamona. É possível fazer misturas dos ésteres de várias origens na obtenção do biodiesel (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

Empregar uma única matéria-prima para produzir biodiesel, num país com a diversidade do Brasil, seria um grande equívoco. Na Europa usa-se, predominantemente, a colza (canola), por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. No caso do Brasil, têm-se dezenas de alternativas, como demonstram experiências realizadas em diversos Estados com mamona, dendê, soja, girassol, pinhão manso, babaçu, amendoim, pequi, etc. (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

Cada cultura desenvolve-se melhor dependendo das condições de solo, clima, altitude e assim por diante (Figura 2.2). A mamona é importante para o Semi-Árido, por se tratar de uma oleaginosa com alto teor de óleo, adaptada às condições vigentes naquela região e para cujo cultivo já se detém conhecimento agrônômico suficiente. Além disso, o agricultor familiar nordestino já conhece a mamona. O dendê será, muito provavelmente, a principal matéria-prima na região Norte, conforme pode ser observado na Tabela 2.1 (COSTA; OLIVEIRA, 2006; PARENTE, 2003).



Figura 2.2: Produção de oleaginosas no Brasil.

Tabela 2.1: Motivações para a produção de biodiesel e fontes de matéria-prima no Brasil.

Regiões	Motivação	Matérias-Primas
Amazônia	Pequenas produções localizadas nas chamadas ilhas energéticas e grandes produções nos dendezais.	Óleos de palmeiras nativas, plantios de dendê em áreas de reflorestamento.
Pré-Amazônia	Exploração de babaçuais, através do aproveitamento integral do coco para fins químicos e energéticos; e geração de renda através de lavouras associadas aos babaçuais, exemplo: amendoim, girassol.	Óleos de babaçu, de amendoim e outros, provenientes de culturas associadas.
Semi-Árido Nordestino	Geração de ocupação e renda e erradicação da miséria.	Lavouras familiares de plantas oleaginosas, principalmente ricinicultura (mamona).
Centro-Sul e Centro-Oeste	Melhoria nas emissões veiculares nos grandes centros urbanos e regulação nos preços de óleo de soja.	Soja e outras culturas possíveis.
Todas as Regiões	Melhor o aproveitamento de materiais.	Óleos residuais de frituras e de resíduos industriais, matérias graxas extraídas de esgotos industriais e municipais.

As matérias primas para a produção de biodiesel podem ser divididas a partir de suas categorias (COSTA; OLIVEIRA, 2006), como é mostrado na Figura 2.3.

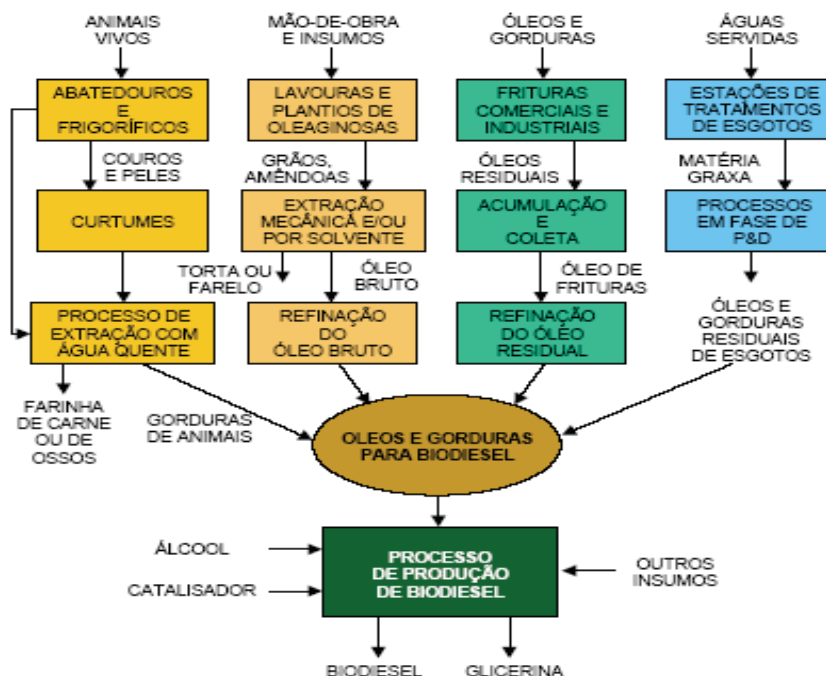


Figura 2.3: Cadeias produtivas do biodiesel.

2.4.1 Óleos Vegetais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de

tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE, 2003).

Os chamados óleos essenciais constituem outra família de óleos vegetais, não podendo ser utilizados como-matérias primas para a produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis, e outras substâncias aromáticas. No entanto, vale a pena ressaltar que uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, *in natura*, em motores diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral e/ou com o biodiesel. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros óleos que se encontram originariamente impregnando os materiais ligno-celulósicos como as madeiras, as folhas e as cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar suas fibras (PARENTE, 2003).

2.4.2 Gorduras de Animais

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol (PARENTE, 2003). Os ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras são:

- Óleo de Soja: Ácido Oléico;
- Óleo de Babaçu: Ácido Laurídico;
- Sebo Bovino: Ácido Esteárico.

Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel (PARENTE, 2003).

Constituem-se exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal (PARENTE, 2003).

2.4.3 Óleos e Gorduras Residuais

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Segundo Parente (2003), as possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- As lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos;
- Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, que torna possível a extração de óleos e gorduras;
- Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção

de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003).

O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar durante longos períodos de tempo (CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004). Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo como (COSTA NETO et al., 2000; CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004):

- Aumento da viscosidade;
- Aumento do calor específico;
- Diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto);
- Mudança na tensão superficial;
- Mudança no aspecto (cor);
- Aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres;
- Odor desagradável (ranço);
- Aumento da tendência do óleo em formar espuma.

Todos os dias esse resíduo é descartado de forma errônea em pias e vasos sanitários, devido à não parar no sistema de esgoto. Isso se deve em grande parte a falta de informação da população e/ou a carência da disseminação de idéias ambientalistas. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o encarecimento do tratamento e ainda poluindo e desoxigenando a água.

Dobarganes e Pérez-Camino (1991), relatam que o consumo de alimentos fritos e pré-fritos tende sempre a aumentar. Influenciado por razões sociais, econômicas e técnicas, pois cada vez mais as pessoas dispõem de menos tempo para preparação de seus alimentos e, assim, o processo de fritura fornece uma alternativa de sua preparação rápida ao mesmo

tempo conferindo aos alimentos fritos características organolépticas agradáveis. Aumentando a quantidade de resíduos gerada.

O despejo de águas residuais contendo óleos alimentares usados nas linhas de água tem como consequência a diminuição da concentração de oxigênio presente nas águas superficiais, devendo-se tal situação principalmente ao fato deste tipo de águas residuais conterem substâncias consumidoras de oxigênio (matéria orgânica biodegradável), que ao serem descarregadas nos cursos de água, além de contribuírem para um aumento considerável da carga orgânica, conduzem em curto prazo a uma degradação da qualidade do meio receptor. Além disso, a presença de óleos e gorduras nos efluentes de águas residuais provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e maus cheiros, provocando igualmente impactos negativos ao nível da fauna e flora envolventes.

Outra prática incorreta de deposição deste tipo de resíduos está associada à descarga dos mesmos para as redes públicas de esgoto e coletores municipais, as quais podem provocar grandes problemas de entupimento e obstrução dos mesmos. Outra consequência da descarga para as redes públicas de esgoto e coletores municipais resulta no seu encaminhamento para as Estações de Tratamento (quando existe esta solução, caso ainda não evidente para a totalidade do território nacional), contribuindo significativamente para o aumento dos níveis de CBO (Carência Bioquímica de Oxigênio), de CQO (Carência Química de Oxigênio) e de SST (Sólidos Suspensos Totais) nas águas residuais a tratar, dificultando o desempenho e funcionamento eficiente das Estações de Tratamento, pelo fato do aumento da concentração destes parâmetros conduzirem a um considerável consumo de energia no desempenho das mesmas, além de implicarem manutenções e limpezas mais frequentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras associadas a gastos consideráveis de tempo neste tipo de operações.

Também são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias-primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte (PARENTE, 2003).

2.5. FORMAS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Dentre os diversos fatores predominantes para obtenção de um biodiesel de qualidade, podem ser citados quatro fundamentais:

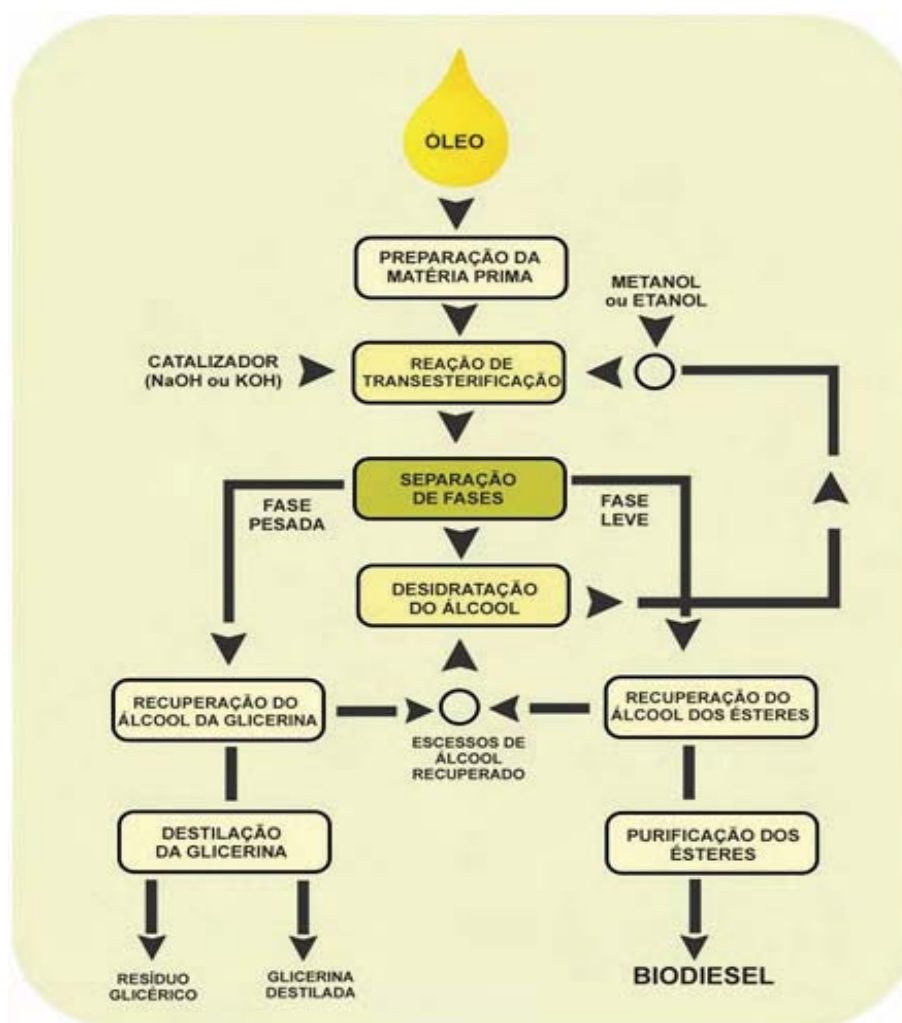
- Escolha da matéria-prima;
- Seleção dos catalisadores;
- Escolha da rota alquílica;
- Forma de conduzir o processo.

Os óleos vegetais e as gorduras animais são basicamente compostos por triacilgliceróis (ou triglicerídeos), que são cadeias de ácidos graxos ligadas ao glicerol (ou glicerina). Na literatura, são conhecidos, pelo menos, 3 processos de produção (COSTA; OLIVEIRA, 2006; KNOTHE et al., 2006):

- **Craqueamento:** consiste na quebra da molécula do glicerol formando ésteres, que é realizada sob altas temperaturas (acima de 350 C);
- **Esterificação:** é a reação de um ácido com um álcool para obtenção de um éster; o biodiesel será formado a partir da reação do álcool com os ácidos graxos livres;

- **Transesterificação:** consiste em um processo para redução da viscosidade dos triacilgliceróis, onde suas cadeias de ácidos graxos são separadas do glicerol quando misturados com um álcool.

A forma mais comum de produzir biodiesel é através da transesterificação de triacilgliceróis na presença de álcool e catalisador, conforme mostra a Figura 2.4.



(Fonte: <http://www.proteinasdesoja.com.br/Proc%20Biod.jpg>)

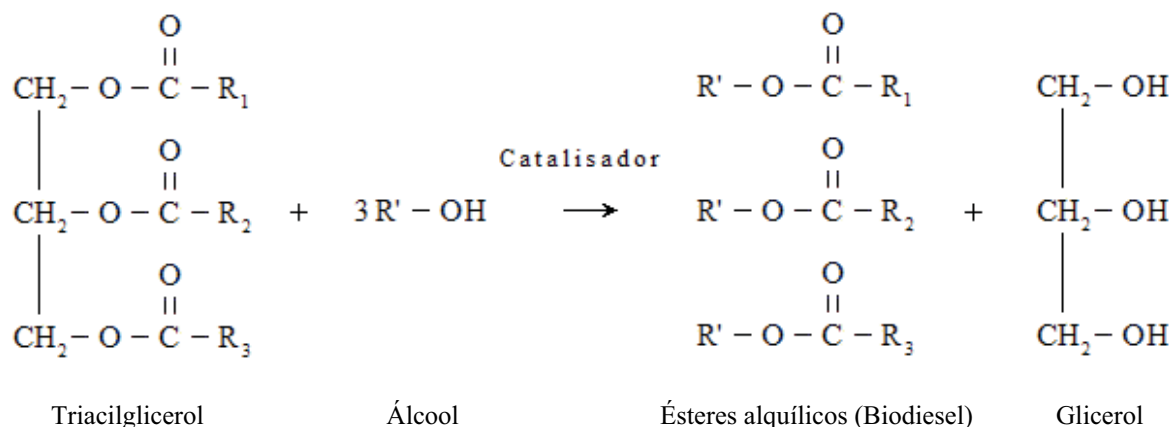
Figura 2.4: Esquema de produção de biodiesel pelo processo de transesterificação.

