

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CELSO RICARDO CARTONI

**Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico
derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**

Lorena - SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CELSO RICARDO CARTONI

**Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico
derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química

Área de Concentração: Novos Materiais e
Química Fina
Orientador: Prof. Dr. Antônio Aarão Serra

Lorena - SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Cartoni, Celso Ricardo

Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental / Celso Ricardo Cartoni ; orientador Antonio Aarão Serra.—Lorena: 2009.

83 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Biodiesel - produção 2. Catálise alcalina 3. Transesterificação. I. Título.

662.756 - CDU

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Aarão Antônio Serra, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pela orientação, conselhos, atenção, compreensão nos momentos mais difíceis e pelos ensinamentos e amizade durante todo o andamento deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barboza, pelos conselhos científicos e disponibilidade durante a elaboração deste trabalho.

A Glauciely Maran, minha mulher, pela inspiração, amor, admiração e gratidão por sua compreensão, presença incansável e apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Heizer Ferreira de Castro e Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani, pela participação no exame de qualificação, pelos conselhos e sugestões durante a elaboração do trabalho sempre que solicitado.

A Prof^a. Dr^a. Maria Lucia Caetano Pinto da Silva, pela coordenação e participação no seminário, e conselhos durante a elaboração deste trabalho.

A Fátima, secretária da coordenação da pós-graduação, pela atenção e orientação administrativas durante o período de minha formação.

A Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

“ Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim ”

Chico Xavier

RESUMO

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental.** 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2009.

O biodiesel substituto renovável do diesel convencional é quimicamente definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais. O processo mais empregado para a sua produção é a transesterificação em meio alcalino. Este processo consiste em uma reação química na qual óleos vegetais e/ou gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta utilizando catalisador alcalino (usualmente hidróxido de potássio e metilato de sódio) resultando na mistura de ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: metilato de sódio e hidróxido de potássio na produção de biodiesel pela rota metílica utilizando óleo de soja como fonte de triglicerídeo. A avaliação foi dividida em 3 partes: **1- Técnica:** Qualidade do biodiesel, da glicerina gerada e a eficiência da conversão de óleo de soja em biodiesel. **2- Econômica:** Custo de produção global do biodiesel. **3- Ambiental:** Geração de resíduo quantitativa e qualitativa. A metodologia consistiu em realizar 3 bateladas com cada catalisador em um reator de vidro tipo batelada de 2.000 mL com circulação externa de água. Foi utilizado o mesmo óleo de soja refinado, metanol, procedimento experimental e metodologia analítica. Os resultados demonstraram que o catalisador metilato de sódio apresentou eficiência 4,8% superior ao hidróxido de potássio na conversão de óleo de soja em biodiesel, o custo de produção global teve redução de 3,2% (R\$ 0,080/Kg de biodiesel produzido) e a geração de resíduo em volume foi reduzida em 9,8%. Ambos catalisadores apresentaram resultados dentro da especificação da resolução ANP n°42. Estes resultados demonstram a grande vantagem do metilato de sódio frente ao hidróxido de sódio e exalta a importância da escolha do catalisador que oferece o melhor desempenho que é fundamental para a viabilidade técnica, financeira e ambiental do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB).

Palavras Chave: Biodiesel. Catálise Alcalina. Transesterificação.

ABSTRACT

CARTONI, C. R. **Evaluation of alkaline catalysts in methylic biodiesel production derived from soybean oil: technical, economical and environmental analysis.** 2009. 83 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2009.

Biodiesel is a renewable alternative to petroleum diesel fuel and is chemically defined as mono-alkyl esters of fatty acid derived of vegetable oils and animal fat. The most commonly used process in its production is alkaline transesterification. This process consists in a chemical reaction in which vegetable oil and/or animal fats react with a short chain alcohol, using an alkaline catalyst (usually potassium hydroxide and sodium methylate), resulting in a mixture of mono- alkyl esters (biodiesel) and glycerin. The objective of the present research is to evaluate the performance of alkaline catalysts: sodium methylate and potassium hydroxide in the production of biodiesel by the methylic route, using soybean as a triglyceride source. The evaluation was divided in 3 parts: 1 – Technical: biodiesel quality, generated glycerin quality and the soybean oil to biodiesel conversion efficiency. 2 – Economical: Biodiesel's global production cost. 3 – Environmental: Quantitative and qualitative waste generation. The methodology consisted in carrying through 3 (three) batches with each catalyst in a 2.000 mL batch type glass reactor with external water circulation. The same refined soybean, methanol, experimental procedure and analytical methodology were used. The results demonstrated that the sodium methylate catalyst presented an efficiency 4,8% higher than potassium hydroxide in the conversion of soybean into biodiesel, that the global production cost had a 3,2% reduction (R\$ 0.08/Kg of produced biodiesel) and that waste generation in volume was reduced in 9,8%. Both catalysts presented results, within the specification of ANP n°42 Ordinance. These results demonstrate the great advantage of sodium methylate in comparison to potassium hydroxide and exalts the importance of choosing the catalyst that offers the best performance that is necessary for the technical, financial and environmental viability of the National Biodiesel Production Program.

Keywords: Biodiesel. Alkaline catalysis. Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (A) e do palmitato de etila (biodiesel) (B).....	24
Figura 2.2. Diversidade de matérias primas no Brasil.....	27
Figura 2.3. Capacidade de produção de biodiesel (2009).....	32
Figura 2.4. Transesterificação de triglicerídeos com álcool. (a) equação geral; (b) três reações consecutivas e reversíveis. R_1 , R_2 , R_3 e R , representam os grupos alquila.....	42
Figura 2.5. Estequiometria da reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo de soja) com metanol para a produção de ésteres metílicos (biodiesel).....	42
Figura 2.6. Reação de formação do íon alcóxido, transesterificação, reações paralelas e acidificação.....	45
Figura 2.7. Processo de produção de biodiesel metílico em meio alcalino.....	46
Figura 2.8. Energias dos orbitais HOMO e LUMO dos glicerídeos e álcoois.....	49
Figura 2.9. Estrutura espacial dos orbitais: a) interação orbital HOMO do monoglicerídeo - LUMO do metóxido; b) Interação orbital HOMO do metóxido - LUMO do monoglicerídeo.....	50
Figura 3.1. Reator de vidro.....	58
Figura 4.1. Etapa de decantação após 2 horas em repouso: experimento 1.....	65
Figura 4.2. Etapa de decantação após 3 horas em repouso: experimento 4.....	65
Figura 4.3. Filtros após a filtração dos experimentos 3 e 4.....	66
Figura 4.4. Aspecto visual do biodiesel nos experimentos (1 a 6).....	67
Figura 4.5. Teor de água na solução metanólica de potássio.....	68

Figura 4.6. Estequiometria da reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo de soja) com metanol para a formação de glicerol.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Reservas de petróleo, em bilhões de barris –2005	19
Tabela 2.2. Fontes geradoras de energia.....	24
Tabela 2.3. Principais fontes de energia primária.....	25
Tabela 2.4. Energia primária – consumo por fonte no Brasil.....	25
Tabela 2.5. Distribuição do mercado de combustíveis (2008).....	26
Tabela 2.6. Área agricultável (em milhões de ha).....	27
Tabela 2.7. Capacidade de produção da indústria de biodiesel da União Européia.....	30
Tabela 2.8. Mistura obrigatória de biodiesel no diesel convencional e antecipações aprovadas pelo governo (Lei 11.097/2005).....	32
Tabela 2.9. Produção de biodiesel de 2005 a 2009.....	33
Tabela 2.10. Composição química, em ácidos graxos, dos principais óleos vegetais e gorduras animais.....	34
Tabela 2.11. Relação das espécies, produtividade e rendimento de acordo com as regiões produtoras.....	37
Tabela 2.12. Produção no Brasil das principais oleaginosas em 2005.....	37
Tabela 2.13. Produção no Brasil de óleos vegetais em 2005.....	37
Tabela 2.14. Vantagens da rota metálica.....	38
Tabela 2.15. Desvantagens da rota metálica.....	39
Tabela 2.16. Especificações do biodiesel B100 (ANP 42)	53
Tabela 2.17. Custo de produção de biodiesel metálico de óleo de soja.....	55
Tabela 2.18. Distribuição de custo operacional total (incluindo custo do óleo de soja).....	55
Tabela 2.19. Distribuição de custo operacional específico (sem o custo do óleo de soja).....	56
Tabela 3.1. Tipo de equipamentos utilizados nos experimentos.....	57
Tabela 3.2. Tipo de equipamentos de análise utilizados nos experimentos.....	57
Tabela 3.3. Resumo dos experimentos 1 a 3.....	60

Tabela 3.4. Resumo dos experimentos 4 a 6.....	61
Tabela 3.5. Métodos de análise utilizados nos ensaios.....	63
Tabela 4.1. Teor de glicerina e sabão.....	64
Tabela 4.2. Tempo de secagem (destilação) e teor de água no biodiesel.....	66
Tabela 4.3. Qualidade do biodiesel.....	67
Tabela 4.4. Rendimento mássico médio dos experimentos.....	68
Tabela 4.5. Teor de glicerol na glicerina bruta.....	69
Tabela 4.6. Cálculo do teor de glicerol teórico na glicerina bruta - experimentos metilato de sódio.....	70
Tabela 4.7. Cálculo do teor de glicerol teórico - experimentos hidróxido de potássio.....	71
Tabela 4.8. Desvio de concentração do teor de glicerol pelo método AOCs 5a-56 e pelo cálculo teórico.....	71
Tabela 4.9. Custo de matéria prima nos experimentos com metilato de sódio.....	72
Tabela 4.10. Custo de matéria prima nos experimentos com hidróxido de potássio.....	73
Tabela 4.11. Comparação de custo para produção de biodiesel (matéria prima e catalisador).....	73
Tabela 4.12. Potencial de redução nos custos operacionais específicos.....	74
Tabela 4.13. Custo unitário global do biodiesel.....	74
Tabela 4.14. Geração de efluente aquoso proveniente da segunda lavagem.....	75
Tabela 4.15. Qualidade do efluente aquoso (DQO) gerado na segunda lavagem do biodiesel.....	76

LISTA DE SIGLAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

PNPB: Programa Nacional de Produção de Biodiesel

KOH: Hidróxido de Potássio

MeONa: Metilato de Sódio

B2: Mistura contendo 2% em volume de biodiesel em óleo diesel

B5: Mistura contendo 5% em volume de biodiesel em óleo diesel

B20: Mistura contendo 20% em volume de biodiesel em óleo diesel

B100: Biodiesel puro

ASTM: American Society for Testing and Materials

AOCS: American Oil Chemists' Society

RM: Razão Molar metanol:óleo

PM: Peso Molecular

DQO: Demanda Química de Oxigênio

MME: Ministério de Minas e Energia

AIE: Agência Internacional de Energia

EBB: European Biodiesel Board

HDT: Unidades de Hidrotratamento

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias

P&D : Pesquisa e Desenvolvimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1. Considerações iniciais.....	19
2.2. Definição de óleo diesel.....	22
2.3. Definição de biodiesel.....	23
2.4. Matriz energética mundial e brasileira.....	24
2.5. Biodiesel como alternativa para a matriz energética.....	26
2.6. Vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética.....	28
2.7. Mercado do biodiesel no mundo e no Brasil.....	29
2.8. Capacidade instalada para produção nacional de biodiesel.....	32
2.9. Produção nacional de biodiesel.....	33
2.10. Matérias-primas para o biodiesel.....	33
2.10.1. Óleos vegetais.....	34
2.10.2. Potencialidade produtiva de óleos vegetais.....	36
2.10.3. Rota etílica versus metílica.....	38
2.11. Produção e tecnologia de biodiesel.....	40
2.12. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	41
2.12.1. Catálise enzimática.....	43
2.12.2. Catálise heterogênea.....	43
2.12.3. Catálise homogênea.....	44
2.13. Mecanismo e orbitais de fronteira.....	48
2.14. Especificação do biodiesel.....	51
2.15. Custos de produção do biodiesel.....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1. Materiais.....	57
3.2. Equipamentos.....	57
3.3. Metodologia experimental.....	58
3.3.1. Preparação do catalisador e reação de transesterificação (metilato de sódio)....	59
3.3.2. Preparação do catalisador e reação de transesterificação (hidróxido de potássio).....	60
3.3.3. Procedimento geral para purificação do biodiesel metílico.....	61
3.4. Cálculo do rendimento da reação.....	62

3.5. Métodos de análise.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1. Aspectos técnicos da purificação do biodiesel.....	64
4.1.1. Lavagens e separações de fase.....	64
4.1.2. Secagem do biodiesel.....	66
4.1.3. Filtração do biodiesel.....	66
4.2. Qualidade do biodiesel.....	67
4.3. Rendimento do processo.....	68
4.4. Teor de glicerol na glicerina bruta.....	69
4.4.1. Desenvolvimento de cálculo teórico para determinação do teor de glicerol na glicerina bruta.....	69
4.5. Análise econômica.....	72
4.5.1. Custo de matérias primas e catalisador (biodiesel).....	72
4.5.2. Custos operacionais específicos.....	73
4.5.3. Custo global do biodiesel.....	74
4.6. Análise ambiental.....	75
4.6.1. Análise quantitativa do efluente líquido.....	75
4.6.2. Análise qualitativa do efluente líquido.....	76
5. CONCLUSÃO.....	77
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
7. REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

As necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. Estas fontes são finitas e seu uso intenso fará com que se esgotem rapidamente. Atualmente, muito se discute sobre a importância da busca de novas rotas alternativas de energia. No entanto, estas alternativas devem ser tecnicamente aceitáveis, economicamente competitivas, ambientalmente amigáveis e prontamente disponíveis. Neste aspecto, os óleos vegetais têm atraído a atenção como fonte renovável em potencial para produção de biodiesel como substituto alternativo ao diesel convencional (COSTA NETO, 2000).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, define biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A resolução nº 42, datada de 24/11/2004, trata da inserção desse novo combustível na matriz energética brasileira.

O processo de produção de biodiesel é baseado na transesterificação de óleos vegetais ou de gordura animal com álcool de cadeia curta, usando diferentes tipos de catalisadores como bases inorgânicas, alcóxidos, ácidos minerais, resinas de troca iônica, argilominerais ativadas, hidróxidos duplos lamelares e lipases imobilizadas (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS et al., 2003). Esta reação promove a quebra das moléculas de triglicerídeos e gera uma mistura de ésteres de ácidos graxos.

A transesterificação, utilizando a catálise alcalina, é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido à sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (PETERSON et al., 1996; RAMOS et al., 2003). As reações de transesterificação catalisadas por álcali são mais rápidas do que as conduzidas em meio ácido (VICENTE et al., 2004). Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores como o hidróxido de potássio, carbonato de potássio e alcóxidos, como metilato e etilato de sódio (VICENTE et al., 2004; SCHUCHARDT et al., 1998). Entretanto, o hidróxido de potássio e metilato de sódio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens técnicas e econômicas sobre os carbonatos.

O álcool, considerado agente de transesterificação, deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, o álcool metílico (metanol) é o mais empregado no processo em função do maior rendimento comparado aos demais álcoois (BRANDÃO et al., 2006).

Dentre os óleos vegetais com potencial de obtenção de biodiesel, destaca-se o óleo de soja, por ser o óleo vegetal mais abundante do mundo e a oleaginosa com maior área cultivada no mundo.

A motivação deste trabalho foi a escassez de dissertações que avaliam o desempenho dos principais catalisadores alcalinos (hidróxido de potássio e metilato de sódio) quanto a análise financeira, ambiental e o desempenho do processo de produção de biodiesel mais empregado mundialmente, incluindo a fonte de triglicerídeo (óleo de soja) e álcool (metanol).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: metilato de sódio e hidróxido de potássio na produção de biodiesel na rota metílica utilizando óleo de soja como fonte de triglicerídeo. A avaliação foi dividida em 3 partes: 1- Técnica: Qualidade do biodiesel e da glicerina gerada e a eficiência da conversão de óleo de soja em biodiesel. 2- Econômica: Custo de produção do biodiesel. 3- Ambiental: Geração de resíduo quantitativa e qualitativa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações iniciais

O cenário mundial das reservas petrolíferas, considerando que as reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris (Tabela 2.1) e o consumo anual deste combustível fóssil, estimado em 80 milhões de barris/dia, permite concluir que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046. É importante ressaltar que nesse cálculo não foi contabilizada a tendência do crescimento do consumo, o que leva a conclusão de que, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo diminuirá. Por outra parte, é de se prever que antes do esgotamento das reservas o preço do petróleo ficará tão elevado que, sua utilização como combustível não será mais interessante, denotando necessidade de obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo.

Tabela 2.1. Reservas de petróleo, em bilhões de barris – 2005

Região	Reserva (bilhões de barris)
Oriente Médio	726,6
Europa e Leste Europeu	105,9
América Central e do Sul	102,2
África	101,8
América do Norte	63,6
Ásia-Pacífico	47,7

Fonte: ANP, 2005.

Uma alternativa que apresenta crescente interesse é a utilização de combustíveis obtidos da agricultura.

As experiências com alternativas de combustíveis não são recentes, comprovando a preocupação dos agentes com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas. As primeiras experiências com o uso comercial de óleos vegetais na Europa surgiram nos anos da Segunda Guerra Mundial.

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à injeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do carter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à

polimerização dos triglicerídeos, por meio de suas duplas ligações, que conduzem à formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade e a elevada viscosidade dos óleos vegetais que geram problemas na atomização do combustível. Conseqüentemente, vários estudos estão sendo realizados para desenvolver derivados de óleos vegetais, cujas propriedades e desempenho se aproximam do óleo diesel. Um combustível alternativo deve ter uma técnica praticável, ser economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e prontamente disponível (MOREIRA et al., 2007).

Assim, segue abaixo um breve histórico dos principais fatos associado à utilização de biomassa para fins energéticos no mundo, especialmente biodiesel.

Evolução histórica do biodiesel

- ✓ 1900: Primeiro ensaio por Rudolf Diesel, em Paris, de um motor movido a óleos vegetais.
- ✓ 1937: Concessão da primeira patente para combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), a G. Chavanne, em Bruxelas (Bélgica). Patente nº 422.877.
- ✓ 1938: Primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais: ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina/BEL.
- ✓ 1939-1945: Inúmeros registros de uso comercial na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais.
- ✓ 1975: Lançamento do programa PRO-ÁLCOOL.
- ✓ 1980: Depósito da 1ª Patente de biodiesel no Brasil - Dr. Expedito Parente.
- ✓ 1988: Início da produção de biodiesel na Áustria e na França e primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura.
- ✓ 1997: EUA aprovam biodiesel como combustível alternativo.
- ✓ 1998: Setores de Pesquisa e Desenvolvimento no Brasil retomam os projetos para uso do biodiesel.
- ✓ 2002: Alemanha ultrapassa a marca de 1 milhão ton/ano de produção.
- ✓ 08/2003: Portaria ANP 240 estabelece a regulamentação para a utilização de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos não especificados no País.
- ✓ 12/2003: DECRETO do Governo Federal institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), encarregados da implantação das ações para produção e uso de biodiesel.
- ✓ 24/11/2004: Publicadas as resoluções 41 e 42 da ANP, que instituem a obrigatoriedade de autorização deste órgão para produção de biodiesel, e que estabelece a especificação para

a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção de 2% em volume.

- ✓ 06/12/2004: Lançamento do Programa de Produção e Uso do Biodiesel pelo Governo Federal.
- ✓ 13/01/2005: Publicação da lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.
- ✓ 22/02/2005: Instrução Normativa SRF nº 516, a qual dispõe sobre o Registro Especial a que estão sujeitos os produtores e os importadores de biodiesel, e dá outras providências.
- ✓ 15/03/2005: Instrução Normativa da SRF nº 526, a qual dispõe sobre a opção pelos regimes de incidência da Contribuição para o PIS/PASEP e da Cofins, de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de 29 de dezembro de 2003, e o art. 4º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004.
- ✓ 24/03/2005: Inauguração da primeira usina e posto revendedor de Biodiesel no Brasil (Belo Horizonte/ MG).
- ✓ 19/04/2005: A medida provisória foi à sanção do presidente.

Entretanto outros países já têm experiência com a utilização de biodiesel para fins energéticos. A utilização do biodiesel na Europa começa em 1991, como consequência da política agrícola comunitária, desse ano, que oferece subsídios para a produção agrícola não alimentar, com o que se busca descongestionar os mercados de alimentos, saturados por causa dos generosos subsídios agrícolas. A Alemanha se encontra em plena utilização do biodiesel como combustível, sendo que atualmente ela pode ser considerada a maior produtora e consumidora desse tipo de combustível. As empresas autorizadas pelo governo a utilizar biodiesel, tanto no segmento de carros de passeio, quanto de máquinas agrícolas e veículos de carga são: Audi, BMW, Citroen, Mercedes, Peugeot, Seat, Skoda, Volvo e Volkswagen.

A utilização de biodiesel nos Estados Unidos da América a generalizar-se a partir da motivação americana em melhorar a qualidade do meio ambiente apresentou várias iniciativas, entre as quais encontra-se o programa intitulado de “Programa Ecodiesel”. O mesmo prevê a utilização de biodiesel, nos ônibus escolares das grandes cidades. A proporção de mistura de biodiesel ao óleo diesel que tem sido mais cogitada é a de 20%, chamada de EcoDiesel B -20.

Na Argentina, no início da década de 2000, o Congresso aprovou uma lei, isentando de impostos, por 10 anos, toda a cadeia produtiva do biodiesel, como consequência do preço

baixo das oleaginosas. A implantação de várias fábricas de biodiesel comprova o interesse dos usuários pelos combustíveis alternativos.

2.2. Definição de óleo diesel

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (PETROBRAS, 2007).

A composição em hidrocarbonetos, do óleo diesel, é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Além disso, a distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano (quanto menor o número de insaturações nas moléculas, maior o *número de cetano* do combustível e maior qualidade à combustão) são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PETROBRAS, 2007).

O atual modelo energético brasileiro é apoiado, entre outros pontos, no transporte de cargas por via rodoviária, em detrimento aos transportes ferroviário, fluvial ou por cabotagem. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país, correspondendo a 34% do volume de barril de petróleo. O maior uso do diesel se dá no transporte rodoviário (75%), seguido do setor agropecuário (16%) e geração de energia elétrica (5%). No transporte rodoviário, o consumo de óleo diesel cresceu 2,5% em 2002 e, no setor agropecuário, aumentou 7%. Neste cenário, o óleo diesel é responsável por 35,7% do consumo energético proveniente de fontes fósseis.

2.3. Definição de biodiesel

Por ser um combustível alternativo ao diesel feito a partir de fontes renováveis, passou a ser chamado de biodiesel. Quimicamente o biodiesel é definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtidos na reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (PINTO et al., 2005).

A União Européia considera como biodiesel o éster metílico ou etílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), por meio da Portaria nº 255/2003, define biodiesel como sendo um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100.

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BXX na qual B significa Biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de biodiesel, derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de óleo convencional. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP.

Biodiesel não contém componentes derivados de petróleo, mas pode ser utilizado puro ou misturado em qualquer proporção com o diesel mineral para criar uma mistura diesel/biodiesel. Por ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao petrodiesel pode ser usado nos motores ciclo diesel (com ignição por compressão) sem a necessidade de modificação ou onerosas adaptações.

Como se trata de uma energia limpa, não poluente e que pode ser usada pura ou misturada com o diesel mineral, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados.

A Figura 2.1 apresenta uma comparação interessante entre as estruturas do palmitato de etila e o hexadecano que, em última análise, representam os componentes de referência para o biodiesel e para o diesel de petróleo, respectivamente. Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), que por ser um composto oxigenado, apresentará melhor comportamento frente ao processo de combustão (KUCEK, 2004).