A catálise básica é mais aplicada, entretanto a presença de impurezas como água e ácidos graxos livres em óleos residuais resulta na formação de sabão e consumo de

catalisador. Embora a transesterificação ácida não apresente esses problemas, ela requer longos tempos de reação, além de elevadas temperaturas e razão molar álcool:óleo. O pré-tratamento ácido e posterior transesterificação base-catalisada encontra o problema da remoção de água do óleo neutralizado e reciclagem do álcool utilizado na etapa de pré-tratamento o que encarece o processo. Assim, a transesterificação básica de material oleoso residual sem pré-tratamento, apesar das limitações, é a forma mais simples e barata de produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Os modos de produção do biodiesel podem ser caracterizados como sendo: “Por Batelada” ou “Contínuo”, sendo o primeiro o de maior relevância neste trabalho.

A Reação 2.1 representa o processo de transesterificação, onde 100 % dos triacilgliceróis estão reagindo com álcool. Em geral, o teor de triacilglicerol varia devido à presença de constituintes não desejáveis na matéria-prima, como por exemplo, os ácidos graxos livres. Além disso, a qualidade do produto obtido na transesterificação depende do processo adequado de tratamento para cada tipo de óleo ou gordura a serem utilizados. Em princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção dos ésteres alquílicos de óleos vegetais, isto é, biodiesel, a reação reversa não ocorra, ou seja, consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases (KNOTHE et al., 2006). Os radicais da Reação 2.1 que estão representados por R_1 , R_2 e R_3 , que podem ser diferentes entre si, são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol, sendo mais comumente encontrados os ácidos listados na Tabela 2.2. Na molécula do biodiesel, o radical R' representa a cadeia de hidrocarboneto do álcool utilizado como reagente.



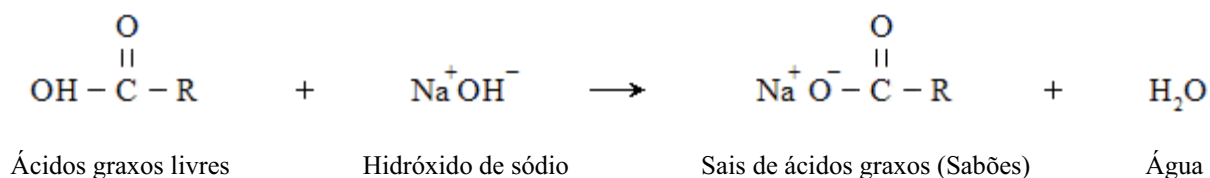
Reação 2.1: Reação de transesterificação.

Tabela 2.2: Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais e gorduras animais.

Ácido	Fórmula Química
Palmítico	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$
Estearico	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_3$
Oléico	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$
Linoléico	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$
Linolênico	$\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

O processo de transesterificação pode ser ainda acompanhado, ou não, de catalisadores (alcalinos ou ácidos). A presença dos catalisadores melhora a solubilidade do álcool na matéria-prima e sua aplicação depende da matéria-prima a ser utilizada. Por exemplo, os óleos vegetais são as matérias-primas de menores teores de ácidos graxos livres e, neste caso, tanto a transesterificação por meio de catálise básica ou ácida podem ser utilizadas. Porém, os hidróxidos são os catalisadores mais recomendados para conversão de matérias-primas com baixo índice de acidez por contribuírem com menores períodos de conversão da matéria-prima em ésteres. Já as gorduras animais contêm um teor considerável índice de acidez, ou

alto teor de ácidos graxos livres (AGL) na composição da matéria-prima, que poderiam reagir com os catalisadores alcalinos, formando sabões, como mostra a Reação 2.2, prejudicando, portanto, a obtenção dos ésteres.



Reação 2.2: Reação de saponificação.

A saponificação apresenta-se como um problema no processo de obtenção do biodiesel. O excesso de ácidos graxos livres reage com boa parte do catalisador empregado no processo, o que implica em aumento do consumo dos hidróxidos e, conseqüentemente, na formação de sabões que, por sua vez, implica em uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, dificultando a separação de ambos através da decantação. Em alguns casos, é necessário um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor destes ácidos graxos e a partir daí, prosseguir a produção através da transesterificação alcalina.

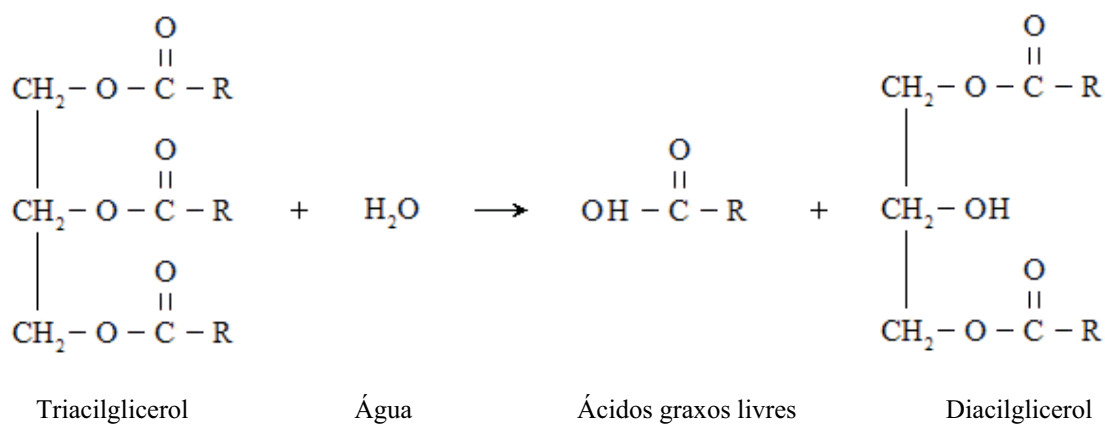
Segundo Gerpen et al. (2004), geralmente, a presença dos ácidos graxos livres que reflete diretamente no índice de acidez da matéria-prima pode ser ignorada na transesterificação alcalina quando o teor de AGL apresenta-se menor que 1 % em uma amostra de matéria-prima. Quando a matéria-prima apresenta um teor de AGL entre 1 e 6 %, e está isenta de água, os catalisadores alcalinos são recomendados para acelerar a transesterificação, apesar da pequena quantidade de sabão que é formada no processo. Porém, é recomendada uma adição complementar dos hidróxidos catalisadores para suprir o que foi consumido na reação de saponificação. Caso a presença de água no óleo seja constatada, a transesterificação alcalina somente será recomendada quando os teores de ácidos graxos

forem inferiores a 3 %. Os catalisadores mais comumente empregados na produção do biodiesel são hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH). A quantidade de hidróxido tipicamente empregada compreende a uma faixa de 0,3 % a, aproximadamente, 1,5 % em relação à massa da matéria-prima. A existência de água é prejudicial quando contida na matéria-prima, durante a produção e armazenamento do biodiesel. O éster reage com a água através de um processo conhecido por hidrólise (reação inversa à da esterificação), formando ácidos graxos livres e álcoois, como mostra a Reação 2.3.



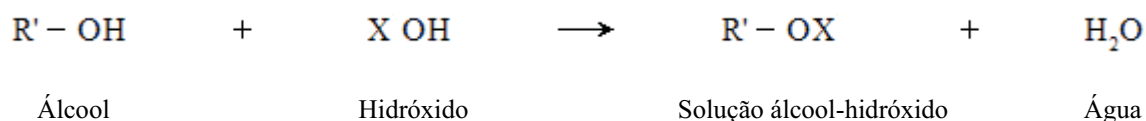
Reação 2.3: Hidrólise de ésteres.

A mesma situação ocorre com a matéria-prima, já que os triacilgliceróis também são ésteres. A presença de água contribui para o aumento do teor de ácidos graxos livres, prejudicando o processo de transesterificação, segundo mostra a Reação 2.4.



Reação 2.4: Hidrólise de triacilglicerol.

A água, que prejudica a qualidade do biodiesel, pode surgir tanto da umidade do ar quando o combustível não é armazenado adequadamente, como durante a fase de produção de matéria-prima em biodiesel, pois na fase de elaboração do alcoóxido (mistura entre o hidróxido e o álcool de reação), que está representada pela Reação 2.5, ela é formada como subproduto. Caso não seja dada a devida atenção, a água pode permanecer no combustível durante o armazenamento. Visto que a dissolução do hidróxido catalítico em álcool não evita o aparecimento de água, principalmente quando o álcool é hidratado, a utilização de soluções de alcoóxidos (soluções prontas e previamente desidratadas) tem sido recomendada para acelerar o processo de transesterificação.



Reação 2.5: Solução de álcool-hidróxido.

Apesar do aparecimento de água, pequenas unidades de produção atingem excelentes rendimentos através das soluções alcoólicas dos hidróxidos de metais alcalinos (KNOTHE et al., 2006). Objetivando minimizar os custos de produção do biodiesel a partir do etanol anidro Ferrari (2005) testou retornar este álcool ao processo. Com este procedimento observou-se a conversão incompleta do óleo de soja em biodiesel, o que acarretou em uma diminuição no rendimento. Foi concluído que o etanol recuperado não possui caráter anidro, sendo necessário desidratá-lo para que seja possível seu reaproveitamento.

Os alcóxidos, que contêm no máximo um teor de 0,1 a 0,3 % de água, são mais dispendiosos, mas oferecem em termos de maior segurança e conveniência no seu manuseio,

além da obtenção de uma fração glicerínica mais pura, sendo recomendados para produções de biodiesel em larga escala.

As matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres dependem de um pré-tratamento para que se possa fazer o processo de transesterificação. Alguns métodos conhecidos para obtenção do biodiesel a partir destas matérias-primas são citados a seguir (GERPEN et al., 2004):

- **Métodos Enzimáticos:** É um método que requer o uso de certos tipos de enzimas que possuem um alto custo. A vantagem é que estas enzimas são menos afetadas por água. Até o presente momento, não há registros de que este método esteja sendo aplicado para produção em larga escala.
- **Glicerólise:** Esta técnica envolve a adição de glicerol à matéria-prima, submetendo esta mistura a uma temperatura em torno de 200 °C, podendo ou não ser utilizado um catalisador (geralmente o cloreto de zinco). O glicerol reage com os ácidos graxos livres formando mono e diacilgliceróis. O teor de ácidos graxos livres da matéria-prima é reduzido, possibilitando que o processo convencional de transesterificação alcalina seja aplicado. As deficiências do processo de glicerólise é que além de ser relativamente lento, a temperatura do processo é bastante alta. Porém, o processo não utiliza álcool no pré-tratamento do óleo e a água que se forma no processo é evaporada e pode ser ventilada para fora da mistura. A Figura 2.5 ilustra a redução do teor de ácidos graxos livres em função do tempo, no processo de glicerólise, considerando 100 g de gordura animal, 13 g de glicerina; 0,1 g de ZnCl, temperatura de 200 °C; vácuo de 11 psi (GERPEN et al., 2004).
- **Catálise Ácida:** Esta técnica utiliza um ácido forte (ácido com alto grau de ionização – número de moléculas ionizadas por número de moléculas inicialmente dissolvidas), tal como o ácido sulfúrico, para catalisar a esterificação dos ácidos graxos livres e a

transesterificação do triacilglicerol. Esta reação não produz sabão devido à ausência de metais alcalinos. A reação de esterificação dos ácidos graxos livres para obtenção dos ésteres de álcool é relativamente rápida, podendo ser concluída em até 1 hora a 60 °C. Entretanto, a transesterificação dos triacilgliceróis é bem lenta, podendo levar dias para se completar. Aquecendo para 130 °C, é possível acelerar a esterificação, mas os períodos ficarão em torno de 30 a 45 minutos. Outro problema da catálise ácida é que a água produzida da reação dos ácidos graxos livres com o álcool permanece na mistura e pode interromper o processo antes dele se completar.

- **Catálise Ácida seguida por Catálise Alcalina:** Esta técnica resolve os problemas que existem nas diferentes taxas do tempo de reação da “Catálise Ácida” para os ácidos graxos livres e para os triacilgliceróis. Devido ao fato de que os ácidos graxos livres reagem rapidamente com álcool na presença de ácidos fortes, esta etapa de esterificação é usada como pré-tratamento da matéria-prima, devendo ser repetida tantas vezes quantas forem necessárias. Quando o teor de ácidos graxos livres estiver reduzido abaixo de 1 %, os catalisadores alcalinos, como os hidróxidos de sódio ou de potássio, são adicionados para converter os triacilgliceróis para ésteres alquílicos. Os hidróxidos de potássio são bastante utilizados na Europa, pois os efluentes do processo podem apresentar algum valor econômico como fertilizantes, mas seu custo é elevado em relação aos hidróxidos de sódio. A formação de água durante a fase de pré-tratamento ainda é um problema, pois como ela não evapora, sua presença impede o deslocamento dos reagentes para que ocorra a reação completa. Por esta razão, é feita a adição de excesso de álcool no pré-tratamento, mas será requerida mais energia no processo para retirada do álcool remanescente no produto final.