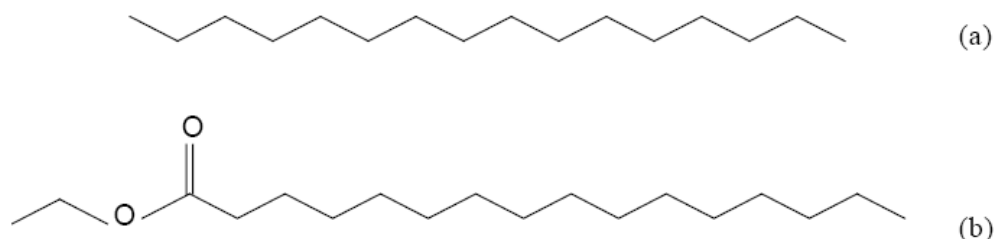


Figura 2.1. Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) (A) e do palmitato de etila (biodiesel) (B)

2.4. Matriz energética mundial e brasileira

A atual matriz energética mundial é composta de fontes não renováveis de carbono fóssil, como petróleo (35,8%), carvão (23,7%) e gás natural (20,1%) (PINTO et al., 2005). A possibilidade de esgotamento e escassez dessas fontes, ainda nesse século, é uma das problemáticas a serem questionadas, além de outras questões, como a poluição decorrente da emissão de gases pelos combustíveis fósseis, agravando o efeito estufa (CO_2 , NO_x , SO_2 , etc.) e conseqüentemente, causando problemas de desastres ambientais. A energia é classificada na Tabela 2.2 em três grupos, convencional, não convencional e exótica.

Tabela 2.2. Fontes geradoras de energia

Convencionais	Não convencionais ou alternativas	Exóticas
Petróleo	Marés, ventos, ondas, xisto	Energia solar (produzida no interior do sol)
Gás natural	Geotérmica	Calor dos oceanos
Carvão	Fissão nuclear	Fusão nuclear
Hidroeletricidade	Solar (produção de calor e/ou eletricidade)	
Biomassa		

Fonte: GOLDEMBERG, 1979.

A principal fonte primária de energia é o petróleo, o mesmo contribui com 35,8% na produção total (Tabela 2.3). Já o gás natural, por apresentar menor teor de poluição, teve maior consumo entre os combustíveis fósseis. Apesar da queima do gás, assim como do carvão e do petróleo, resultar em dióxido de carbono, substância prejudicial à camada de ozônio, seu percentual poluente é menor.

Tabela 2.3. Principais fontes de energia primária

Fonte	Parte do total produzido (%)
Petróleo	35,8
Carvão	23,7
Gás natural	20,1
Energia nuclear	6,6
Outros*	13,8

Fonte: AIE. Agência Internacional de Energia, 2007.

*Combustíveis renováveis e resíduos (11,1%), energia hidroelétrica (2,3%), geotérmica, solar e eólica (0,4%).

No Brasil, há uma variedade de fontes primárias de energia renovável, como energia hidráulica, lenha e derivados da cana-de-açúcar, somando um percentual de 66% do total produzido (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Energia primária – consumo por fonte no Brasil

Fonte	Participação (%)
Eletricidade	39
Óleo diesel	12
Lenha e carvão vegetal	8
Gasolina	6
Óleo combustível	5
Carvão mineral	4
Álcool	3
Outras*	21

Fonte: MME. Ministério de Minas e Energia, 2007.

* Inclui energia nuclear, com maior percentual, e fontes renováveis como energia solar e eólica, com menor participação.

Desenvolver formas de garantir a energia necessária, sem comprometer aspectos ambientais e, ao mesmo tempo, conseguir suprir as necessidades básicas, bem como propiciar melhorias do padrão de vida, segundo critérios racionais e adequados, é parte fundamental do processo de desenvolvimento, no qual a necessidade de que sejam adequadas novas alternativas de fontes de geração de energia esta diretamente relacionada.

O mercado de combustíveis (MME, 2006) tem uma maior dependência de fontes não renováveis (Tabela 2.5). Com o aumento crescente da adição de biodiesel no diesel nas

concentrações de 2 e 5% (B2 e B5), em Janeiro de 2010 atingiremos o patamar de 19,6% de combustíveis renováveis.

Tabela 2.5. Distribuição do mercado de combustíveis (2008)

Combustíveis	Mercado (%) 2008 (B2)	Mercado(%) 2010 (B5)
Óleo diesel	53,4	51,8
Biodiesel	1,1	2,7
Gasolina A	25,8	25,8
Álcool anidro	8,5	8,5
Álcool hidratado	8,4	8,4
Gás natural veicular	2,9	2,9

Fonte: MME. Ministério de Minas e Energia, 2008.

2.5. Biodiesel como alternativa para a matriz energética

Acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil dirigiu sua atenção, no final dos anos 90, para os projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel. Essas iniciativas ficaram circunscritas às áreas de P&D, com especial destaque para as desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária–Embrapa.

Avanços mais significativos foram dados pelo Governo Brasileiro em dezembro de 2003, ao constituir a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), ambos encarregados da implantação das ações para produção e uso do biodiesel.

As principais diretrizes do Programa Nacional de Produção de Biodiesel são:

1. Implantar um programa sustentável, promovendo a inclusão social;
2. Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento;
3. Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

As expectativas criadas pela nova geração de biocombustíveis passam por inúmeras questões de vital importância para o mundo contemporâneo. Destacam-se as de caráter ambiental com medidas mitigadoras do efeito estufa e as oportunidades de geração de emprego e renda em toda a cadeia produtiva dos biocombustíveis.

O Brasil, a partir da década de 80, do século passado, conquistou presença marcante no mercado mundial destacando-se como um dos grandes produtores de biocombustíveis.

Suas vantagens comparativas são significativas frente aos demais países. Um amplo território com clima tropical e subtropical francamente favorável à expansão do cultivo de

grande diversidade de matérias primas potenciais para a produção de biodiesel (Figura 2.2), uma vasta gama de empreendimentos existentes e potenciais, ligados à agroenergia, com significativo incremento na renda do campo e da cidade, despontam como principais alavancas para o desenvolvimento sustentável.



Fonte: EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, 2008.

Figura 2.2. Diversidade de matérias primas no Brasil

A Tabela 2.6 mostra a área agricultável em 1994 e 2002 dos principais países produtores agrícolas e a área potencial e disponível para uso em produção agrícola.

Tabela 2.6. Área agricultável (em milhões de ha)

País	1994-Área plantada	2002-Área plantada	Área disponível
Argentina	27	33	58
Austrália	47	47	78
Brasil	51	63	486
Canadá	46	34	91
China	96	162	40
Europa Ocid.	119	105	134
EUA	188	134	220
Índia	170	190	16
Rússia	132	80	203

Fonte: EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, 2008.

Em suma, o Brasil dispõe das potencialidades que o mundo precisará para se abastecer de Biodiesel.

2.6. Vantagens da inserção do biodiesel na matriz energética

Existem diversas fontes potenciais de oleaginosas, no Brasil, para a produção de biodiesel, dada a ampla diversidade de nosso ecossistema. Essa é uma vantagem comparativa que o país possui em relação a todos os outros produtores de oleaginosas. Além dessa vantagem existem outras mais específicas para a utilização do biodiesel:

- a) Vantagens ecológicas: A emissão de gases da combustão dos motores que operam com biodiesel não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. A produção agrícola que origina as matérias primas para o biodiesel capta CO₂ da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte desse CO₂ é liberada durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta;
- b) Vantagens macroeconômicas: A expansão da demanda por produtos agrícolas deverá gerar oportunidades de emprego e renda para a população rural; a produção de biodiesel poderá ser realizada em localidades próximas dos locais de uso do combustível, evitando o custo desnecessário de uma movimentação redundante; o aproveitamento interno dos óleos vegetais permitirá contornar os baixos preços que predominam nos mercados mundiais aviltados por práticas protecionistas;
- c) Diversificação da matriz energética, através da introdução dos biocombustíveis. É necessário definir uma metodologia específica para os estudos de alternativas de investimentos na introdução de novas tecnologias para a produção e distribuição e logística dos biocombustíveis;
- d) Vantagens financeiras: A produção de biodiesel permitirá atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, habilitando o País a participar no mercado de “bônus de carbono”;
- e) Desenvolvimento regional: A dinâmica da globalização é renovar-se continuamente. Todo padrão de consumo capitalista é ditado pelas escalas mais elevadas, ou seja, por aqueles países detentores do padrão tecnológico mais avançado. Logo, é vital uma reestruturação do sistema produtivo, demonstrando a necessidade

por inovações produtivas, inserindo-se aí a constituição de uma cadeia competitiva do biodiesel como resposta de desenvolvimento local ante ao desafio global;

f) Economia de divisas: no ano de 2004 o Brasil gastou com importações de óleo diesel, aproximadamente US\$ 826 milhões, em dólares correntes (ANP, 2005). Assim se estima que a diminuição de importações com petróleo e derivados, proveniente da mistura de biodiesel a 2% no óleo diesel (B2), gerou uma economia em divisas de US\$ 160 milhões/ ano, enquanto que para a mistura de biodiesel a 5% no óleo geraria uma economia de US\$ 400 milhões/ ano;

O uso do biodiesel reduz as emissões do monóxido de carbono (CO), do material particulado (MP), do óxido de enxofre (SO_x), dos hidrocarbonetos totais (HC) e de grande parte dos hidrocarbonetos tóxicos, que apresentam potencial cancerígeno. No entanto, as emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) aumentam em relação ao diesel mineral, não sendo, entretanto, impedimento para a disseminação do biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. É um incremento pequeno se comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes. Existem alguns estudos em andamento visando a redução de formação do óxido de nitrogênio pelo uso do biodiesel. Há várias estratégias possíveis, como a mudança do tempo de injeção do combustível, a utilização de catalisadores adequados e como mais um exemplo, a identificação da fonte ou propriedade do biodiesel que pode ser modificada para reduzir as emissões de NO_x.

2.7. Mercado do biodiesel no mundo e no Brasil

Os fatores ambientais favorecem a expansão do mercado de produtos combustíveis derivados da biomassa no mundo todo, predominando o etanol, para uso em automóveis e biodiesel para caminhões, ônibus, tratores, transportes marítimos, aquaviários e em motores estacionários para a produção de energia elétrica, nos quais o óleo diesel é o combustível mais utilizado.

Países que integram a União Européia e os EUA já produzem e utilizam o biodiesel comercialmente. Outros países também, tais como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil.

A busca pelo aumento da capacidade de produção de biodiesel vem sendo pautada pelas expectativas de consumo crescente nos próximos anos.

A União Européia produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Atualmente, conta com 120 fábricas e com uma produção em 2006 de 6.069 milhões de toneladas métricas ou equivalente a 6.894 milhões de m³.

As fábricas estão localizadas na Alemanha, na França, na Itália, na Áustria e na Suécia, sendo a Alemanha o país com maior concentração de usinas.

A principal matéria prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a canola e, em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol.

Na Tabela 2.7 pode-se observar a evolução da produção de biodiesel em vários países integrantes da União Européia.

Tabela 2.7. Capacidade de produção da indústria de biodiesel da União Européia.

Países/ mil toneladas métricas ⁽¹⁾	2002	2003	2004	2005	2006
Alemanha	450	715	1.088	1.903	2.681
Áustria	25	32	100	125	134
Bélgica				55	85
Dinamarca	10	40	44	81	81
Eslováquia				89	89
Eslovênia				17	17
Espanha		6	70	100	224
Estônia					20
França	366	357	502	532	775
Itália	210	273	419	827	857
Lituânia				10	10
Polônia				100	150
Portugal				6	146
Reino Unido	3	9	15	129	445
República Tcheca				188	203
Suécia	1	1	8	12	52
Demais Países ⁽²⁾				54	100
Total	1.065	1.433	2.246	4.228	6.069

Fonte: EBB.European Biodiesel Board, 2006.

(1) Cálculo de capacidade produtiva: 330 dias por ano por planta

(2) Demais países da União Européia: Chipre, Grécia, Hungria, Latvia e Malta

Outro importante produtor de biodiesel são os Estados Unidos da América, com 105 fábricas operando com produção de 3.272,8 milhões de m³ em 2006.

A produção de biodiesel nos EUA é realizada principalmente com o óleo de soja, e em menor proporção com óleos variados e reciclagem de óleos de fritura.

Todos os países relacionados dispõem de programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel. Os programas, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao diesel. Os percentuais de mistura do biodiesel ao óleo diesel variam de 2% a 30%. Somente a Alemanha oferta o biodiesel B100 para o consumidor definir o seu uso puro ou na proporção que lhe convém, distribuído em pelo menos 30% dos 16 mil postos de abastecimento de combustível.

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, introduziu, a partir da Lei nº 11.097/05, aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, o biodiesel na matriz energética. Complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral. A partir de janeiro de 2008 é obrigatório, em todo território nacional, a mistura B2, que equivale a 2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo. Em janeiro de 2013, essa obrigatoriedade passará para 5% (B5).

Em função da alta capacidade brasileira de produção de biodiesel o governo antecipou o B3 em Julho de 2008, B4 para Junho de 2009 e B5 para Janeiro de 2010 empregando percentuais de mistura mais elevados mediante a autorização da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estas antecipações são mostradas na Tabela 2.8.

Assim sendo, os estímulos econômicos à produção de biodiesel, no Brasil, decorrem da própria evolução desse mercado cativo e da conquista de mercados externos, cabendo às políticas públicas proporcionar condições para que ele funcione de modo eficiente e atenda aos objetivos de promover a inclusão social e o desenvolvimento das regiões mais carentes, com sustentabilidade em sentido amplo.

A lei prevê a possibilidade de antecipação dos prazos estabelecidos, a ser determinada por resolução do Conselho Nacional de Política Energética.

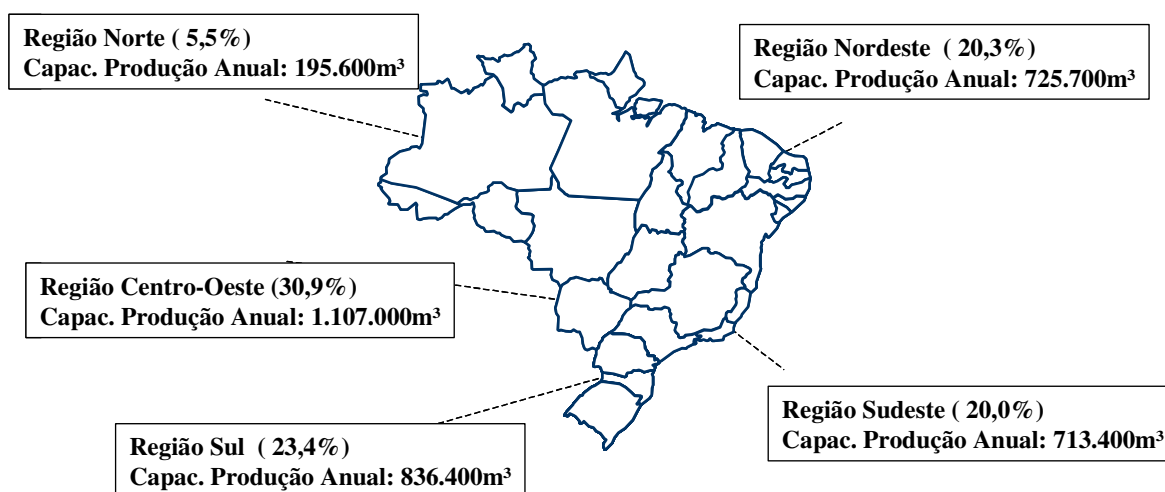
Tabela 2.8. Mistura obrigatória de biodiesel no diesel convencional e antecipações aprovadas pelo governo (Lei 11.097/2005)

Adição de biodiesel no diesel	Lei do Biodiesel (11.097/2005)	Antecipações do governo * confirmadas e aprovadas
2005 a 2007	2% autorizado	2% autorizado
2008		2% e 3% (Julho)
2009		2% e 4% (Junho)
2010	2% obrigatório	5%
2011		5%
2012		5%
2013 em diante	5% obrigatório	5%

Fonte: BIODIESELBR, 2009.

2.8. Capacidade instalada para produção nacional de biodiesel

A abertura do mercado para o segmento do biodiesel através da Lei 11.097/2005 estimulou a instalação de 108 empreendimentos nos mais diversos estados, sendo 52 em produção, o que representa uma capacidade de 3.571 bilhão de litros por ano. Na Figura 2.3 está detalhado o mapa nacional com as plantas de biodiesel autorizadas, com pedido de produção em análise pela ANP e em construção (ANP, 2009).



Fonte: ANP, 2009.

Figura 2.3. Capacidade de produção de biodiesel (2009)

2.9. Produção nacional de biodiesel

A introdução do biodiesel no mercado brasileiro começou timidamente em 2005 e se expandiu ao longo de 2006, 2007, 2008, 2009 e com previsão otimista para os próximos anos em função da mistura crescente no diesel convencional. A Tabela 2.9 mostra a grande evolução da produção de biodiesel no Brasil consolidando como o terceiro maior produtor mundial de biodiesel.

Tabela 2.9. Produção de biodiesel de 2005 a 2009

Ano	2005	2006	2007	2008	2009 * Previsão
Produção (m ³)	736	69.002	404.329	1.167.099	1.717.200

Fonte: ANP, 2009.

2.10. Matérias primas para o biodiesel

As matérias primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras de animais e óleos e gorduras residuais que podem ser utilizados como fonte de triglicerídeos e os álcoois. Os óleos e gorduras reagem com álcool, formando ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel. Podem ser transformados em biodiesel, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, como: grão de amendoim, polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do côco da praia, caroço de algodão, amêndoa do côco de babaçu, semente de girassol, babaçu, semente de mamona, semente de canola, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (RAMOS et al., 2003).

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode se utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto índice de iodo (número de insaturações), que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para o uso direto em motores do ciclo diesel (RAMOS et al., 2003).

Apenas álcoois simples, como o metanol e o etanol têm sido usados na produção de biodiesel. O metanol e o etanol são os mais utilizados em razão de sua cadeia curta e polaridade (COSTA NETO, 2000).

2.10.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres resultantes da condensação de uma molécula de glicerol (triacilgliceróis) com três moléculas de ácidos graxos. São constituídos de ácidos graxos de cadeias curtas ou longas, cujo grau de saturação (sem duplas ligações) ou insaturação (com duplas ligações), é função da origem e tipo de semente (SOONTAG, 1979).

Dentre os óleos vegetais já investigados para a produção de biodiesel, figuram a soja, o girassol, a mamona, o algodão entre outras (RAMOS et al., 2003). Gorduras animais e óleos usados para fritura de alimentos também são utilizados como matérias primas alternativas (MA ; HANNA, 1999). As propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e a qualidade do produto final para fins combustíveis (LANG et al., 2001). Uma das principais propriedades é o índice de iodo, que indica o grau de insaturação do biocombustível, expressando a tendência em sofrer oxidação. Quanto maior for a insaturação de um ácido graxo, maior será o índice. Indica também um alto potencial para a sua degradabilidade, ora por termo-oxidação, ora por ataque de radicais livres. Na Tabela 2.10 apresentamos a composição química, em ácidos graxos, dos principais óleos vegetais e gorduras animais.

Tabela 2.10. Composição química, em ácidos graxos, dos principais óleos vegetais e gorduras animais

FONTE	Nº DE IODO	PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha suína	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8-10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	-	3,0	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

Fonte: MA ; HANNA, 1999.

Para o desenvolvimento do projeto optou-se pela utilização de óleo de soja uma vez que está consolidado como a principal fonte de triglicerídeo para a produção de biodiesel, no Brasil. Suas propriedades químicas e físicas atendem o processo de produção de biodiesel assim como seu grande potencial produtivo.

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e, atualmente, tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos vegetais. Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Apenas como exemplo, dados divulgados pela Abiove (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos de Vegetais) demonstraram que o setor produtivo de soja já está preparado para atender à demanda nacional de misturar até 5% de biodiesel no diesel de petróleo (KUCEK, 2006).

Cerca de 99% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos esteárico (2,0%), linolênico (3,0%), palmítico (11,0%), oléico (20,0%) e linoléico (64%). Além dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, cêras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes merecem destaque os tocoferóis e, principalmente, os fosfatídeos (MORETTO ; FETT, 1998).

Os tocoferóis são componentes antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancidez oxidativa. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação (MORETTO ; FETT, 1998). Esta tendência, que compromete a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel.

Os fosfatídeos correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4). No óleo bruto de soja, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química (MORETTO; FETT, 1998). Na transesterificação, a presença de fosfatídeos, no meio reacional, causa dificuldades na purificação dos ésteres e, conseqüentemente, compromete a qualidade do biodiesel produzido, pois suas propriedades tensoativas limitam a recuperação da glicerina por dificultar a separação de fases (RAMOS et al., 2003). Por outro lado, os fosfatídeos causam danos irreversíveis às partes internas do motor, como aumento de depósitos de carbono e corrosão durante o processo de combustão.

Entretanto, os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa, devido às suas propriedades anfotéricas e comportamento micelar. Este processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem às gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio, silicatos e fosfatos livres (MORETTO; FETT, 1998). Portanto, para que a qualidade no produto final (biodiesel) seja garantida, certos óleos vegetais poderão exigir etapas de pré-tratamento ou de refino e este é certamente o caso da soja, cujo óleo é rico em gomas e fosfolipídios (RAMOS et al., 2003).

Enfim, dada à multiplicidade de matérias primas que hoje existe para a produção de biodiesel, é plausível dizer que, somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade do biodiesel, será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

2.10.2. Potencialidade produtiva de óleos vegetais

O Brasil é um país que por sua extensa área geográfica, clima tropical e subtropical favorece uma ampla diversidade de matérias primas para a produção de biodiesel. Destacam-se, dentre as principais matérias primas para o biodiesel, as oleaginosas, como o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja. São também consideradas matérias primas para biocombustíveis os óleos de descarte, gorduras animais e óleos já utilizados em frituras de alimentos. Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas na produtividade por hectare e na porcentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão. A produtividade obtida também está diretamente associada às condições de clima e do solo, às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento praticadas.

A Tabela 2.11 ilustra a relação das espécies, produtividade e rendimento de acordo com as regiões produtoras:

Tabela 2.11. Relação das espécies, produtividade e rendimento de acordo com as regiões produtoras.

Espécie	Produtividade (toneladas/ha)	Porcentagem de óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Rendimento (tonelada óleo/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	0,5 a 0,9
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	1 a 6
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	0,2 a 0,4

Fonte: MEIRELLES, 2003.

Embora o Brasil apresente excelentes perspectivas de cultivos para várias oleaginosas em diversas regiões do país, nem todas elas dispõem de estudos agrícolas detalhados. O pinhão manso, a macaúba e o babaçu não estão contemplados nesse importante estudo, assim como o dendê não está contemplado para o estudo do Pará e muitas outras oleaginosas indicadas como prováveis fornecedoras de óleo vegetal para a produção do biodiesel também não estão inclusas. Na Tabela 2.12 esta o perfil de produção das principais oleaginosas no Brasil em 2005 e na Tabela 2.13 esta a produção de óleos vegetais também no ano de 2005.

Tabela 2.12. Produção no Brasil das principais oleaginosas em 2005.

Oleaginosa	Produção (%)
Soja	94
Algodão (Caroço)	5
Outros *	1

Fonte: OILWORLD, 2008.

* Sendo a maioria semente de girassol.