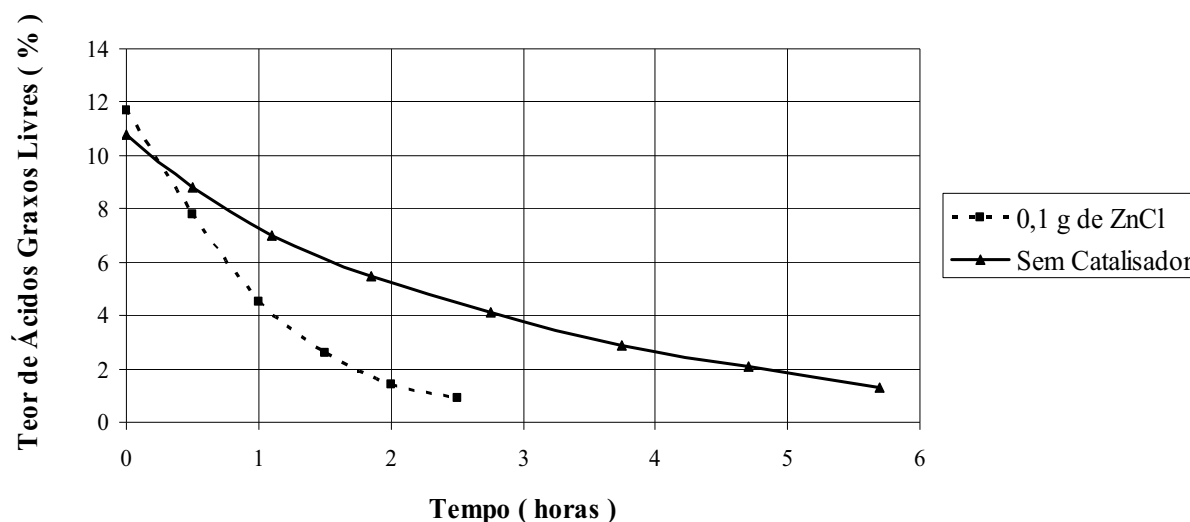


Figura 2.5: Redução dos ácidos graxos por glicerólise.

O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção do biodiesel. A razão para sua utilização é que na maioria dos países cuja produção do biodiesel é bastante desenvolvida, seu custo é bastante baixo. Já no Brasil, o etanol é apresentado como combustível de menor custo, tornando-se um insumo promissor para o país. A tecnologia química para uso do metanol pode ser utilizada para a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos, embora existam alguns relatórios interessantes de que os ésteres etílicos podem ser mais difíceis de serem recuperados após purificação por lavagem aquosa (KNOTHE et al., 2006).

O uso de álcoois de cadeia ainda mais longa (lineares ou ramificadas) para produção de biodiesel oferece a vantagem de seus ésteres alquílicos exibirem pontos de congelamento inferiores aos observados nos ésteres metílicos. Nos ésteres metílicos, esta propriedade é melhorada com o emprego de aditivos comerciais. Por outro lado, o alto custo de álcoois de cadeia longa torna o biodiesel deles derivado praticamente inviável para o uso comercial (KNOTHE et al., 2006).

Relações de álcool/óleo de 4:1 até 20:1 (moles/moles) nos processos de transesterificação tem sido registradas, sendo a relação 6:1 a mais comum. A temperatura de

operação que geralmente é aplicada é de, aproximadamente 65 °C, embora temperaturas de 25 °C a 85 °C também sejam sugeridas (GERPEN et al., 2004).

Segundo Ferrari (2005), a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida, normalmente, na temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool e a temperatura está correlacionada com o tempo de reação, embora alguns autores afirmem que a temperatura de reação acima de 60 °C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador, antes da completa alcoólise e que a transesterificação pode ser realizada satisfatoriamente à temperatura ambiente.

Ao final da transesterificação, é necessário que sejam feitos processos de purificação do biodiesel, que consistem na remoção dos excessos de glicerol, álcool e demais elementos (água, sedimentos e odores) e também na neutralização dos catalisadores utilizados.

Há uma pequena quantidade de triacilgliceróis que não reagiram ou reagiram parcialmente, e estes acilgliceróis, conhecidos como “gliceróis ligados”, somados ao “glicerol livre”, formam o “glicerol total”, cujo teor presente no biodiesel deve ser pequeno. Como o glicerol forma uma fase imiscível ao éster alquílico, estes podem ser separados por centrifugação ou decantação (KNOTHE et al., 2006).

Embora as maiores quantidades de álcool e de catalisador permaneçam no glicerol, o álcool que foi adicionado em excesso na transesterificação costuma ser removido através de evaporação a vácuo. Após o processo de neutralização dos catalisadores, o biodiesel com álcool remanescente é submetido a um processo de lavagem aquosa e, posteriormente, uma secagem para retirada da água (KNOTHE et al., 2006).

Os sedimentos, que correspondem a materiais em suspensão, como ferrugem, partículas de sujeira ou ainda podem se originados da oxidação do combustível mediante a formação de compostos insolúveis, devem ser evitados a todo custo, pois são causadores de entupimento nos filtros de combustível dos motores (KNOTHE et al., 2006).

As vantagens e desvantagens na comparação dos alcoóis metílicos e etílicos podem ser descritas através das Tabelas 2.3 e 2.4

Tabela 2.3: Vantagens e desvantagens do metanol para produção de biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45 % menor que do etanol anidro. • É mais reativo. • Para uma mesma taxa de conversão, o tempo de reação utilizado o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20 % do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil, pois origina da reação de síntese do CH₄ com CO₂. • O preço do metanol é consideravelmente maior que o preço do etanol. • É bastante tóxico. • Maior risco de incêndios. Chama invisível. • 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: www.facabiodiesel.com.br)

Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produção alcooleira no Brasil já consolidada. • Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico. • Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100 % renovável. • Gera ainda mais economia de divisas. • Não é tão tóxico como o metanol. • Menor risco de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação. • Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. • 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. • Dependendo do preço da matéria prima, o custo biodiesel etílico pode ser até 100 % maiores.

(Fonte: www.facabiodiesel.com.br)

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento de produção do biodiesel aqui descrito trata-se de um procedimento geral que pode ser aplicado tanto a nível laboratorial com na produção em maior escala, e leva em conta a pré-tratamento da matéria-prima, titulação transesterificação, caracterização e testes; como será descrito a seguir.

3.1 PROCEDIMENTOS BÁSICOS

3.1.1 Pré-Tratamento da Matéria-Prima

O pré-tratamento da matéria-prima a ser utilizada na produção do biodiesel envolve os seguintes procedimentos (GERPEN et al., 2004):

- 1) Certificar que todos os insumos: óleo vegetal, álcool e catalisador, estejam limpos e sem umidade e, se for o caso promover as a secagem e/ou filtração.
- 2) Mensurar o teor de ácidos graxos livres (AGL);
- 3) Misturar 2,25 gramas de metanol com 0,05 gramas de ácido sulfúrico para cada grama de AGL e adicionar lentamente no óleo ou gordura que passará pelo processo de esterificação;
- 4) Agitar a mistura por uma hora à temperatura de 60 a 65 °C;

- 5) Deixar a mistura em repouso por 6 a 8 horas e, depois, decantar o metanol, a água e a camada de ácido sulfúrico;
- 6) Separar a fração inferior e medir, novamente, o teor de ácidos graxos livres;
- 7) Retornar ao “Passo 3” se o teor for maior que 2 % ou iniciar o procedimento de transesterificação.

3.1.2 Titulação

A quantidade de catalisador é uma importante variável na fabricação do biodiesel. A quantidade mínima recomendada no processo é de 4 gramas de hidróxido de sódio para cada litro de óleo da matéria-prima. O catalisador adicional se determina mediante a titulação do óleo. O indicador para o titulado é uma solução de 1 % de fenolftaleína em álcool etílico. São 10 gotas por titulação. A fenolftaleína é usada para mostrar uma mudança no pH do óleo. Quando o pH é neutro, a fenolftaleína é incolor. Quando o pH se torna básico (à medida que se adiciona hidróxido de sódio), a cor muda para rosa claro. Com esta solução, pode se determinar quanto catalisador falta para que o óleo passe de ácido para ligeiramente básico. Uma cor rosa claro corresponde a um pH de 8, que é ligeiramente básico.

Para titulação, prepara-se uma solução de hidróxido de sódio a 1/1000 em água destilada. Isso se faz dissolvendo 1 grama de hidróxido de sódio em 1 litro de água destilada. Se não houver como pesar com precisão 1 grama de hidróxido de sódio, pode-se diluir 10 gramas de hidróxido em 1 litro de água destilada, e logo diluir 100 cm³ desta solução em 900 cm³ de água destilada. Em seguida, em um recipiente transparente, mistura-se 1 cm³ de

óleo da matéria-prima que queremos titular, com 9 cm^3 de álcool isopropílico. Agita-se essa mistura até obter uma mistura homogênea com o óleo vegetal dissolvido no álcool.

A esta solução (óleo + álcool isopropílico) adicionam-se 10 gotas da solução de fenolftaleína a 1 % em álcool etílico, agitando até virar uma mistura homogênea. Se o resultado for uma cor rosa claro e se esta cor permanecer por mais de 10 segundos após a agitação, a titulação está terminada. Tal mudança de cor indica que a amostra de óleo/álcool isopropílico não está ácida, e tem um pH ligeiramente acima de 7. Se a solução óleo/álcool isopropílico/fenolftaleína não mudar de cor, continua-se com a titulação. Para isso, adiciona-se à solução de óleo/álcool isopropílico/fenolftaleína mais 1 cm^3 da solução hidróxido de sódio/água destilada. Agitar novamente a mistura. Se obtiver uma cor rosa claro por mais de 10 segundos, a titulação está terminada. Caso contrário, adiciona-se mais 1 cm^3 de hidróxido de sódio/água destilada.

Devem-se adicionar as quantidades de hidróxido de sódio/água destilada até que se observe o tom rosa claro por mais de 10 segundos. Ao final do processo, são somadas estas quantidades, pois estas serão equivalentes à 1 grama de hidróxido de sódio por litro de óleo da matéria-prima que deverá ser adicionada, além da quantidade mínima de catalisador, para obter um processamento correto do óleo que foi titulado.

3.1.3 Transesterificação Alcalina

Para a realização do processo de transesterificação alcalina são necessários os seguintes procedimentos (GERPEN et al., 2004):

- 1) Adicionar uma quantidade, em volume, de metanol igual a 20 % do volume de matéria-prima não transesterificada e uma quantidade de 4 gramas de NaOH para cada litro desta matéria-prima, mais à quantidade adicional de catalisador para correção da acidez remanescente do pré-tratamento (de acordo com a titulação). Misturar a solução de NaOH em álcool com a matéria-prima que se encontra entre 55 e 65 °C;
- 2) Agitar a mistura simultaneamente com o aumento da temperatura até que a mesma atinja 90 °C, desligar o aquecimento e continuar a agitação por mais 15 ou 20 minutos;
- 3) Deixar a mistura em repouso durante 6 a 8 horas para que as fases de biodiesel e glicerina se separem por decantação. O processo pode ser acelerado através da centrifugação dos produtos;
- 4) Após separar completamente as fases, o biodiesel deve ser submetido à uma filtração em resina, a fim de neutralizar os hidróxidos remanescentes;
- 5) Se for o caso, lavar o biodiesel, decantar e separá-lo da água utilizada e, depois realizar uma evaporação a vácuo a fim de evitar que ocorra a hidrólise do biodiesel produzido.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EM LABORATÓRIO

Primeiramente, este trabalho consistiu em simular o funcionamento do reator em laboratório, cujo objetivo principal foi assistir aos fenômenos decorrentes do processo de transesterificação, onde um agitador magnético foi utilizado para simular o funcionamento do reator.

As amostras de matéria-prima foram submetidas aos mesmos tempos de reação que serão posteriormente adotadas no reator. Quando necessário, as matérias-primas foram

preparadas de modo a tornar possível a conversão das mesmas em biodiesel através da transesterificação alcalina.

A Figura 3.1 representa a bancada de laboratório onde foram feitos os testes das amostras de matérias-primas.



Figura 3.1: Bancada de laboratório para realização dos processos de obtenção do biodiesel.

A determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL) presentes nas matérias-primas é de fundamental importância para realizar o processo de transesterificação.

As matérias-primas utilizadas no processo são o óleo de soja degomado e o óleo de fritura usado. Todos os óleos foram filtrados e submetidos à verificação do teor de ácidos graxos livres. Os insumos adotados foram o metanol e o hidróxido de sódio P.A. (pureza analítica). Estendendo o estudo, foi avaliada a possibilidade de substituição do metanol P.A. pelo etanol P.A., visto que a produção do último no país apresenta grande destaque.

Todas as amostras foram decantadas e filtradas, garantindo, também que estavam isentas de água. Os procedimentos adotados para a produção de biodiesel neste trabalho foram

os de Catálise Alcalina (teor de AGL inferior a 2 %) e Catálise Ácida seguida por Catálise Alcalina (teor acima de 2 %), sendo o segundo procedimento aplicado no tratamento da amostra para submetê-la, posteriormente, à transesterificação alcalina.

De acordo com a Tabela 3.1, os teores de ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas são apresentados, a fim de se estabelecer quais óleos deveriam ser tratadas conforme recomenda o manual de operações do reator.

Tabela 3.1: Teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos de estudo.

Matéria-Prima	Densidade (g/ml)	Teor de AGL (%)	Tratamento
Óleo de Soja	0,926	< 1,0	Não
Óleo de Fritura Usado	0,898	2,0 – 3,0	Sim

De acordo com os teores obtidos na Tabela 3.1, foram adotados os procedimentos de pré-tratamento e processo, conforme descrito anteriormente.

3.2.1 Processo de Transesterificação do Óleo de Soja Degomado por Rota Metílica Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador em Laboratório

O teor de ácidos graxos presentes no óleo de soja degomado permite que a matéria-prima seja submetida diretamente ao processo de transesterificação alcalina. Foram aquecidos 500 ml de óleo à uma faixa de temperatura entre 55 e 65 °C, antes de adicionar a ele, uma solução formada por 2 gramas de NaOH P.A. em 100 ml de metanol anidro, mostrada na Figura 3.2.



Figura 3.2: Processo de formação do metóxido de sódio.

Após a mistura, a reação foi conduzida à temperatura de entrada do óleo, com o recipiente fechado para evitar a evaporação prematura do metanol, durante um período aproximado de uma hora. Após 45 minutos, foi possível observar a mudança de cor do conteúdo em agitação, de “amarelo translúcido” para um tom “escuro e transparente”. Na Figura 3.3, são observados o início e o final do comportamento da amostra durante a reação de transesterificação.



(a) Início



(b) Término

Figura 3.3: Processo de transesterificação do óleo de soja degomado usando metóxido de sódio.