Tabela 2.13. Produção no Brasil de óleos vegetais em 2005.

Óleo vegetal	Produção (%)
Soja	90
Algodão (caroço)	4
Outros *	3
Palma (dendê)	2
Girassol	1

Fonte: OILWORLD, 2008.

* Sendo a maioria óleo de mamona e babaçu.

2.10.3. Rota etílica versus metílica

Para o desenvolvimento do projeto optou-se pela utilização de metanol, uma vez que está consolidado como a principal fonte de álcool para a produção de biodiesel no Brasil. A produção de biodiesel pela rota metílica é mais econômica e mais produtiva se comparada à rota etílica (BRANDÃO et al., 2006) isso, em função do menor consumo de metanol (razão molar álcool/óleo), maior conversão de óleo de soja em biodiesel e a separação espontânea de ésteres metílicos da glicerina. Por outro lado, pesa o fato do etanol ser menos tóxico que o metanol e produzido em grande escala no país, a partir de fontes renováveis (SCHUCHARDT et. al., 1998).

Nas Tabelas 2.14 e 2.15 encontram-se um resumo comparativo com as vantagens e desvantagens da rota metílica.

Tabela 2.14. Vantagens da rota metílica.

Vantagens	
1	O consumo de metanol é cerca de 45% menor que de etanol anidro.
2	O preço do metanol é inferior ao preço do etanol.
3	É mais reativo, para obter a mesma taxa de conversão nas mesmas condições operacionais, o tempo de reação é inferior à metade do tempo quando se emprega o etanol.
4	Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% inferior.
5	O rendimento na transformação de óleo de soja em biodiesel é muito superior.
6	Os equipamentos de processo são cerca de um terço do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade.
7	O etanol forma mistura azeotrópica com água, o metanol não. Com isto sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos em equipamentos adicionais de destilação.
8	Ésteres metílicos possuem menor afinidade com a glicerina formada, do que os ésteres etílicos facilitando a separação de fase.

Fonte: BRANDÃO, 2006.

Tabela 2.15. Desvantagens da rota metflica.

Desvantagens	
1	Apesar de poder ser produzido a partir de biomassa, é tradicionalmente sintetizado a partir do gás natural, produto fóssil ao contrário do Etanol que é um combustível renovável.
2	Maior risco de incêndios (mais volátil) e possui chama invisível.
3	Biodiesel etílico possui maior índice de cetano e lubricidade, se comparada ao biodiesel metílico.
4	Impacto ambiental e ocupacional: é bastante tóxico comparado ao etanol.

Fonte: BRANDÃO, 2006

BRANDÃO et al.(2006) realizaram um estudo de otimização em escala de bancada das condições reacionais com objetivo de avaliar a viabilidade técnica e o ajuste ótimo do processo de obtenção do biodiesel metílico e etílico, obtidos a partir da transesterificação do óleo de soja via catálise alcalina: razão óleo/álcool, teor do catalisador e tempo de reação.

As condições ideais para a produção de biodiesel metílico a partir do óleo de soja foram: razão molar óleo/metanol 1:5,84, teor de catalisador de 1,0% p/v (KOH), tempo de reação 90 min e temperatura ambiente, cujo rendimento em massa de biodiesel foi de 98,35 % e teor de ésteres 96,61 %.

As condições ideais para a produção de biodiesel etílico de soja foram: razão molar óleo/etanol 1:11,8, teor de catalisador de 2,0 % p/v (KOH) por peso do óleo vegetal, à temperatura ambiente, com um tempo de reação de 60 minutos. Nessas condições o biodiesel etílico apresentou 97,8 % de teor de ésteres e um rendimento de biodiesel puro igual a 64,1 %.

Neste trabalho foi concluído a superioridade atual da rota metflica sobre a etflica:

- O excesso molar de óleo/álcool é praticamente a metade;
- O consumo de catalisador é a metade;
- O teor de éster similar;
- O rendimento de biodiesel é muito superior: 64,07% contra 98,35%.

No estágio atual e a tendência nos próximos 10 anos é a produção de biodiesel pela rota metflica, pois as vantagens são mais relevantes que as desvantagens.

2.11. Produção e tecnologia de biodiesel

Nas últimas duas décadas houve um avanço respeitável nas pesquisas relativas ao biodiesel, assim, além dos vários testes de motores, algumas plantas piloto começaram a ser construídas em diferentes cidades. Recentemente, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental e passou para as fases iniciais de comercialização (FERREIRA, 2006). As tecnologias empregadas na produção de biodiesel, tendo como insumo básico o óleo vegetal e gordura animal, são predominantemente através dos processos abaixo:

- **Químicos:**
 - Esterificação ácida
 - Transesterificação alcalina
 - Transesterificação heterogênea

- **Bioquímicos:**
 - Transesterificação enzimática
- **Termoquímicos:**
 - Craqueamento catalítico
 - Hidrocraqueamento

Na área termoquímica houve o surgimento do hidrocraqueamento, mais conhecido por H-Bio, que promove a quebra da molécula do óleo por hidrogenação intensa em plantas de HDT (Unidades de hidrotreatamento) instaladas em refinarias, simultaneamente com o tratamento do diesel de petróleo. Também surgiu o craqueamento termocatalítico, que provoca a oxidação da fração glicerina da molécula do óleo e geração de hidrocarbonetos. Em tais processos, não se emprega o álcool e, com isso, oferecem alternativas tecnológicas para a produção industrial de biodiesel, buscando notadamente a redução de investimento em novas planta, no caso do H-Bio, e a descentralização da produção para áreas isoladas, no caso do Craqueamento termocatalítico.

- **Não convencionais:**
 - Transesterificação em solvente supercrítico
 - Transesterificação *in situ*

As tecnologias ditas não convencionais transesterificação com solvente supercrítico e a transesterificação *in situ* são dois exemplos de inovação tecnológica de alto impacto para a produção de biodiesel:

O emprego de solvente em condições supercríticas, como o gás carbônico líquido, favorece o processo de transesterificação que ao final da reação tem a remoção do solvente a partir de uma simples descompressão controlada do reator. O grau de pureza do produto final (biodiesel) é elevado; no entanto, o custo operacional dessa tecnologia não permite ainda sua aplicação em escala industrial.

A tecnologia de transesterificação *in situ* promove toda a reação de alcóolise do óleo, ainda dentro das estruturas dos grãos, que uma vez triturada e filtrada libera a totalidade do conteúdo de óleo já na forma de biodiesel. Por esse avanço, permite-se uma extração plena do óleo, sem comprometer a qualidade do produto. Eliminam-se assim as etapas de extração e refino do óleo vegetal tendo como matéria prima o grão de menor valor de compra. Os co-produtos do processo, como a casca e a polpa, têm destinações valorizadas, respectivamente na produção de fertilizante orgânico e na produção de etanol e ração animal. Em consequência desses fatores, teremos uma significativa redução do custo de produção do biodiesel.

2.12. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel

O processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel é o da transesterificação, na qual um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol.

Por outro lado, o glicerol, inicialmente recuperado em sua forma bruta por processos de decantação (glicerina bruta), deve ser considerado um co-produto de valor agregado, pois existem importantes aplicações comerciais para seu uso em indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (RANESES et al., 1999; ZHANG et al., 2003). É importante destacar que a glicerina é o nome comercial do glicerol, na forma bruta a glicerina contém glicerol, catalisador, excesso de álcool e ácido graxo saponificado.

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como uma reação reversível em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais ilustradas na Figura 2.4: inicialmente, as moléculas de triglicerídeos são convertidas em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até oito átomos de carbono em sua

cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo.

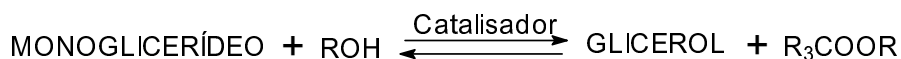
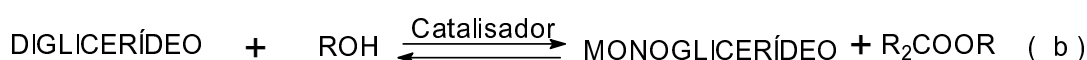
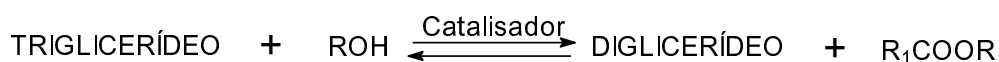
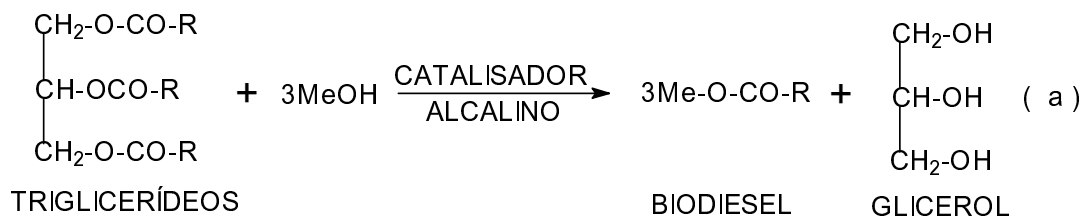


Figura 2.4. Transesterificação de triglicerídeos com álcool. (a) equação geral; (b) três reações consecutivas e reversíveis. R₁, R₂, R₃ e R, representam os grupos alquila.

Com relação à estequiometria da reação, a razão molar entre triglicerídeos e álcool é de 3:1, no entanto, um excesso de álcool geralmente de 4,5 a 6:1 se faz necessário para elevar o rendimento da conversão de triglicerídeos em éster, bem como melhorar a eficiência da etapa de separação entre o biodiesel e glicerol (MACEDO, 2004).

É interessante observar através da Figura 2.5 que em decorrência da estequiometria da reação, um rendimento em ésteres superior a 100% pode ser obtido quando o cálculo de rendimento é efetuado em relação à massa de óleo.

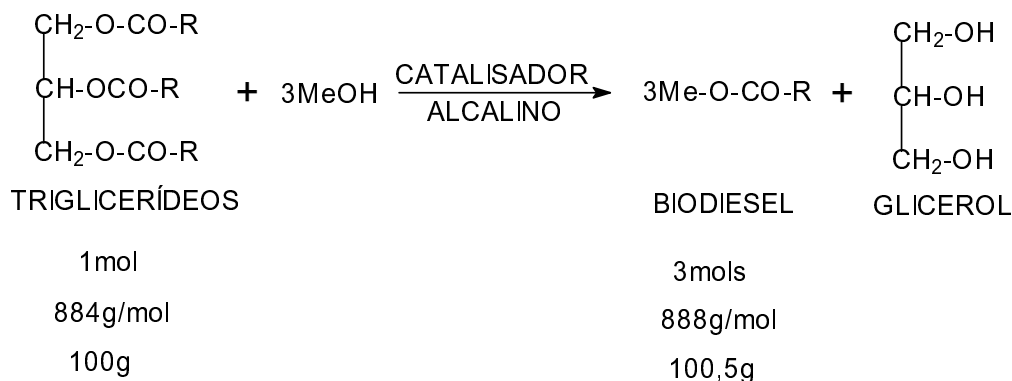


Figura 2.5. Estequiometria da reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo de soja) com metanol para a produção de ésteres metílicos (biodiesel)

A alcoólise de óleos vegetais ou de gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados: como bases inorgânicas (hidróxidos), alcóxidos, ácidos minerais, resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas (lipases) (SCHUCHARDT et al., 1998).

2.12.1. Catálise enzimática

Em processos enzimáticos, são utilizadas as lipases (glicerol éster hidrolases), que são enzimas cuja função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação. As lipases estão presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas, fungos e bactérias, onde desempenham um papel chave na biodegradação de lipídios. Como biocatalisadores, apresentam algumas vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioselectividade e a enantioselectividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (FACIOLI et al., 1998). Como desvantagens, as enzimas ainda apresentam importantes limitações tecnológicas, como o custo, a disponibilidade de mercado (ainda restrita a poucas empresas multinacionais) e a exigência de tempos de reação considerados proibitivos para um processo industrial. No entanto, recentes evoluções na área da tecnologia enzimática tendem a minimizar estes problemas, fazendo com que a tecnologia enzimática possa vir a ser considerada uma alternativa viável a transesterificação.

2.12.2. Catálise heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção (CHOUDARY, 2000; FUKUDA et al., 2001). Também facilitam significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em amplo excesso na síntese. Portanto, não há dúvidas de que essas rotas

tecnológicas apresentam vantagens sobre a catálise homogênea, mas a viabilidade econômica de cada uma delas ainda se encontra bastante incipiente.

2.12.3. Catálise homogênea

Atualmente, a catálise homogênea tem sido a rota tecnológica preferida para a produção de biodiesel. Esta pode se processar em meio ácido ou alcalino.

Catálise homogênea ácida

Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores na alcoólise, preferencialmente, os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. Outra desvantagem é a contaminação com catalisadores ácidos residuais que podem atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão e, por isso, devem ser eliminados completamente do produto final, implicando em muitas etapas de purificação (MA; HANNA, 1999; VICENTE et al., 2004). Contudo, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuam índices de acidez superiores a 1%, tais como os óleos utilizados em frituras. Estes óleos possuem grandes quantidades de ácidos livres que não podem ser transformados em biodiesel via catálise alcalina porque, estando livres, reagem rapidamente com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água.

Catálise homogênea alcalina

Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel, por isto foi utilizada para o desenvolvimento do presente projeto. Pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido a sua maior rapidez, conversão de triglicerídeos em biodiesel e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (MA; HANNA, 1999; ZAGONEL; RAMOS, 2001; PETERSON et al., 2002; RAMOS et al., 2003). As reações de transesterificação catalisadas por álcali são muito rápidas se comparadas às conduzidas em meio ácido (MA; HANNA, 1999; VICENTE et al., 2004). Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo

vegetal. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores alcalinos como os hidróxidos de sódio e potássio, os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (VICENTE et al., 2004; SCHUCHARDT et al., 1998). Entretanto, o hidróxido de potássio (KOH) e metilato de sódio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas e técnicas sobre o hidróxido de sódio, metilato de potássio e os carbonatos de sódio e potássio (VICENTE et al., 2004). Utilizou-se o hidróxido de potássio e o metilato de sódio, por serem mais empregados na catálise alcalina, para analisar o desempenho: técnico, econômico e ambiental das duas “classes” de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel.

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de KOH exige que a matéria prima apresente baixa acidez (menor do que 1mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é a formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool (etanol) para a produção do alcóxido correspondente que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento. A Figura 2.6 mostra as reações de formação de subprodutos, como ácido graxo e sabão.

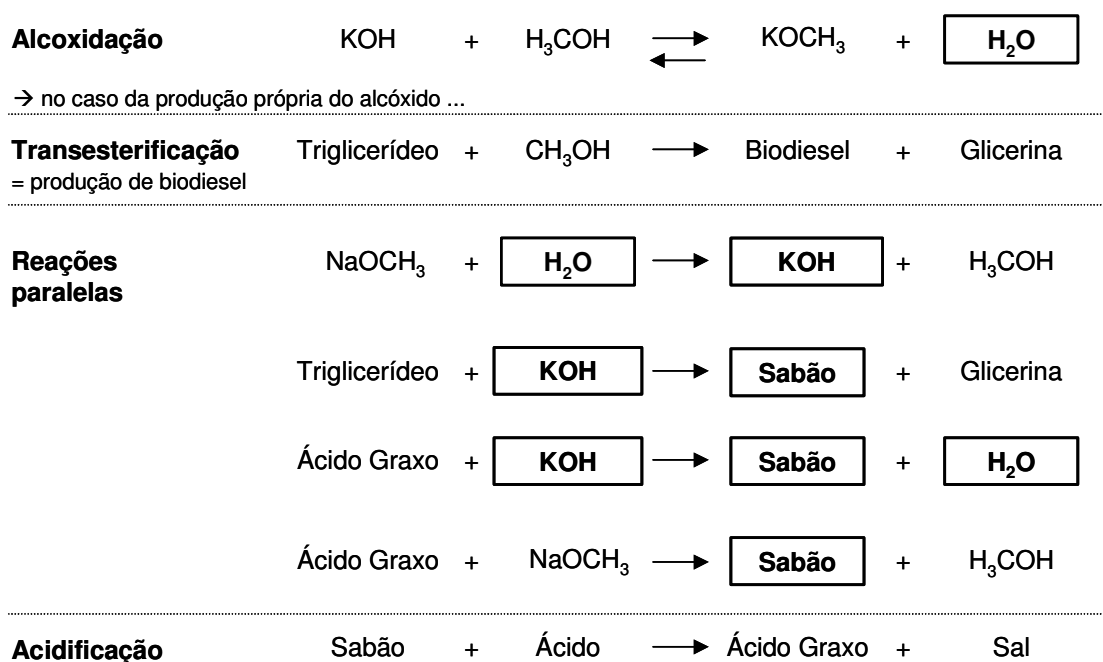


Figura 2.6. Reação de formação do íon alcóxido, transesterificação, reações paralelas e acidificação

Segundo estudos realizados por Vicente et al. (2004) quando os hidróxidos de sódio ou de potássio foram empregados como catalisadores da transesterificação metílica do óleo de girassol, além da saponificação dos triglicerídeos, houve também uma perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicérica. Isto ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases. Como resultado da menor massa molecular do hidróxido de sódio em comparação com a quantidade correspondente de hidróxido de potássio, uma maior concentração de sabão é gerada durante a transesterificação com NaOH. Conseqüentemente, a quantidade de ésteres metílicos dissolvidos na glicerina é maior na reação empregando 1%(m/m) de NaOH, em comparação ao sistema usando 1%(m/m) de KOH, ambos em relação à massa de óleo empregada no processo.

Livre destas restrições, a catálise empregando o alcóxido de metal alcalino (metilato de sódio) fornece rendimentos elevados em pouco tempo, mesmo se aplicados em baixas frações molares (0,5 mol%). No entanto, são comercialmente mais caros que os hidróxidos correspondentes. Um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando a transesterificação metílica em meio alcalino como modelo, encontra-se na Figura 2.7 e a seguir comentadas.

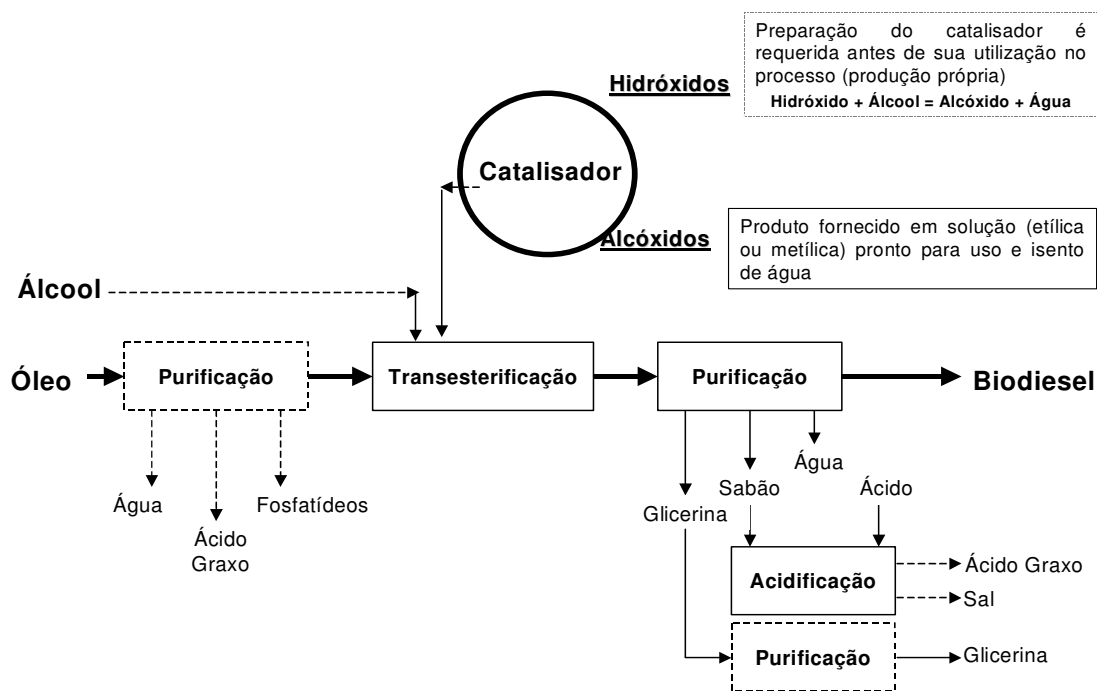


Figura 2.7. Processo de produção de biodiesel metílico em meio alcalino

Para todos os efeitos, a transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação reversível cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e, também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva, o tipo do catalisador e a agitação do meio reacional (MA; HANNA, 1999; RAMOS et al., 2003). Por outro lado, a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de lavagem e/ou adsorção.

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95% e qualidade para atender a especificação para uso automotivo, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar de álcool:óleo de 4,5 a 6:1, uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5 a 1,0% em relação à massa de óleo, temperatura da reação de transesterificação entre 45 a 60°C e realização de 3 lavagens, sendo duas com água com a razão mássica de água:óleo de 3 a 6% e a terceira lavagem com solução ácida de ácido sulfúrico ou fosfórico para neutralizar a basicidade proveniente do catalisador alcalino (MA; HANNA, 1999; FREEDMAN et al., 1986). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação desta recomendação à realidade nacional: (a) primeiramente, cada matéria prima disponível em nosso território requererá um estudo de otimização específico, capaz de identificar as condições que determinem a maior viabilidade técnica; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo.

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (MITTELBACH et al., 1985). Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres ao motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Portanto, é extremamente necessário o emprego de etapas eficientes de lavagem do produto para garantir a remoção total de contaminantes como sabões e glicerol livre ou ligado, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (ANP) para o seu uso no setor automotivo. Outras opções mencionadas na literatura abrangem, além das lavagens aquosas (MITTELBACH, et al., 1983), a destilação do

metanol excedente no meio reacional e a filtração dos sais não removidos na etapa de lavagem.

2.13. Mecanismo e orbitais de fronteira

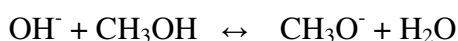
Para o entendimento da cinética e catálise da reação de transesterificação o estudo dos orbitais de fronteira e o mecanismo de reação de transesterificação são passos iniciais e cruciais na compreensão.

A transesterificação ocorre em três etapas consecutivas, onde o triglicerídeo é convertido consecutivamente a diglicerídeo, a monoglicerídeo e finalmente a glicerol, sendo equivalentes as três etapas, uma vez que ocorre a mesma transformação química. Na seleção dos monoglicerídeos, utilizados como moléculas modelos da reação, leva-se em conta que o óleo de soja contém radicais graxos, predominantemente, oléico, linoléico e palmítico. Por tais razões as moléculas modelos são os monoglicerídeos destes radicais graxos:

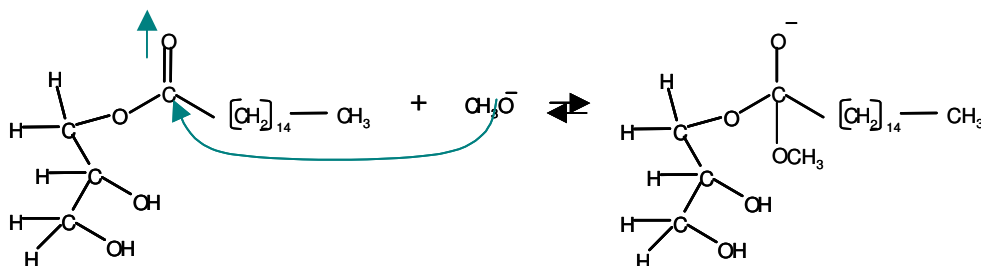
Monoglicerídeos de palmítico 1 e 2 (MGP 1, MGP 2).