Este fenômeno é parecido com o que foi observado por Ferrari (2005) e será descrito posteriormente. Portanto, por analogia, este pode ter sido o indício de que todos os triglicerídeos também tenham sido convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos, finalizando, assim, a reação de transesterificação. A amostra transesterificada foi colocada em um funil de separação, onde permaneceu em decantação por um período de 12 horas. A Figura 3.4 mostra as fases de biodiesel e glicerol formados ao final do período da decantação.



Figura 3.4: Processo de decantação do óleo de soja degomado transesterificado utilizando metóxido de sódio.

O conteúdo do funil de decantação foi drenado até a remoção completa do glicerol e, em seguida, o biodiesel remanescente foi submetido ao processo de filtração através da resina iônica, para neutralização do catalisador básico. Os volumes obtidos de biodiesel e glicerol podem ser observados através da Figura 3.5.

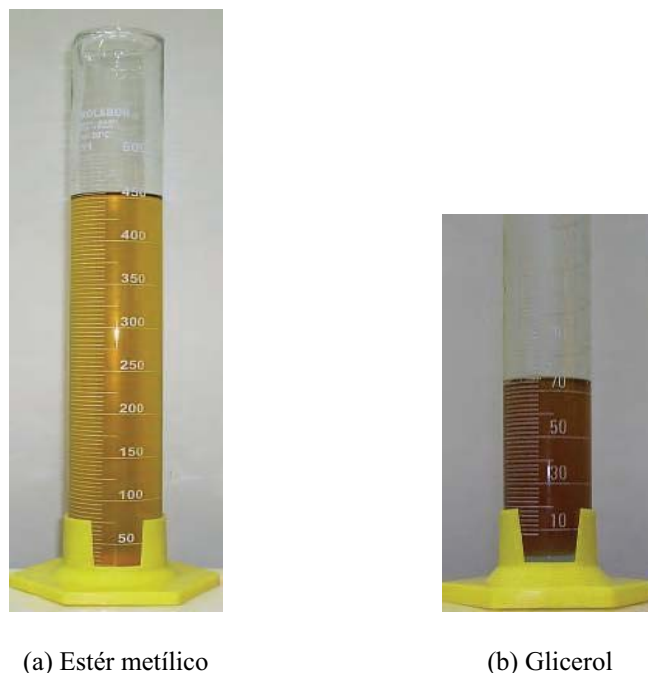


Figura 3.5: Resultado da conversão do óleo de soja degomado em biodiesel por meio da transesterificação com metóxido de sódio.

Para cada 500 ml de óleo de soja reagidos com 100 ml de metanol, foram obtidos 460 ml de biodiesel e 74 ml de glicerol, sendo o excesso de metanol evaporado durante os minutos finais de reação. Isso representa uma taxa de conversão da ordem de 92 %. O pH da amostra de biodiesel após a neutralização ficou em torno de 6,0 (levemente ácido).

3.2.2. Processo de Transesterificação do Óleo de Fritura por Rota Metílica Utilizando Hidróxido de Sódio como Catalisador em Laboratório

Neste caso, o teor de ácidos graxos presentes no óleo de fritura usado requer alguns cuidados para se evitar a formação de sabões na presença do NaOH. Antes que a matéria-prima fosse submetida ao processo de transesterificação alcalina, 500 ml de óleo de fritura à

uma faixa de temperatura entre 55 e 65 °C foi misturado a uma solução formada por 0,3 ml de H_2SO_4 P.A. em 35 ml de metanol anidro. Após a mistura, a esterificação foi conduzida à temperatura de entrada do óleo, com o recipiente fechado, durante um período aproximado de 1 hora. A mistura foi colocada num funil de separação, onde permaneceu decantando por 12 horas a fim de remover a camada formada na superfície, composta de ácido sulfúrico, metanol e de água, formada durante a reação de esterificação, como pode ser observado na Figura 3.6.



(a) Óleo Pré-tratado



(b) Óleo Decantado

Figura 3.6: Óleo de fritura pré-tratado e submetido à decantação.

Após a neutralização do ácido inorgânico, o óleo de fritura é submetido a uma nova análise do teor de acidez orgânica. Como o óleo atingiu um teor abaixo de 2 %, a amostra foi submetida à transesterificação, sendo o óleo pré-tratado colocado sob agitação com uma solução formada por 2 gramas de NaOH P.A. em 100 ml de metanol anidro (Figura 3.2), durante uma hora. Foi possível observar a mudança de cor do conteúdo em agitação, de “amarelo translúcido” para um tom “escuro e transparente”, da mesma forma como ocorreu com o óleo de soja e conforme é ilustrado na Figura 3.7.

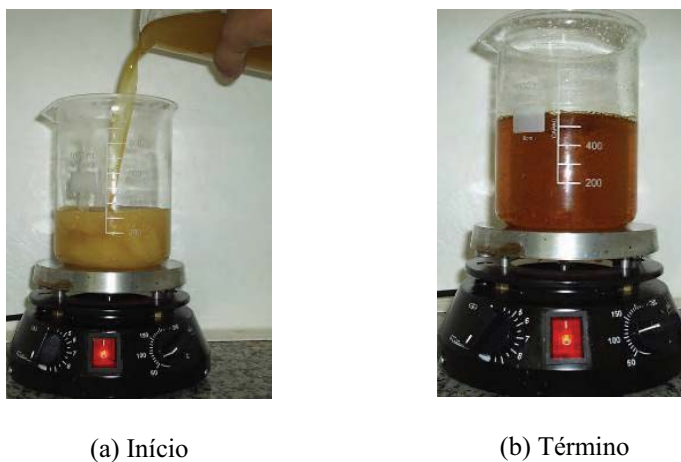


Figura 3.7: Processo de transesterificação do óleo de fritura usado pré-tratado.

A amostra transesterificada foi colocada em um funil de separação, onde permaneceu em decantação por um período de 12 horas para obtenção das fases, conforme é ilustrado na Figura 3.8.



Figura 3.8: Processo de decantação do óleo de fritura pré-tratado e transesterificado utilizando metóxido de sódio.

A separação do biodiesel foi feita após drenar completamente a fase inferior da amostra, que consiste na remoção do glicerol, de parte dos catalisadores (H_2SO_4 e NaOH) e do excesso de metanol. Na Figura 3.9, podem ser observados os volumes de ésteres e de glicerol formados a partir do óleo de fritura usado. O volume de 500 ml de óleo de fritura, reagidos com 100 ml de metanol, resultaram em 495 ml de ésteres metílicos e em 56 ml de glicerol, sendo o excesso de metanol evaporado durante os minutos finais de reação. Isso representa uma taxa de conversão da ordem de 92 %.

Em seguida, os ésteres metílicos são submetidos ao processo de neutralização alcalina por meio da resina iônica. O pH resultante da amostra ficou em torno de 6, ou seja, levemente ácido.



(a) Éster metílico



(b) Glicerol

Figura 3.9: Resultado da conversão do óleo de fritura reciclado em biodiesel por meio da transesterificação com metóxido de sódio.

3.2.3 Processo de Transesterificação por Rota Etílica das Matérias-Primas Utilizando Hidróxido de Sódio com Catalisador em Laboratório

Os procedimentos com ambas as matérias-primas (óleo de soja degomado e óleo de fritura reciclado) foram seguidos da mesma forma que foram conduzidos com o metanol, exceto algumas modificações que são mencionadas no decorrer do texto. Cada matéria-prima foi submetida ao processo de transesterificação alcalina após os tratamentos (quando necessários) e o volume de 500 ml foi aquecido à mesma faixa de temperatura de antes (entre 55 e 65 °C). Em seguida, a matéria-prima foi adicionada a solução de 2 gramas de NaOH P.A. em 150 ml de etanol anidro (semelhante à Figura 3.2).

Após as respectivas misturas, as reações foram conduzidas à temperatura de entrada dos óleos, com os recipientes fechados para evitar a evaporação prematura do etanol, durante um período aproximado de uma hora. Enquanto o óleo era adicionado, foi possível observar a mudança de cor do conteúdo em agitação, de “amarelo translúcido” para um tom “escuro e transparente” e, em seguida, para um tom “transparente” e pouco mais “claro” durante um pequeno período de tempo (de 10 a 15 segundos).

Na Figura 3.10, são observados os comportamentos das amostras durante a reação de transesterificação. Este efeito também foi observado por Ferrari (2005) em seus testes de produção através da rota etílica e, por analogia à essa conclusão, este também pode ter sido o indício de que todos os triglicerídeos tenham sido convertidos em ésteres metílicos de ácidos graxos, finalizando, assim, a reação de transesterificação, mas mesmo assim, continuou-se o processo pelo tempo sugerido de uma hora.



(a) Início

(b) Término

Figura 3.10: Processo de transesterificação das matérias-primas por rota etílica.

A amostra transesterificada foi colocada em um funil de separação, onde permaneceu em decantação por um período de 12 horas.

A Figura 3.11 mostra as fases de biodiesel e glicerol ainda misturadas ao final do período da decantação, observada em ambas as reações.



Figura 3.11: Final do processo de decantação das matérias-primas transesterificadas por rota etílica: fases misturadas.

O passo seguinte consistiu na separação da amostra, após ter sido neutralizada e lavada, para que a glicerina fosse retirada junto com a água e, em seguida, o biodiesel remanescente fosse submetido ao processo de secagem. Não há a necessidade de submeter o biodiesel à passagem pela resina, pois o catalisador era removido com a lavagem. Entretanto, esta lavagem prejudicava muito a amostra e foi necessário verificar alternativas a fim de realizar a separação das fases.

Outros métodos foram pesquisados para tentar solucionar este problema, os quais são descritos a seguir:

Método Alternativo 1

Ferrari (2005) conduziu a reação de transesterificação por rota etílica em um reator de 5 litros, provido de camisa de circulação de água aquecida e agitação mecânica. O sistema permaneceu a 50 °C e então, 3 litros de óleo neutro de soja foram adicionados. Quando o sistema atingiu 45 °C, a solução de 1,5 litros de etanol anidro e 15 gramas do catalisador NaOH foi adicionada (neste momento, foi estabelecido o tempo de referência). O tempo de reação foi de 5 minutos, pois neste tempo, foi constatada a conversão completa de ésteres pelo escurecimento brusco da mistura, seguida de retorno da coloração inicial da mistura. Após o término da reação, 600 gramas de glicerina P.A. foram adicionadas para acelerar a formação da fase inferior. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres etílicos e uma fase inferior contendo a glicerina, formada pela reação e adicionada, ao excesso de etanol, o hidróxido de sódio que não reagiu, junto com os sabões formados durante a reação e alguns traços de ésteres etílicos e glicerídeos parciais. Após a separação das duas fases por decantação, os ésteres obtidos foram purificados através de uma lavagem com uma solução contendo 1,5 litros de água destilada a 90 °C e 0,5 % de HCl concentrado. Com isso, o catalisador remanescente da reação foi neutralizado, fato confirmado com a análise da água de lavagem com indicador fenolftaleína 1 %. A fase aquosa foi separada do éster por

decantação e os traços de umidade foram eliminados pela filtração posterior com sulfato de sódio anidro. A fase inferior separada foi submetida a uma destilação a 80 °C sob vácuo moderado, para recuperação do excesso de etanol, e a glicerina permaneceu, tendo sido obtido um rendimento de 97,5 % nesse procedimento.

A metodologia de Ferrari (2005) foi reproduzida neste trabalho por duas vezes na tentativa de separar os ésteres etílicos da glicerina. Porém, o volume da glicerina que se formou no fundo do recipiente após o processo de transesterificação foi exatamente igual ao volume adicionado de glicerina P.A., levando à conclusão de que a glicerina do processo de transesterificação ainda permanecia agregada ao éster etílico. Não se pode afirmar que a metodologia não funciona, mas, devido ao fato de não terem sido obtidos resultados satisfatórios, pode se concluir que o procedimento pode estar incompleto. Até o momento, não foram encontradas outras referências que tenham testado, aplicado ou adotado a mesma metodologia.

Método Alternativo 2

Vasconcelos et al. (2006) utilizou uma metodologia para separação das fases do processo de transesterificação, sendo a mesma conduzida por rota etílica e catalisada por hidróxido de Potássio (KOH) para óleo de milho, óleo de babaçu e óleo de algodão. Cada mistura de biodiesel com diesel mineral foi preparada com relação volumétrica igual (1:1). Em seguida cada mistura foi submetida a sucessivas lavagens com água destilada para remoção completa de sabão e glicerina e posterior secagem em estufa a 105 °C por 2 horas.

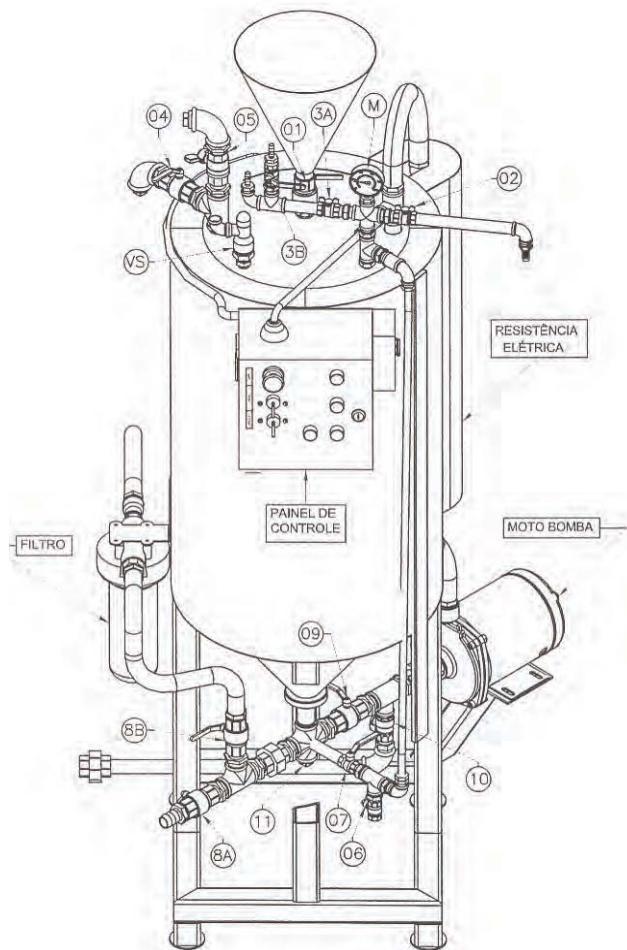
A metodologia descrita pelo autor é satisfatória, pois através da lavagem é possível separar o éster do glicerol. Porém, este procedimento não é benéfico ao biodiesel, pois a presença de água durante a lavagem exige a posterior secagem do combustível. Conforme já foi observado na metodologia deste trabalho, a água hidrolisa os ésteres e sua remoção deve

ser feita por completa. Entretanto, a evaporação desta água contida no biodiesel deve ser de tal maneira que o calor não acelera a hidrólise, evitando prejudicar a qualidade do produto final. Embora os resultados encontrados estejam dentro dos padrões exigidos nas normas, não foram citados os rendimentos dos processos de transesterificação.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS NO REATOR

3.3.1 Características do Reator

Após os estudos em laboratório, foi dada continuidade aos trabalhos realizando-se a produção de biodiesel em maior escala no reator BIOCOM 100, mostrado em detalhes na Figura 3.12, o qual foi doado pela empresa BIOCOM Biocombustível S.A. de Campo Grande (MS) para UNESP de Ilha Solteira, para incrementar as pesquisas na área de biodiesel, que até então eram restritas a nível laboratorial. O reator funciona por processo de batelada e tem uma capacidade de processar 100 litros por vez.