Vários mecanismos têm sido propostos para tentar explicar o que acontece durante cada etapa da reação. O mecanismo mais provável foi obtido experimentalmente por Freedman et al. (1984) e Schuchardt et al. (1998) e está descrito a seguir:

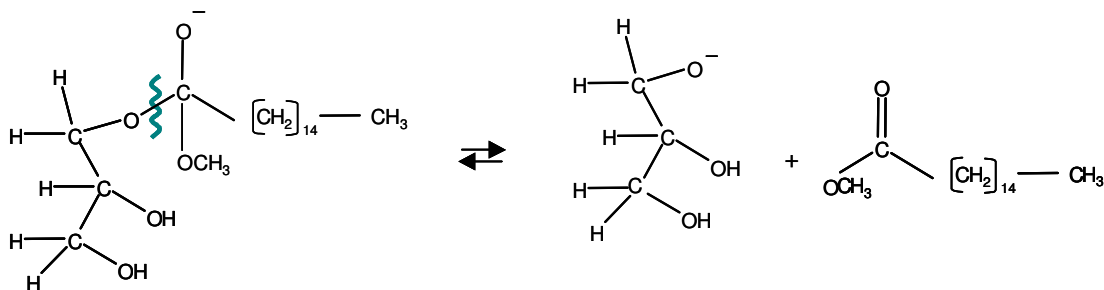
Etapa 1: Formação do alcóxido:



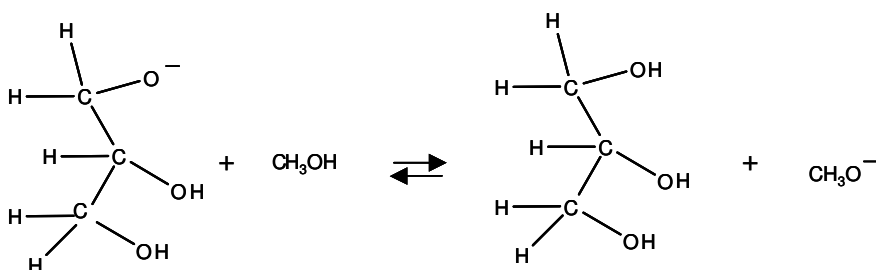
Etapa 2: Metóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da molécula de MGP 1 para formar um intermediário tetraédrico (*Intermediário 1*)



Etapa 3: O par de elétrons livres que tem o oxigênio do intermediário1 desloca-se até o carbono, provocando a saída do ânion do glicerol e formando o éster, ocorrendo a quebra da ligação entre o oxigênio do glicerol e o carbono do éster.



Etapa 4: O ânion do glicerol reage com o metanol



Observa-se na Figura 2.8 que a menor diferença de energia entre os orbitais ocorre entre o LUMO dos alcóxidos e o HOMO dos glicerídeos.

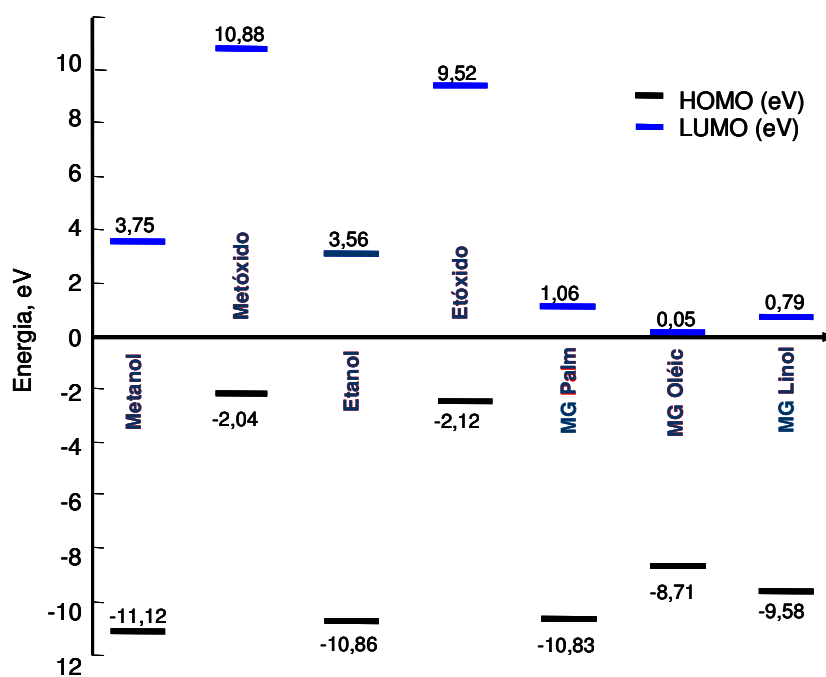


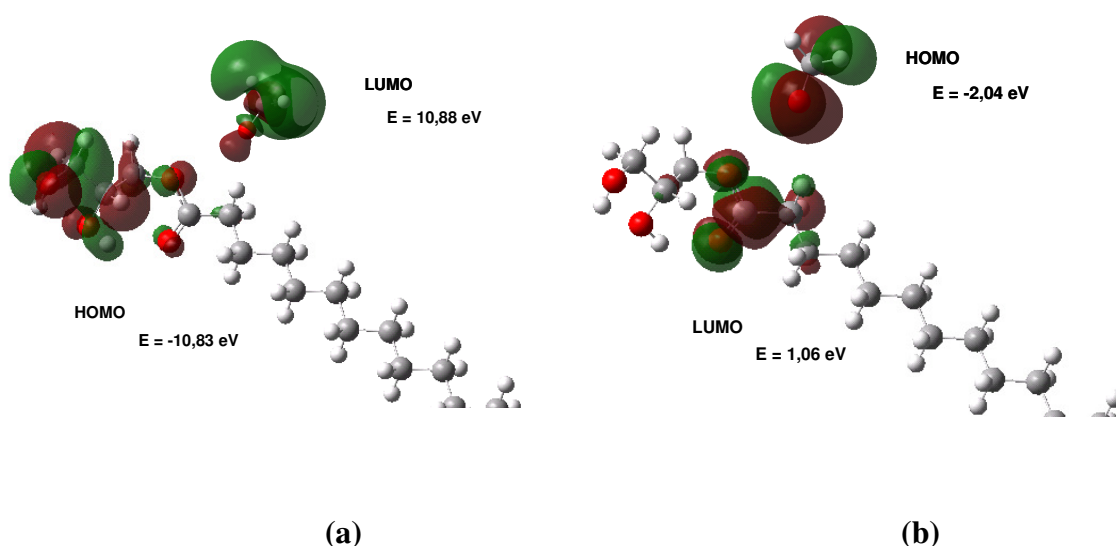
Figura 2.8. Energias dos orbitais HOMO e LUMO dos glicerídeos e álcoois.

Esta aproximação das energias favorece a reação com os glicerídeos. Sem a presença do alcóxido, a reação ocorre com morosidade ou pode não ocorrer. Pois a efetiva combinação entre os orbitais que participam ocorrerá, se estes possuírem energias similares (TAPANES et al., 2006).

Numa análise espacial dos orbitais HOMO e LUMO do metóxido e HOMO e LUMO da molécula do monoglicerídeo palmítico é possível observar simetria entre os dois orbitais fronteira da figura 2.9, que é um dos requisitos para que haja a reação intermolecular.

Constata-se que os lóbulos de ambos orbitais são regulares em tamanho e em pólos energéticos, e que as energias são próximas com delta de energia de 3,1 eV, sendo os orbitais equivalentes energética e espacialmente, pode ocorrer a combinação deles. O mesmo não ocorre na interação dos orbitais LUMO do metanol e HOMO do monoglicerídeo, sendo a diferença de energia muito maior (21,71 eV) e espacialmente bem diferentes os orbitais.

Na transesterificação básica dos monoglicerídeos com metanol e etanol, os resultados obtidos demonstraram a correspondência com o mecanismo proposto por Freedman et al.(1984) e Schuchardt et al.(1998), onde ocorre primeiro a quebra da ligação que une a parte do glicerol com o éster e só depois entra o hidrogênio. Este ponto de vista cinético justifica a utilização do etanol ou metanol, embora as energias de ativação das reações com etanol sejam maiores do que com metanol, as diferenças entre estas energias de ativação na etapa determinante resultam aproximadamente iguais.



Fonte: TAPANES, 2006.

Figura 2.9. Estrutura espacial dos orbitais: a) interação orbital HOMO do monoglicerídeo - LUMO do metóxido; b) Interação orbital HOMO do metóxido - LUMO do monoglicerídeo.

2.14. Especificação do biodiesel

Em função da importância do biodiesel e de sua regulamentação para sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel constitui um fator primordial para sua adoção ser bem sucedida. A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso.

Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais na preocupação com as especificações do biodiesel.

Através da Portaria 255 de 15/09/03, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu as especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado no óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP 240, de 25 de agosto de 2003. Posteriormente saiu a especificação definitiva para o biodiesel no Brasil, através da resolução ANP nº 42. Em 20 de março de 2008 através da resolução ANP nº 07 foi estabelecida a nova especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional, revogando a Resolução ANP nº 42. A ANP manteve a flexibilidade para a produção de biodiesel com as diferentes oleaginosas brasileiras. Foram utilizados neste trabalho os parâmetros da especificação da ANP nº 42, pois os experimentos foram realizados antes da nova resolução.

O biodiesel de óleos vegetais em um programa de larga escala e com especificações extremamente rígidas deverá ser avaliado para cada oleaginosa e cada uso, porque características físico-químicas podem ser diversas de um óleo para outro.

Aspectos técnicos da especificação nacional de biodiesel

A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa.

A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão.

Os valores adotados pela ANP resultaram de um amplo processo de consulta, com fabricantes de motores e sistemas de injeção, produtores de biodiesel e diesel, universidades e centros de pesquisa. A tecnologia atual de biodiesel buscou harmonizar os diferentes pontos de vista, sob o interesse maior do consumidor.

Alguns itens possuem a informação anotar, significando que a ANP não estabeleceu um valor máximo ou mínimo. Nas análises, esses campos devem ser anotados para referência. Existem vários motivos para a ANP se posicionar dessa maneira, em se tratando da viscosidade (a mistura B20 deve atender a especificada para o diesel) e do índice de iôdo (indicador do número de ligações duplas e portanto do nível de insaturação do biodiesel).

Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias primas, como a mamona (alta viscosidade) ou a soja e girassol (alto teor de ácido linoléico, polinsaturado e portanto com alto número de iôdo). A Tabela 2.16 apresenta uma comparação entre a especificação do biodiesel B100.

Tabela 2.16. Especificações do biodiesel B100 (ANP 42)

	Características	Unidade	Limite	Método		
				ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
1	Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
2	Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	7148	1298	-
3	Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	Anotar	10441	445	EN ISO 3104
4	Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	-	2709	-
5	Contaminação total	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
6	Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO3679
7	Teor de éster	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
8	Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360	-	1160	-
9	Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,1	-	4530	EN ISO 10370
10	Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	9842	874	ISO 3987
11	Enxofre total	% massa	Anotar	-	4294	EN ISO 14596
12	Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
14	Cálcio + Magnésio	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
15	Fósforo	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
16	Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
17	Número de cetano	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
18	Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-7	14747	6371	-
19	Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	14448	664	EN 14104
20	Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584	EN 14105
21	Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	EN 14105
22	Monoglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
23	Diglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
24	Triglicerídeos	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105
25	Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110
26	Índice de iodo		Anotar	-	-	EN 14111
27	Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2008.

Para o monitoramento da qualidade do biodiesel produzido nos experimentos, deste trabalho, foi analisado os seguintes parâmetros que podem ser influenciados pelo desempenho dos catalisadores: água e metanol residual, glicerina total, teor de sódio e de potássio no biodiesel.