Legenda:

VS – Válvula de segurança

M – Manômetro

1 – Entrada para catalisador

2 – Saída ar reator

3A – Entrada ar comprimido reator

3B – Alimentação ar comprimido

4 – Entrada óleo vegetal

5 – Entrada metanol

6 – Válvula de dreno (Visor de nível)

7 – Válvula do visor de nível

8A – Saída principal glicerol

8B – Saída principal biodiesel

9 – Válvula do circuito de circulação

10 – Válvula de dreno do circuito de circulação

11 – Bujão de dreno do reator

Figura 3.12: Detalhes do reator BIOCUM 100.

3.3.2 Processo de Transesterificação do Óleo de Fritura Usado por Rota Metálica Utilizando Hidróxido de Sódio com Catalisador no Reator

Dentre as diversas dificuldades encontradas para produção do biodiesel por rota etílica, decidiu-se pela não realização desta etapa no reator, restringindo o processo de produção à rota metálica.

Assim, o óleo residual de fritura foi submetido ao processo de transesterificação alcalina após seu tratamento para redução do seu teor de ácidos graxos livres. Uma solução formada por 500 gramas de NaOH P.A. em 16 litros de metanol anidro foi preparada durante 15 minutos à temperatura média de 40 °C e, em seguida, foram adicionados 80 litros de óleo, após terem sido aquecidos simultaneamente em outro recipiente à uma faixa de temperatura entre 55 e 65 °C.

Após a mistura, a temperatura do termostato foi reajustada para 90 °C e a reação foi conduzida até 15 minutos após o desligamento automático do sensor. A mistura transesterificada foi decantada por um período de 12 horas. Após a drenagem completa do glicerol, submeteu-se o biodiesel remanescente ao processo de filtração na resina de troca iônica, para neutralização do catalisador básico. O pH da amostra de biodiesel após a neutralização ficou pouco ácido (em torno de 5,0).

Ao final do processo foram obtidos cerca de 76 litros de biodiesel e 20 litros de glicerol, sendo o excesso de metanol evaporado durante os minutos finais de reação. Isso representa uma taxa de conversão de 95 %, a qual pode ser melhorada, segundo o fabricante do reator, à medida em que a prática de produção for aperfeiçoada, podendo chegar até 98 %.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL E DAS MISTURAS A SEREM UTILIZADAS NOS TESTES NO MOTO-GERADOR

As misturas de biodiesel foram feitas com base no biodiesel comercial B5, adicionando-se a ele a quantidade necessária de B100 de cada uma dos tipos de biodiesel (animal, vegetal e residual) para se obter as respectivas proporções B25, B50 e B75.

A Figura 3.13 mostra uma composição com fotos de cada uma das misturas produzidas e testadas, assim como do biodiesel comercial.

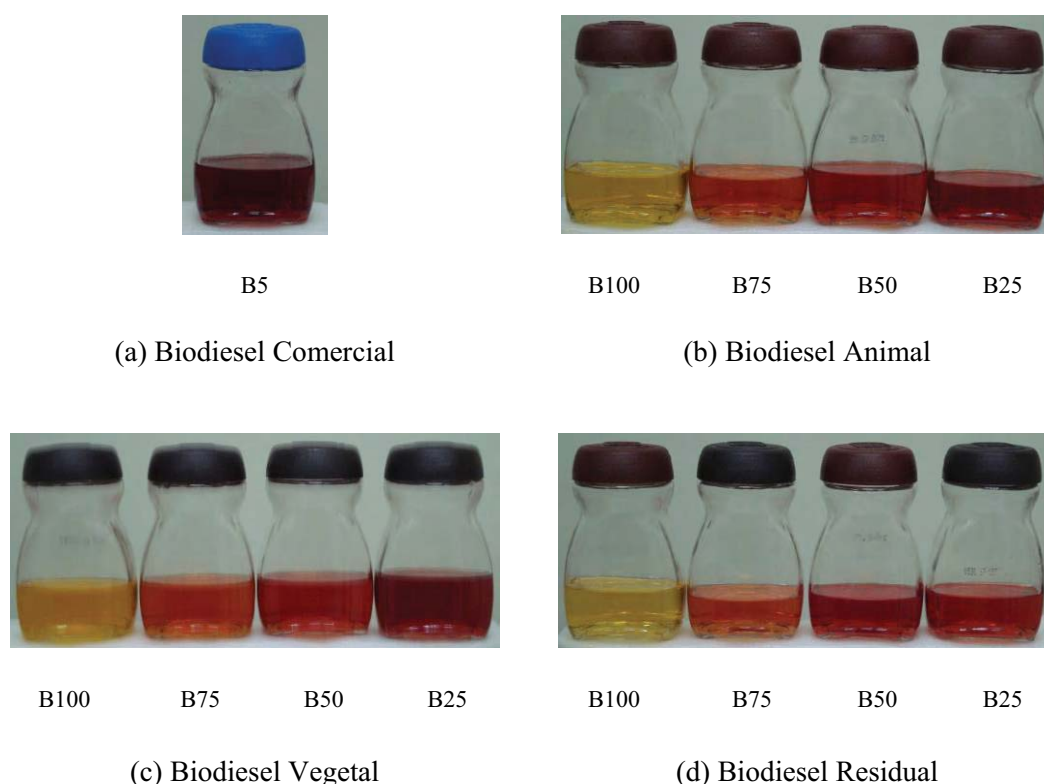


Figura 3.13: Amostras do biodiesel e misturas produzidas e testadas.

Infelizmente os Laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da UNESP de Ilha Solteira ainda não dispõem de todos os equipamentos para realização dos testes necessários para a certificação do biodiesel produzido de acordo com as normas da ANP, uma vez que é recente o início das pesquisas nessa área.

Assim sendo, no momento apenas serão realizados testes para determinação de ph, densidade, viscosidade e ponto de fulgor.

Para determinação do pH foi usado um processo simples e convencional de imersão de uma fita indicadora (ColorpHast pH 0-14) fabricada pela Merck, a qual é apresentada na Figura 3.14.

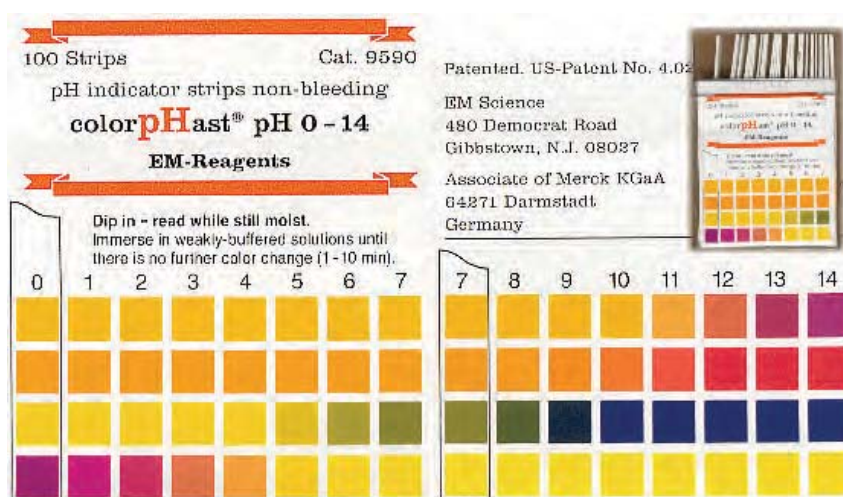


Figura 3.14: Fitas indicadoras utilizadas para determinação do pH.

Para determinação da densidade foi utilizada um picnômetro (Figura 3.15a) e uma balança de precisão (Figura 3.15b) da marca Shimadzu, modelo UX420, com a precisão de 0,001 grama.



(a) Picnômetro



(b) Balança de Precisão

Figura 3.15: Equipamentos utilizados para determinação da densidade.

A viscosidade foi medida por um viscosímetro tipo pêndulo fabricado pela VEB MLW (Rheo-Viscosimeter), com precisão de medida de 1%, o qual é mostrado na Figura 3.16.



Figura 3.16: Equipamento utilizado para determinação da viscosidade.

A determinação do ponto de fulgor é feita seguindo a norma ASTM D92-52, através do método Cleveland, pelo equipamento mostrado na Figura 3.17. Quando a temperatura

chega próxima ao ponto de fulgor previsto, usa-se uma chama esférica sob o óleo que esta sendo aquecido no aparelho. Um detalhe importante é distinguir o ponto de fulgor do ponto de combustão que é a temperatura na qual os vapores de óleo queimam de modo contínuo, durante um mínimo de 5 segundos. Normalmente o ponto de combustão é em média 22 a 28 °C acima do ponto de fulgor. Outro ponto a ser esclarecido é a diferença do ponto de fulgor e de combustão com o ponto de auto-inflamação do combustível, que é a temperatura na qual o mesmo se inflama espontaneamente, sem o contato com a chama.



Figura 3.17: Equipamento utilizado para determinação do ponto de fulgor.

3.4.1 Procedimentos para Realização dos Testes no Moto-gerador

O biodiesel produzido no Reator BIOCOM 100 a partir de óleo residual reciclado, utilizando a rota metílica e NaOH como catalisador, foi submetido a testes de carga em um

moto-gerador de 6 kVA, com a finalidade de comparar a quantidade de energia por unidade de volume do B100 de óleo residual com os óleos combustíveis B100 produzidos a partir de sebo bovino (comercializado pelo frigorífico Bertin) e óleo de soja (comercializado pela empresa Granol). Além da análise dos ésteres metílicos citados, foram realizados testes com o *blend* B5 (composição de 5 % de biodiesel em 95 % de diesel fóssil) comercializado em postos de gasolina. Os testes de carga no moto-gerador também foram estudados para *blends* B75, B50 e B25, formadas a partir da mistura dos ésteres metílicos com o *blend* B5. Os testes no moto-gerador foram realizados durante o período de 60 minutos para cada nível de potência resistiva ajustada no moto-gerador (0, 1, 2 e 3 kW) a fim de mensurar o consumo de cada um dos combustíveis a seguir: Biodiesel B5 comercial, Biodiesel B100 (animal, vegetal e residual) e também dos *blends* de Biodiesel B75 (animal, vegetal e residual), Biodiesel B50 (animal, vegetal e residual) e Biodiesel B25 (animal, vegetal e residual).

A Figura 3.18 demonstra o grupo gerador diesel da marca Blizzer, modelo BL6500ES, utilizado nos testes com biodiesel, sendo que nas Tabelas 3.2 e 3.3 são apresentadas as fichas técnicas do motor e do gerador, respectivamente.



Figura 3.18: Grupo gerador utilizado nos testes com biodiesel.

Tabela 3.2: Especificações técnicas do motor do moto-gerador.

Modelo	LD 100
Tipo	Monocilindro de 4 tempos
Injeção	Injeção direta
Refrigeração	Refrigerado a ar
Diâmetro X Curso (mm)	86 X 70
Cilindrada (l)	0,406
Rotação Nominal (rpm)	3.000/3.600
Potência Nominal kW (HP)	5,7 (7,7) / 6,7 (9,0)
Velocidade Média do Pistão (m/s)	7,0 / 8,4
Pressão Efetiva Média kPa (kgf/cm²)	561,6 (5,73) / 543,5 (5,55)
Consumo de Combustível g/kWh (g/HPh)	<273 (<201) / <285 (<210)
Consumo de Óleo Lubrificante g/kWh (g/HPh)	<4,08 / (<3)
Capacidade do Tanque de Combustível (l)	30
Quantidade de Óleo Lubrificante Cheio (l)	1,65
Quantidade de Óleo Lubrificante Efetivo (l)	0,60
Sentido de Rotação do Eixo Visto do Volante	Horário
Tipo de Lubrificação	Bomba de óleo
Tipo de Partida	Manual retrátil e elétrica
Peso Líquido (kg)	48

Tabela 3.3: Especificações técnicas do gerador do moto-gerador.

Modelo	BL6500 ES
Tensão	110/240 V monofásico
Potência Contínua de Trabalho	6,25 kVA – 5.630 W
Potência Máxima em <i>Stand-By</i>	6,33 kVA – 5.700 W
Frequência	60 Hz

Vale destacar que a frequência no qual o gerador trabalha está diretamente ligada a rotação do motor, ou seja, no gerador elétrico utilizado no trabalho, a frequência é de 60 Hz e possui um par de pólos (gerador monofásico), desta forma, é necessário que a rotação de

trabalho do grupo gerador seja controlada em aproximadamente 3.600 rpm, para a geração correta de energia.

Para a simulação de carga no gerador, foi construído um painel com 25 lâmpadas incandescentes de 220 V e 200 W ligadas em paralelo, perfazendo uma carga resistiva total de 5 kW, conforme mostra a Figura 3.19, sendo que para a aplicação atual foram utilizadas potências de 0, 1, 2 e 3 kW, no qual foram ligadas seqüencialmente a fim de avaliar o comportamento do consumo de combustível em cada caso.

Por se tratar de um grupo gerador novo, optou-se por não se utilizar a potência máxima do painel (5 kW) pelo fato de o mesmo estar ainda no seu período de garantia, sendo assim, optou-se por utilizar a carga até o limite de 3 kW.



Figura 3.19: Painel de cargas utilizado nos testes do moto-gerador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. RESULTADOS DOS TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Na Tabela 4.1 são apresentadas algumas propriedades dos combustíveis utilizados que atualmente são possíveis de serem determinadas nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da UNESP de Ilha Solteira, a saber: densidade, viscosidade e ponto de fulgor. Para uma melhor análise visual, nas Figuras 4.1 a 4.3 são mostrados na forma gráfica, respectivamente, os valores da densidade, da viscosidade e do ponto de fulgor dos combustíveis testados.

Tabela 4.1: Caracterização do biodiesel utilizado nos testes à temperatura ambiente.

Origem	Composição	Densidade (g/ml)	Viscosidade (cSt)	Ponto de Fulgor (°C)
Comercial	B5	0,871	3,9	51
Animal	B100	0,905	5,8	183
	B75	0,891	5,6	98
	B50	0,887	4,7	66
	B25	0,878	4,6	60
Vegetal	B100	0,899	4,8	178
	B75	0,886	4,7	87
	B50	0,883	4,5	61
	B25	0,878	4,0	56
Residual	B100	0,910	6,1	181
	B75	0,894	5,4	110
	B50	0,896	5,3	71
	B25	0,879	4,1	56

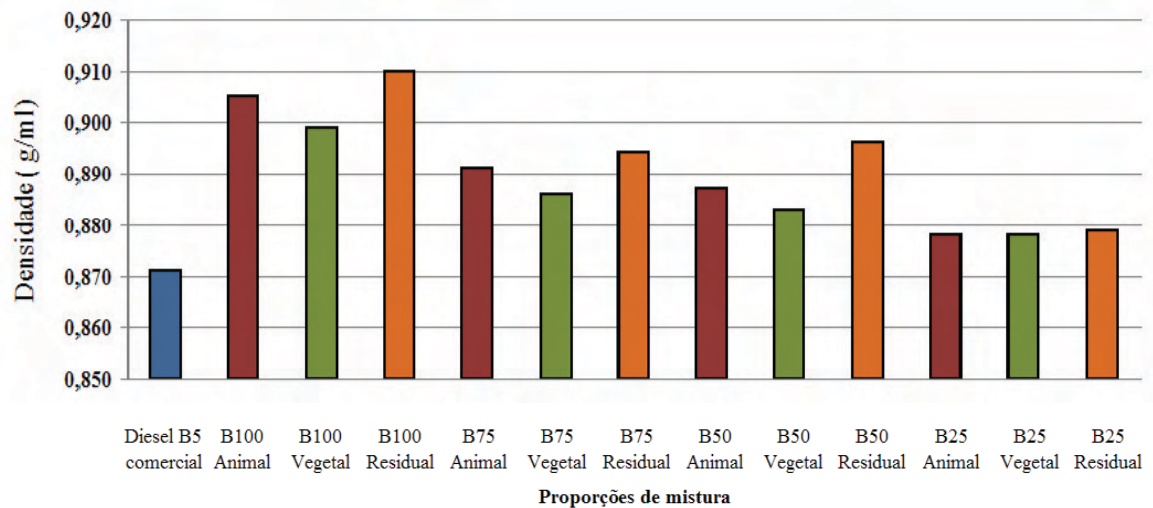


Figura 4.1: Densidade dos combustíveis.

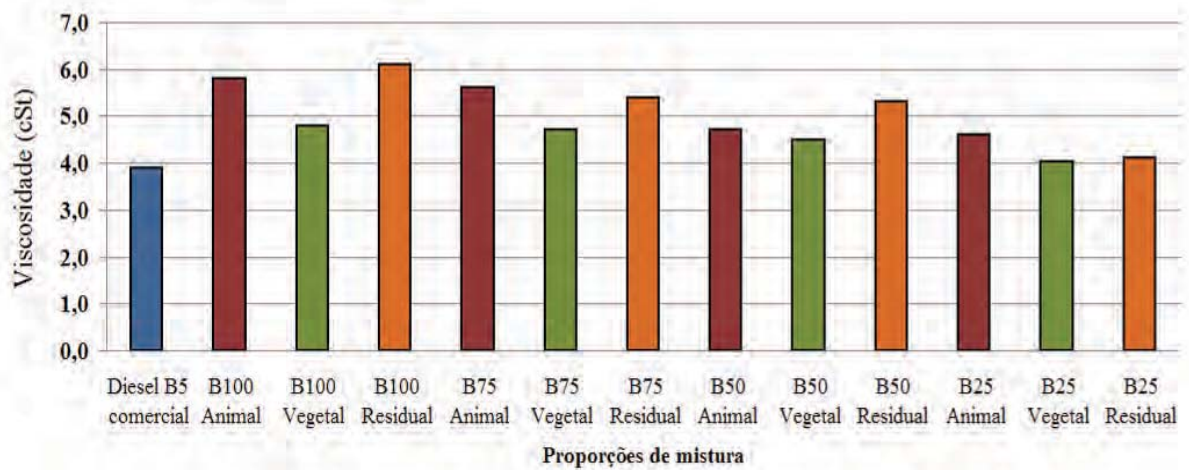


Figura 4.2: Viscosidade dos combustíveis.

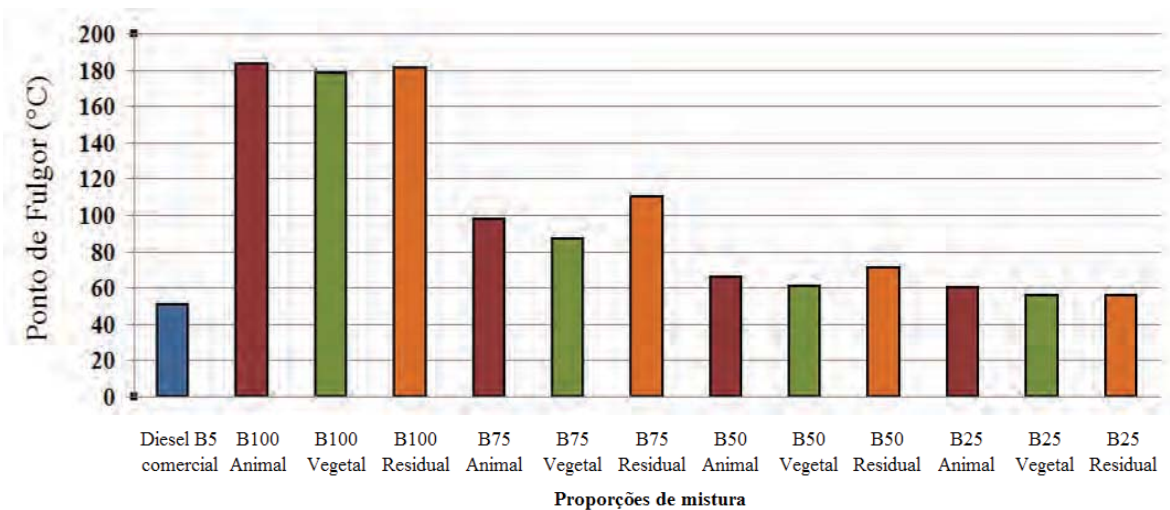


Figura 4.3: Ponto de fulgor dos combustíveis.

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que existe um perfeito relacionamento entre os valores das propriedades se comparado com o B5, sendo que as mesmas se encontram mais ou menos dentro de faixas aceitáveis, estando a densidade entre 0,871 e 0,910 g/ml; a viscosidade entre 3,9 e 6,1 cSt, e o ponto de fulgor entre 51 e 183 °C.

Nota-se que todos os valores de todas essas propriedades aumentam com o aumento da proporção de mistura do B100 no B5 comercial, independentemente da origem do B100.

Vale destacar que foi testado o pH de cada um dos combustíveis tendo sido verificado que todos, incluindo o B5 comercial, estão por volta de 6 (ligeiramente ácido).

4.2 RESULTADOS DOS TESTES DE APLICAÇÃO DO BIODIESEL NO MOTO-GERADOR

A Tabela 4.2 apresenta os resultados comparativos da temperatura dos gases de exaustão e consumo médio dos combustíveis utilizados no motor, em função da carga resistiva no gerador.

Tabela 4.2: Consumo médio e temperatura dos gases de escape, em função da potência elétrica, para diferentes tipos e proporções de mistura de biodiesel.

Combustível	Potência Elétrica (kW)	Consumo Médio Horário (ml/h)	Temperatura dos Gases de Escape (°C)
B5 Comercial	0	757,1	160,8
	1	1.058,8	188,2
	2	1.243,5	217,4
	3	1.600,0	268,5
B100 Animal	0	708,7	139,8
	1	1.021,3	170,0
	2	1.425,7	226,0
	3	1.841,4	250,0
B100 Vegetal	0	755,5	130,0
	1	1.028,6	174,3
	2	1.366,2	210,2
	3	1.782,2	277,1
B100 Residual	0	930,2	141,0
	1	986,3	166,6
	2	1.350,8	188,0
	3	1.730,8	260,0
B75 Animal	0	746,9	148,0
	1	967,7	163,0
	2	1.311,5	198,0
	3	1.730,8	260,4
B75 Vegetal	0	712,2	144,0
	1	952,4	174,0
	2	1.316,3	190,3
	3	1.686,2	278,0
B75 Residual	0	997,2	147,0
	1	952,4	169,4
	2	1.247,8	206,1
	3	1.629,0	280,9
B50 Animal	0	743,0	138,0
	1	942,4	170,6
	2	1.260,9	207,0
	3	1.706,2	263,4
B50 Vegetal	0	701,8	140,0
	1	914,9	170,2
	2	1.218,3	213,0
	3	1.579,0	263,2
B50 Residual	0	965,2	146,0
	1	874,9	170,8
	2	1.243,5	217,0
	3	1.565,2	258,6
B25 Animal	0	711,5	147,0
	1	946,1	168,9
	2	1.180,3	211,2
	3	1.682,2	283,0
B25 Vegetal	0	768,4	145,0
	1	966,4	157,7
	2	1.243,5	208,2
	3	1.600,0	278,0
B25 Residual	0	753,9	147,6
	1	937,5	168,9
	2	1.230,8	212,4
	3	1.714,3	280,0

Para uma melhor análise visual, a Figura 4.4 demonstra o comparativo entre os consumos médios de combustível em períodos de 60 minutos de teste para cada carga de potência resistiva acoplada ao gerador elétrico, tendo como base o B5 comercial.

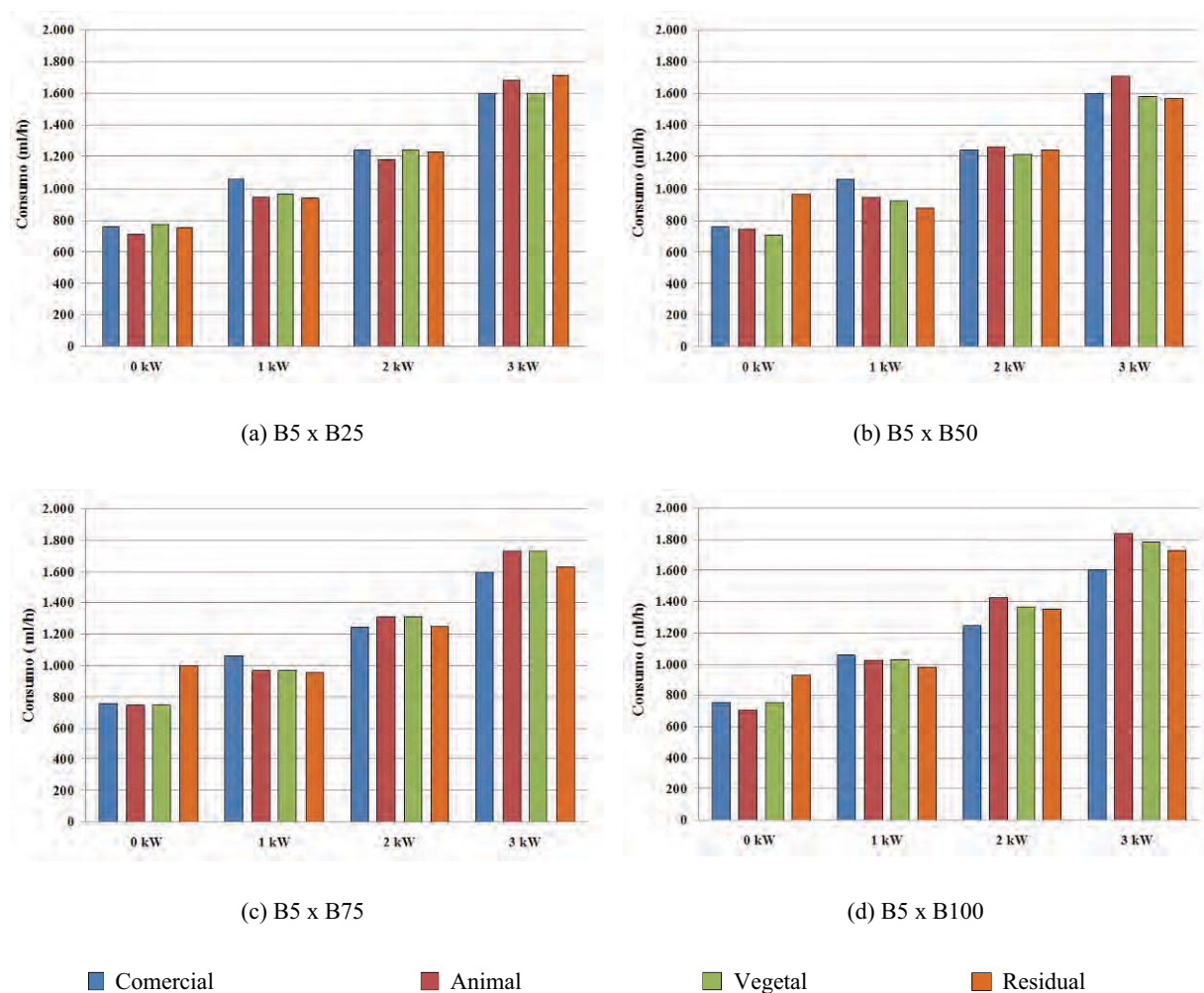


Figura 4.4: Consumo de combustível no motor em função da carga do gerador, para vários tipos de biodiesel e proporções de mistura, tendo como base o B5 comercial.

Analisando-se a Figura 4.4, verifica-se que, conforme esperado, com o aumento da carga no gerador ocorre um aumento do consumo de combustível no motor e que, para uma mesma carga, não existem uma variação muito significativa desse consumo para qualquer que seja o tipo de combustível testado.

Complementarmente, a Figura 4.5 demonstra o comparativo entre as temperaturas médias dos gases de exaustão para cada um dos testes realizados, tendo como base o B5 comercial.

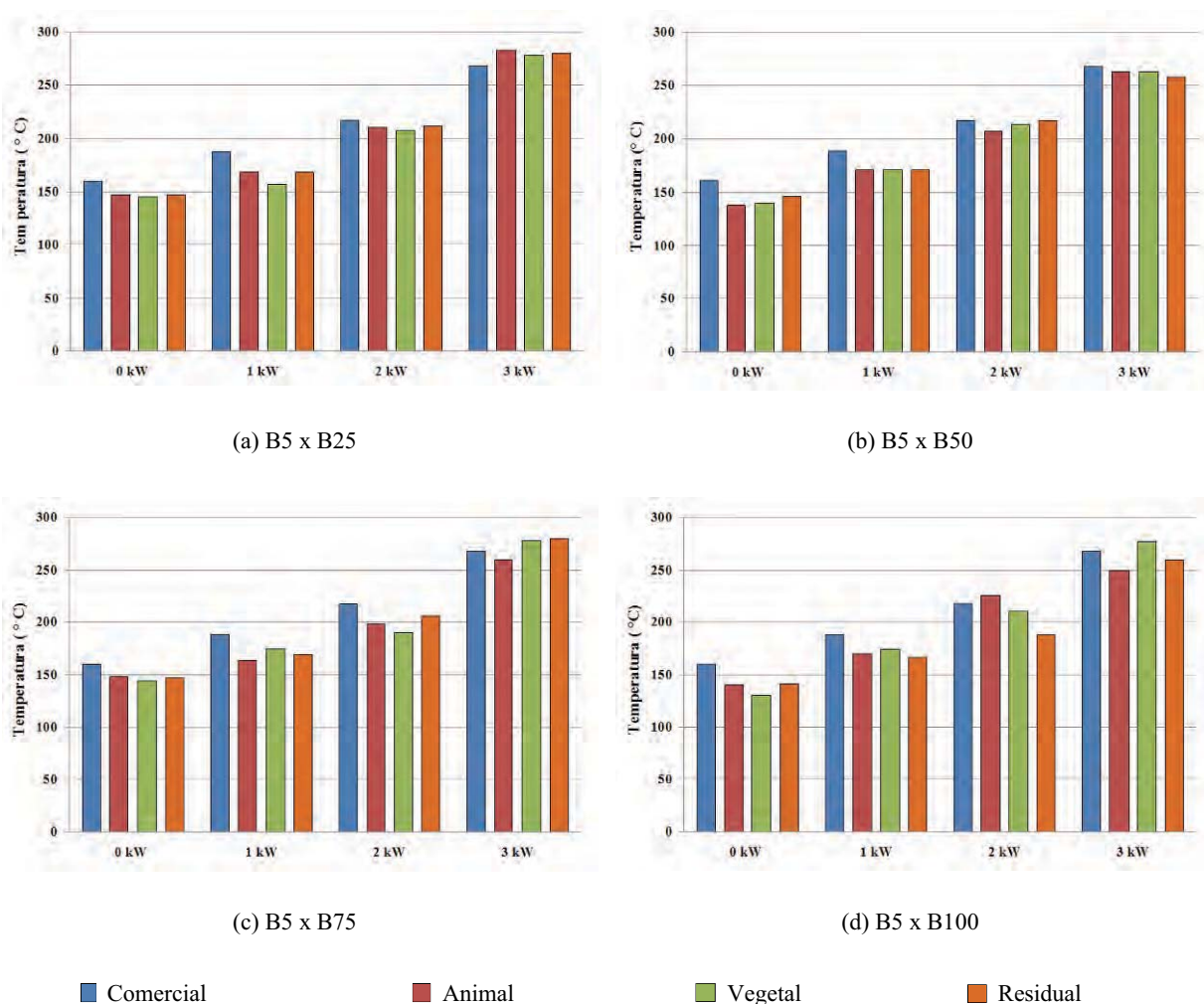


Figura 4.5: Temperatura dos gases de exaustão do motor em função da carga do gerador, para vários tipos de biodiesel e proporções de mistura, tendo como base o B5 comercial.

Analisando-se a Figura 4.5, verifica-se que, conforme esperado, com o aumento da carga no gerador ocorre um aumento da temperatura dos gases de exaustão do motor e que, para uma mesma carga resistiva, não existem uma variação muito significativa dessa temperatura para qualquer que seja o tipo de combustível testado.

Vale destacar que, embora não apresentado, existe um aumento da velocidade de saída dos gases de exaustão associado ao aumento da carga, mas existe pouca alteração da vazão em virtude da diminuição da densidade decorrente do aumento da temperatura, sendo a mesma na faixa 0,096 e 0,125 kg/s. Essa informação é importante para a proposta futura para o aproveitamento desses gases de exaustão num trocador de calor para aquecimento do óleo antes da entrada no reator, desde a temperatura ambiente até uma temperatura de aproximadamente 60 °C.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi analisada a possibilidade da utilização do biodiesel produzido na UNESP de Ilha Solteira a partir de óleo de fritura usado com a finalidade de geração de energia através de um moto-gerador de 6 kVA.

Em escala laboratorial, foram estudados os processos de transesterificação dos óleos de soja e de fritura através das rotas metílicas e etílicas, utilizando como catalisador o hidróxido de sódio, bem como o processo de esterificação, seguido do processo de transesterificação do óleo de fritura através da rota metílica. Foi observado que o óleo de soja apresenta uma vantagem sobre o óleo de fritura usado por não precisar ser submetido ao pré-tratamento de redução de ácidos graxos livres. Apesar de ser a matéria-prima de melhor qualidade, seu consumo para obtenção do biodiesel gera vários conflitos sociais e econômicos, pois além de combustível, ele também é fonte de alimento para a humanidade. A partir deste raciocínio é que surgem as idéias para investir na tecnologia de reaproveitamento dos resíduos de descarte, como os óleos residuais de fritura. Além disso, o ácido inorgânico, H_2SO_4 , quando utilizado para pré-tratamento dos óleos ricos em ácidos graxos livres nos processos conhecidos por esterificação, acaba fazendo parte do produto final e este pequeno percentual do catalisador que não tenha sido retirado devidamente após o pré-tratamento acaba prejudicando a qualidade do combustível. Esta vantagem das matérias-primas neutras, ou levemente ácidas, torna o biodiesel um combustível de qualidade, pois a isenção de enxofre em sua constituição evita problemas de corrosão nos motores e de agravamento da poluição atmosférica, reduzindo as chuvas ácidas.

Após a transesterificação em laboratório do óleo de fritura usado após o pré-tratamento, foi observada a formação de uma camada na interface entre o glicerol e o éster ao final da decantação. Este fato pode ser atribuído às significantes quantidades de mono-, di- e

triglicerídeos não convertidos a ésteres. Em caso de constante reincidência, sugere-se que sejam necessárias reavaliações no processo para verificar o que é possível melhorar nos métodos que estão sendo aplicados. Os óleos residuais também contêm quantidades consideráveis de água e de gorduras, ambas provenientes dos alimentos.

Os testes laboratoriais com óleo de fritura também foram feitos sem realizar a esterificação em meio ácido (H_2SO_4). A glicerina formada apresentou aspecto gelatinoso, que pode ser atribuído às gorduras não transesterificadas e ao excesso de água que favoreceu a formação de sabões. O biodiesel de óleo de fritura após decantação nem sempre se apresentou transparente, tendo ainda uma leve turbidez após passagem pela resina iônica. Quando submetido a uma lavagem, algumas partículas sólidas surgiram no frasco com comportamento de sabão durante a agitação do óleo com a água. De fato, isto é possível, pois nem toda acidez orgânica foi neutralizada e boa parte dos sais de ácidos carboxílicos formados no processo pode ter passado pela resina, formando esta fase indesejável no combustível.

Quando da realização do pré-tratamento, ressalta-se um grave problema do processo de produção, que está relacionado à não retirada do ácido sulfúrico do biodiesel, antes da transesterificação alcalina. A presença do enxofre no combustível é responsável pelo aparecimento de óxidos de enxofre " SO_x " em sua combustão, embora não tenham sido realizados testes para demonstrar isso. Devido a este fato, é importante estabelecer uma maneira de retirar todo o ácido sulfúrico da amostra, a fim de evitar a presença de enxofre no biodiesel final.

Apesar das dificuldades observadas no trabalho, o óleo de fritura usado, devidamente tratado e processado, tem se mostrado uma atraente fonte de matéria-prima para produção do biodiesel. Por outro lado, estudou-se a possibilidade de substituir o metanol pelo etanol, que é um álcool de maior relevância para o país. Os estudos neste trabalho envolvendo as tentativas de obtenção do biodiesel a partir do etanol infelizmente não apresentaram resultados

satisfatórios em laboratório e, portanto, não foi testado no reator o seu uso. Porém, é necessário levantar estudos aprofundados de métodos melhores para a separação das fases neste tipo de processo, para que assim seja possível obter um combustível constituído 100 % de fontes renováveis, ficando este ponto como uma das sugestões para trabalhos futuros.

Finalizados os testes em laboratório, foi feita a produção dos ésteres metílicos de ácidos graxos no reator BIOCOM 100, utilizando apenas óleo de fritura usado reciclado. O biodiesel produzido passou por análises físico-químicas básicas utilizando-se os equipamentos disponíveis, tendo sido obtidos os seguintes parâmetros: densidade, viscosidade ponto de fulgor e pH. Foi possível observar que, comparado aos B100's fornecidos pelas empresas BERTIN (animal) e GRANOL (vegetal), o biodiesel do óleo de fritura não apresentou quaisquer disparidades. O mesmo pôde ser observado quando comparados entre si, os *blends* de mesmo percentual diesel/biodiesel, formados a partir da mistura do B5 comercial e com os B100's citados.

O B100 produzido no reator BIOCOM 100 foi submetido a testes em um motor-generador de 6 kVA e analisado seu consumo perante os demais B100's (de sebo bovino e óleo de soja). O consumo dos óleos vegetais foram comparados ao do B5 comercial para testes cuja carga resistiva variava de 0 a 3 kW) e foi observado que, para cada potência resistiva, houve pouca diferença no consumo quando comparados entre si, combustíveis de mesmo percentual de diesel/biodiesel na composição. A partir deste resultado, é possível concluir que, do ponto de vista econômico, devido à proximidade dos resultados alcançados de consumo entre as amostras testadas, os óleos combustíveis provenientes de rejeitos industriais e comerciais, quando tratados de forma adequada, são mais viáveis que o biodiesel proveniente de soja.

Embora não tenha sido determinada a composição dos gases de exaustão após o processo de combustão no motor, foi analisada a temperatura dos gases de exaustão para cada

caso. Conforme era esperado, a temperatura dos gases aumentava à medida que se elevava a potência resistiva. Porém, para uma dada potência resistiva, não foi observada diferença significativa de temperatura entre as amostras testadas. Portanto, conclui-se que a temperatura independe do percentual de diesel/biodiesel contido no combustível. Deste modo, o melhor combustível será aquele que fornecerá a maior relação de energia térmica obtida experimentalmente pelo consumo de combustível mensurado no motor. Dentro deste contexto, foi verificado que o biodiesel proveniente do óleo de fritura apresenta menor consumo específico, sobretudo o B50. Importante frisar que, dependendo da temperatura no escape do motor dos gases de exaustão, tal energia pode ser reaproveitada para fins de cogeração.

Por fim, são feitas algumas propostas que poderão sequenciar as pesquisas para trabalhos futuros:

- a) Estudar outras fontes de matéria-prima que também se tratam de rejeitos industriais, como sebo bovino e óleo de frango, e verificar a viabilidade de produção do biodiesel através das mesmas;
- b) Buscar novas tecnologias para minimização dos custos de pré e pós-tratamento dos óleos e gorduras utilizados como matérias-primas;
- c) Testar outros tipos de catalisadores e variar a proporção dos mesmos;
- d) Em se tratando de obtenção de óleo de fritura usado, buscar a otimização da logística de recolhimento, propor soluções como, por exemplo, a criação de postos de coleta e verificar a possibilidade de premiar os colaboradores, como forma de motivação;
- e) Aprofundar os estudos no processo de transesterificação dos óleos utilizando etanol ao invés do metanol;

- f) Analisar a possibilidade de reaproveitamento dos gases de exaustão de motores estacionários para fins de cogeração de energia;
- g) Realizar testes em motores de combustão interna automotivos, determinando o seu desempenho com o uso de um dinamômetro;
- h) Realizar uma análise dos gases de exaustão oriundos do processo de combustão para poder fazer uma análise comparativa do o impacto ambiental das emissões;
- i) Realizar uma análise complementar das outras características do biodiesel em laboratórios especializados, se no futuro ainda não existirem condições nos laboratórios da UNESP de Ilha Solteira, de acordo com as normas previstas pela ANP, para garantir o seu uso sem comprometimento dos motores e do meio ambiente, permitindo depois até mesmo a sua comercialização.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JUNIOR, C. L. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 857-859, 2009.

BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 9, p. 490-497, 2009.

BARBOSA, R. L.; SILVA, F. M.; SALVADOR, N.; CASTRO NETO, P. Eficiência de um motor à compressão utilizando diesel e misturas de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 3, 2006, Varginha. **Anais...** Varginha: [S.n.], 2006. p. 1134-1139.

BIOCOM BIOCOMBUSTÍVEIS S.A. **Manual de operação do reator BIOCOM 100**. Campo Grande: [S.n.], 2008. 16 p.

BIOCOMBUSTÍVEIS. **Perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Rio de Janeiro: [S.n.], 2007. 50 p. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/petrobras/portugues/pdf/Cartilha_Biocombustiveis.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2008.

BUENO, A. V. **Análise da liberação de energia em motores diesel operando com combustíveis alternativos**. 2003. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2003.

BUENO, A. V. **Análise da operação de motores diesel com misturas parciais de biodiesel**. 2006. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2006.

CANACKCI, M.; VAN GERPEN, J. V. A Pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 46, n. 4, p. 945-954, 2003.

COSTA NETO, P. R. **Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja**. 2002. 133 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2002.

COSTA NETO, P. R. C.; 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**, v.23, ano 4, p. 531-537, 2000.

CVENGROS, J.; CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 173-181, 2004.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Dossiê técnico: óleo de soja**. Curitiba: [S.n.], 2006. 27 p. Disponível em: <www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 08 jul. 2008.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Frying process: selection of fats and quality control. In: INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY SYMPOSIUM AND EXHIBITION, 1, 1991, Campinas. **Anais...** Campinas: [S.n.], 1991. p. 58-66.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487-494, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. USA: National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510-36244, 2004. 110 p.

PEREIRA, R. G.; OLIVEIRA, C. D.; OLIVEIRA, J. L.; OLIVEIRA, P. C. P; FELLOWSC, C. E.; PIAMBA, O. E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy**, v. 32, n. 14, p. 2453-2460, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

LIMA, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 2008. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2008.

LOPES, A.; DABDOUB, M. J.; CAMARA, F. T.; FURLANI, C. E. A.; ZANOTTO, R. P. C.; CORTEZ, J. W.; GROTTA, D. C. C. Consumo de combustível de trator agrícola funcionando com biodiesel etílico de óleo residual. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5, Lavras. **Anais...** Lavras: [S.n.], 2008. p. 2150-2156.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MORANDIM, A. A.; RIBEIRO, R. L.; SANTOS, R. O.; COMPRI, I. G.; TORRES, R. B. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente do óleo de fritura e do óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5, 2008, **Anais...** Varginha: [S.n.], 2008. p. 164-178.

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, p. 229-245, 1999.

MORÓN-VILLAREYES, J. A.; SOLD, C.; AMORIM, A. M.; PIZZOLATTI, M. G.; MENDONÇA JUNIOR, A. P.; D'OCA, M. G. M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1977-1982, 2007.

NASCIMENTO, U. M.; SILVA, F. C.; BRANDÃO, K. S. R.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Montagem e implantação de usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1, 2006, Brasília. **Anais...** Brasília: [S.n.], 2006. v. 2, p. 147-150.

OLIVEIRA, E. V. A.; DOMINIKI, T.; SANTA MARIA, L. C. Análise comparativa das rotas metélica e etélica para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5, 2008, Varginha. **Anais...** Varginha: [S.n.], 2008. p. 369-375.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza: [S.n.], 2003. 66 p. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2008

PERES, S.; PAIVA, T. M. N.; MIRO, R. M. F.; FERREIRA, A. L.; CAMPOS, T. A. M. Caracterização do biodiesel de sebo bovino utilizando rotas metélicas e etélicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5, 2008, Lavras, MG. **Anais...** Lavras: [S.n.], 2008. p. 1728-1740.

POUSA, P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

SANTOS, D. C.; ALVES, C. T.; NÓBREGA, S. D. Comparação de desempenho de um motor monocilindro do ciclo diesel operando com diesel e biodiesel (B100). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 3, 2006, Varginha. **Anais...** Varginha: [S.n.], 2006. p. 988-992.

SANTOS, T. M. B.; AQUINO, L. C. L.; CASTRO, A. A.; SILVA, G. F. Estudo do processo de transesterificação alcalina dos óleos de soja residual e refinado visando à obtenção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4, 2007, Varginha. **Anais...** Varginha: [S.n.], 2007. p. 1153-1160.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO S MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. **Cartilha biodiesel**. Brasília: [S.n.], 2007. 64 p. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2005.

VASCONCELOS, A. F. F.; DANTAS, M. B.; LIMA, A. E. A.; SILVA, F. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Compatibilidade de misturas de biodiesel de diferentes oleaginosas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1, 2006, Brasília. **Anais...** Brasília: [S.n.], 2006. v. 1, p. 186-191.

VÖLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Estudo da esterificação ácida de óleos e gorduras de alta acidez para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4, Varginha, 2007. **Anais...** Varginha: [S.n.], 2007. p. 524-1531.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p.184-188, 2006.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau - URB, Blumenau, 2004.

Brasil. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Distrito Federal: ANP, [2009?]. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2009.

BIODIESELBR. Curitiba: [S.n.], [2009?]. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 15 ago. 2009.

FAÇA BIODIESEL. **Biodiesel**. São Paulo: FaçaBioDiesel, 2008. Disponível em: <www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/>. Acesso em: 5 mar. 2009.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Petrobras**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2009. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acesso em: 10 ago. 2009.

ZHENGGA, S.; KATESB, M.; DUBE, M. A.; MCLEANA, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 3, p. 267-272, 2006.

Anexo A

Lei da Introdução do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira

Lei nº11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º. O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:

“Art. 1º.....

.....

XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional.” (NR)

Art. 2º. Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

Nota:

Parágrafo regulamentado pelo Decreto nº 5.448, de 20.5.2005 – DOU 24.5.2005 – Efeitos a partir de 24.5.2005.

§ 2º Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:

- I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;
- II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;
- III - a redução das desigualdades regionais;
- IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;
- V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

§ 3º Caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo.

“§ 4º O biodiesel necessário ao atendimento dos percentuais mencionados no caput deste artigo terá que ser processado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas por agricultor familiar, inclusive as resultantes de atividade extrativista.” (NR)

(Nota)

Art. 3º. O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 2º.....

IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;

.....” (NR)

Art. 4º. O art. 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido dos incisos XXIV e XXV, com a seguinte redação:

“Art. 6º

XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (NR)

Art. 5º. O Capítulo IV e o caput do art. 7º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

“CAPÍTULO IV

DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
BIOCOMBUSTÍVEIS

.....

Art. 7º Fica instituída a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

.....” (NR)

Art. 6º. O art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 8º A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, cabendo-lhe:

I - implementar, em sua esfera de atribuições, a política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, contida na política energética nacional, nos termos do Capítulo I desta Lei, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;

.....

VII - fiscalizar diretamente, ou mediante convênios com órgãos dos Estados e do Distrito Federal, as atividades integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, bem como aplicar as sanções administrativas e pecuniárias previstas em lei, regulamento ou contrato;

.....

IX - fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente;

.....

XI - organizar e manter o acervo das informações e dados técnicos relativos às atividades reguladas da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

.....

XVI - regular e autorizar as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e comercialização de biodiesel, fiscalizando-as diretamente ou mediante convênios com outros órgãos da União, Estados, Distrito Federal ou Municípios;

XVII - exigir dos agentes regulados o envio de informações relativas às operações de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de produtos sujeitos à sua regulação;

XVIII - especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis.” (NR)

Art. 7º. A alínea d do inciso I e a alínea f do inciso II do art. 49 da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 49.

I -

d) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

II -

f) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.

.....” (NR)

Art. 8º. O § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 1º.....

§ 1º O abastecimento nacional de combustíveis é considerado de utilidade pública e abrange as seguintes atividades:

I - produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do petróleo, gás natural e seus derivados;

II - produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do biodiesel;

III - comercialização, distribuição, revenda e controle de qualidade de álcool etílico combustível.

.....” (NR)

Art. 9º. Os incisos II, VI, VII, XI e XVIII do art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passam a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 3º.....

II - importar, exportar ou comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis em quantidade ou especificação diversa da autorizada, bem como dar ao produto destinação não permitida ou diversa da autorizada, na forma prevista na legislação aplicável:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

VI - não apresentar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável ou, na sua ausência, no prazo de 48 (quarenta e oito) horas, os documentos comprobatórios de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais);

VII - prestar declarações ou informações inverídicas, falsificar, adulterar, inutilizar, simular ou alterar registros e escrituração de livros e outros documentos exigidos na legislação aplicável, para o fim de receber indevidamente valores a título de benefício fiscal ou tributário, subsídio, ressarcimento de frete, despesas de transferência, estocagem e comercialização:

Multa - de R\$ 500.000,00 (quinhentos mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XI - importar, exportar e comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis fora de especificações técnicas, com vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XVIII - não dispor de equipamentos necessários à verificação da qualidade, quantidade estocada e comercializada dos produtos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados, e dos biocombustíveis:

Multa - de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais) a R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais).”

(NR)

Art. 10. O art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso XIX:

“Art. 3º

XIX - não enviar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável, as informações mensais sobre suas atividades:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais).” (NR)

Art. 11. O art. 5º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 5º Sem prejuízo da aplicação de outras sanções administrativas, a fiscalização poderá, como medida cautelar:

I - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados se ocorrer exercício de atividade relativa à indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis sem a autorização exigida na legislação aplicável;

II - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade se o titular, depois de outorgada a autorização, concessão ou

registro, por qualquer razão deixar de atender a alguma das condições requeridas para a outorga, pelo tempo em que perdurarem os motivos que deram ensejo à interdição;

III - interditar, total ou parcialmente, nos casos previstos nos incisos II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade outorgada;

IV - apreender bens e produtos, nos casos previstos nos incisos I, II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei.

.....” (NR)

Art. 12. O art. 11 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso V:

“Art. 11. A penalidade de perdimento de produtos apreendidos na forma do art. 5º, inciso IV, desta Lei, será aplicada quando:

.....

V - o produto apreendido não tiver comprovação de origem por meio de nota fiscal.

.....” (NR)

Art. 13. O caput do art. 18 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 18. Os fornecedores e transportadores de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis respondem solidariamente pelos vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor.

.....” (NR)

Art. 14. O art. 19 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 19. Para os efeitos do disposto nesta Lei, poderá ser exigida a documentação comprobatória de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização dos produtos sujeitos à regulação pela ANP.” (NR)

Art. 15. O art. 4º da Lei nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso VII:

“Art. 4º.....

VII - o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados.

.....” (NR)

Art. 16. (VETADO)

Art. 17. (VETADO)

Art. 18. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 13 de janeiro de 2005; 184º da Independência e 117º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

Luiz Paulo Teles Ferreira Barreto

Dilma Vana Rousseff

Anexo B

Regulamento Técnico para Caracterização do Biodiesel

Regulamento Técnico ANP N^o 1/2008

B.1. Objetivo

Este Regulamento Técnico da ANP aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

B.2. Normas Aplicáveis

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

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento 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 neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo, obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de

Petróleo (*Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*) ou ISO 5555 (*Animal and vegetable fats and oils – Sampling*).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, sendo as mesmas apresentadas nas Tabelas B.1 a B.4.

Tabela B.1: 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, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase 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 de Mamona.
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 (ICPOES).
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 de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção Atômica.

Tabela B.2: Metodologia da ASTM para caracterização do biodiesel.

Método	Título
ASTM D93	<i>Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.</i>
ASTM D130	<i>Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test.</i>
ASTM D445	<i>Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the 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>Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.</i>
ASTM D6304	<i>Test Method for 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 Free and Total Glycerine in 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>

Tabela B.3: 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.</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.</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.</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 (ICPOES).</i>
EN ISO 20846	<i>Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method.</i>
EN ISO 20884	<i>Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelengthdispersive X-ray fluorescence spectrometry.</i>

Tabela B.4: Limites para certificação/especificação do biodiesel.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT	ASTM	EN / ISO
Aspecto	-	LII ⁽¹⁾	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 - 900	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 - 6,0	NBR 10441	D 445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. ⁽²⁾	mg/kg	500	-	D 6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. ⁽³⁾	°C	100,0	NBR 14598	D 93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	NBR 15342 ^{(4), (5)}	-	EN 14103
Resíduo de carbono ⁽⁶⁾	% massa	0,050	-	D 4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	NBR 6294	D 874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	D 5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	NBR 15554 NBR 15555 NBR 15553 NBR 15556		EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	NBR 15553 NBR 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	NBR 15553	D 4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	NBR 14359	D 130	EN ISO 2160
Número de Cetano ⁽⁷⁾	-	anotar	-	D 613 D 6890 ⁽⁸⁾	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 ⁽⁹⁾	NBR 14747	D 6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	NBR 14448	D 664	EN 14104 ⁽¹⁰⁾
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	NBR 15341 ⁽⁵⁾	D 6584 ⁽¹⁰⁾	EN 14105 ⁽¹⁰⁾ EN 14106 ⁽¹⁰⁾
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	NBR 15344 ⁽⁵⁾	D 6584 ⁽¹⁰⁾	EN 14105 ⁽¹⁰⁾
Mono, di, triacilglicerol ⁽⁷⁾	% massa	anotar	NBR 15342 ⁽⁵⁾ NBR 15344 ⁽⁵⁾	D 6584 ⁽¹⁰⁾	EN 14105 ⁽¹⁰⁾
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	NBR 15343	-	EN 14110
Índice de Iodo ⁽⁷⁾	g/100g	anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. ⁽²⁾	h	6	-	-	EN 14112 ⁽¹⁰⁾

Notas:

⁽¹⁾ LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

⁽²⁾ O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

- ⁽³⁾ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- ⁽⁴⁾ O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- ⁽⁵⁾ Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
- a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- ⁽⁶⁾ O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- ⁽⁷⁾ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- ⁽⁸⁾ Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- ⁽⁹⁾ O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- ⁽¹⁰⁾ Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.