2.15. Custo de produção do biodiesel

O custo de produção do biodiesel envolve custos com matéria prima (óleo vegetal e álcool), catalisador, mão de obra, energia, tratamento de efluentes e resíduos, custos administrativos e financeiros (custos de capital) além da margem do produtor. Para facilitar o entendimento do custo total do biodiesel, foram desconsideradas as etapas agrícolas, compostas pela plantação e esmagamento para obtenção do óleo de soja. Considera-se o preço de óleo de soja baseado na Bolsa de Chicago. O custo de distribuição envolve custos de pós-produção, tais como transporte, mistura com óleo diesel, estocagem e revenda.

Na Europa e nos Estados Unidos o custo do biodiesel é hoje uma e meia a três vezes maior do que o diesel mineral. Não há previsão de reduções importantes desse custo no futuro. O biodiesel é justificado por externalidades positivas como o meio ambiente, geração de emprego, segurança e balanço de pagamentos. O mesmo ocorreria no Brasil, com exceção possível no caso da mamona e pinhão manso ou algumas oleaginosas que poderiam evoluir muito com a pesquisa agrícola. Contudo, é preciso conhecer de modo detalhado os custos atuais e esperados no futuro.

O custo de distribuição e de revenda do biodiesel pode ser considerado o mesmo que o do diesel, ou seja, R\$ 0,22 por litro. Este valor será desconsiderado em função da retirada atual ser de responsabilidade das distribuidoras que adquirem o produto nos leilões da Agência Nacional de Petróleo.

Este modelo é baseado puramente no biodiesel produzido da soja. Há diferenças entre as cotações dos outros óleos vegetais (como o girassol, o dendê, a palma, etc.), que tornam o preço final do produto diferenciado. Além disso, existe também o biodiesel produzido através de óleos residuais, tais como frituras de lanchonetes e supermercados, que entram na função de produção como um crédito. Isso ocorre porque os produtores de biodiesel estariam recebendo dinheiro para descartar estes resíduos, para tais estabelecimentos. Porém, as limitações de oferta não tornam este cenário sustentável em escala industrial. A Tabela 2.17

mostra os custos de produção por litro, supondo o preço do óleo de soja refinado a R\$ 2.000,00/Tonelada.

Tabela 2.17 – Custo de produção de biodiesel metílico de óleo de soja

Custo	R\$/ Kg	%
Matéria prima*	2,21	86,7
Custos industriais**	0,34	13,3
Total	2,55	100

*Matéria-prima: Óleo de soja e metanol.

**Custos industriais: Energia elétrica, óleo combustível para geração de vapor, nitrogênio, catalisador alcalino, material auxiliar de produção, tratamento de efluente, manutenção, depreciação, despesas administrativas e comerciais.

Na Tabela 2.18 esta detalhada a composição de custo operacional (com o custo de óleo) e na Tabela 2.19 a composição de custo operacional específico (sem o custo do óleo). Estes custos são baseados para plantas com capacidade anual de 100.000 m³ e como fonte de matéria prima, óleo de soja e metanol.

Tabela 2.18. Distribuição de custo operacional total (incluindo custo do óleo de soja)

Componente de custo	%
Óleo de soja	80,0
Componentes químicos (metanol, catalisador, ácido sulfúrico)	10,1
Depreciação	3,8
Manutenção, tratamento de efluente e material auxiliar de produção	3,2
Energia	1,6
Mão de obra	1,3
Total	100,0

Tabela 2.19. Distribuição de custo operacional específico (sem o custo do óleo de soja)

Componente de custo	%
Componentes químicos	51,0
Depreciação	19,0
Manutenção, tratamento de efluente e material auxiliar de produção	16,0
Energia	8,0
Mão de obra	6,0
Total	100,0

Avaliando a Tabela 2.18 pode-se observar a grande importância do custo do óleo de soja que representa 80% do custo total de produção, por isto a escolha do catalisador com melhor desempenho técnico, econômico e ambiental é fundamental para a viabilidade da produção de biodiesel no Brasil, em escala industrial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os experimentos foram realizados com os seguintes materiais de partida na síntese de biodiesel:

- Óleo de soja refinado (Cargil);
- Metanol (GPC Química)
- Metilato de sódio a 30% em metanol (Servatis S. A.)
- Hidróxido de potássio (Sulatlântica S.A.)

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.1, e os equipamentos de análise na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Tipo de equipamentos utilizados nos experimentos

Equipamentos	Capacidade
Reator de vidro encamisado com condensador	2000 mL
Sistema de agitação (reator)	Rotação (320 rpm)
Banho de Aquecimento (reator)	até 300°C
Sistema de vácuo	100 mmHg abs
Sistema de filtração hermeticamente fechado	50 g

Tabela 3.2. Tipo de equipamentos de análise utilizados nos experimentos

Equipamentos de análise	Tipo de análise	Modelo
Balança analítica	Pesagem dos materiais	BL2200H (Shimadzu)
Medidor de pH (Potenciômetro)	Medidor de pH	Titrande 809 (Metrohm)
Aparelho Karl Fischer	Teor de água	Titrande 841 (Metrohm)
Cromatógrafo a gás	Determinação de glicerol livre e total e metanol	GC-2010 (Shimadzu)
Espectrofotômetro de absorção atômica	Determinação de sódio e potássio	AA-6200 (Shimadzu)
Titulador e digestor	Determinação de DQO	Quimis Q325

Na Figura 3.1 está o reator de vidro que foi utilizado para fazer os experimentos incluindo a reação de transesterificação e etapas de purificação (lavagens e secagem do biodiesel).



Figura 3.1. Reator de vidro

3.3. Metodologia experimental

Os ésteres metílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado com metanol, em excesso estequiométrico, empregando o hidróxido de potássio e metilato de sódio. O teor de água presente no metanol foi determinado através do método de titulação de Karl-Fischer, a acidez do óleo de soja foi realizada pelo método AOCS Ca 5a-40 e o teor de metilato de sódio e hidróxido de potássio foram analisados por titulação ácido-base.

Para que resultados mais conclusivos da avaliação do desempenho dos catalisadores pudessem ser obtidos, na transesterificação metílica do óleo de soja refinado, as condições experimentais são (VICENTE, 2004; MA; HANNA, 1999; FREEDMAN et al., 1986):

Foram realizados 3 experimentos com cada tipo de catalisador, metilato de sódio (experimento 1 a 3) e hidróxido de potássio (4 a 6) utilizando a mesma temperatura de reação, equipamentos (reator), tempo de reação, razão molar metanol:óleo (RM) de 6:1, catálise alcalina com concentrações de 0,7 a 0,9% para o hidróxido de potássio e 1,7 a 1,9% para o metilato de sódio, em função de serem as faixas mais empregadas na produção de biodiesel.

Nas etapas de purificação, que compreendem a separação da fase da glicerina do biodiesel por decantação e as etapas de lavagens com água para remoção de sais e ácidos graxos gerados na transesterificação alcalina, secagem e filtração do biodiesel, foram utilizados os mesmos parâmetros (tempo de decantação, temperatura para separação de fase, secagem do biodiesel e cartuchos novos na etapa de filtração).

A metodologia experimental foi dividida em 2 etapas:

- Preparação do catalisador e reação de transesterificação (metilato de sódio e hidróxido de potássio);
- Procedimento geral de purificação do biodiesel (lavagens, secagem e filtração).

3.3.1. Preparação do catalisador e reação de transesterificação (metilato de sódio)

Preparação do catalisador

O metilato de sódio por se tratar de um produto comercial não foi preparado no laboratório. Foi fornecido pela empresa Servatis, foi realizada análise do teor de metilato de sódio e água.

Transesterificação (Experimentos 1 a 3: Metilato de sódio a 30% em metanol)

EXPERIMENTO 1: Em um reator de vidro borossilicato, encamisado, capacidade para 2000 mL, munido de agitação mecânica, termômetro, funil de adição, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50 a 52° C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão m/m ($m = 1328,8\text{g}$ de óleo refinado / $m = 203,9\text{g}$ de metanol). A razão do catalisador (metilato de sódio / óleo refinado) é de 1,9% m/m ou seja 25,2g de metilato de sódio a 30%. Sob agitação de 320rpm deixou-se reagir por 60 minutos.

EXPERIMENTO 2: Em um reator de vidro borossilicato, encamisado, capacidade para 2000 mL, munido de agitação mecânica, termômetro, funil de adição, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50 a 52° C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão m/m ($m = 1328,8\text{g}$ de óleo refinado / $m = 204,8\text{g}$ de metanol). A razão m/m do catalisador Metilato de sódio / óleo refinado é de 1,8% m/m ou seja 24,1g de metilato de sódio a 30%. Sob agitação de 320rpm deixou-se reagir por 60 minutos.

EXPERIMENTO 3: Em um reator de vidro borossilicato, encamisado, capacidade para 2000mL, munido de agitação mecânica, termômetro, funil de adição, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50 a 52° C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão ($m = 1149\text{g}$ de óleo refinado / $m = 177,9\text{g}$ de metanol). A razão m/m do catalisador metilato de sódio / óleo refinado é de 1,7% m/m ou seja 19,5g de metilato de sódio a 30%. Sob agitação de 320rpm deixou-se reagir por 60 minutos. A Tabela 3.3 mostra o resumo dos experimentos 1 a 3.

Tabela 3.3. Resumo dos experimentos 1 a 3

Operação	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Média
Massa de óleo refinado (g)	1328,8	1328,8	1149	1268,9
Massa de metanol (g) *	203,9	204,8	177,9	195,5
Razão molar metanol:óleo (RM)	4,6	4,6	4,6	4,6
Massa do catalisador (metilato de sódio) (g)	25,2	23,9	19,5	22,9
Razão catalisador:óleo (%m/m)	1,90	1,80	1,70	1,8
Tempo de reação (temp. 50° -52° C)	1h	1h	1h	1h
Tempo de decantação (temp. 50° -52° C)	5h	5h	5h	5h

* Esta incluso na razão molar metanol:óleo, o metanol da solução do metilato de sódio (70%).

3.3.2. Preparação do catalisador e reação de transesterificação (hidróxido de potássio)

Preparação do catalisador: Em um béquer de 500 mL, munido com agitador magnético e banho maria a 20°C, sob agitação, foram adicionados 30% da massa de metanol da reação de transesterificação e adicionou-se lentamente o hidróxido de potássio. A adição do hidróxido de potássio deve ser lenta, para manter a temperatura ambiente do meio de reação até a total solubilização. A concentração final da solução foi obtida pela adição de metanol.

Transesterificação (experimentos 4 a 6: hidróxido de potássio)

EXPERIMENTO 4: Em um reator de vidro, previamente descrito, com capacidade para 2000mL, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50 a 52°C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão m/m ($m = 1144,8\text{g}$ de óleo refinado / $m = 190,7\text{g}$ de metanol). A razão do hidróxido de potássio / óleo refinado é de 0,7% m/m ou seja $m = 8,0\text{g}$ solução metanólica de hidróxido de potássio. Sob agitação a 320rpm deixou-se reagir por 60minutos.

EXPERIMENTO 5: Em um reator de vidro borossilicato, encamisado, com capacidade para 2000mL, munido de agitação mecânica, termômetro, funil de adição, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50°C a 52°C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão m/m ($m = 1144,8\text{g}$ de óleo refinado / $m = 190,7\text{g}$ de metanol). A razão do hidróxido de potássio / óleo refinado é de 0,8% m/m ou seja $m = 9,2\text{g}$ de solução metanólica de hidróxido de potássio. Sob agitação a 320rpm deixou-se reagir por 60minutos.

EXPERIMENTO 6: Em um reator de vidro borossilicato, encamisado, capacidade para 2000mL, munido de agitação mecânica, termômetro, funil de adição, sob atmosfera inerte e temperatura entre 50°C a 52°C, colocou-se óleo refinado e metanol na razão (m = 1144,8g de óleo refinado / 1910,7g de metanol). A razão do hidróxido de potássio / óleo refinado é de 0,9% m/m ou seja m = 10,3g de solução metanólica de hidróxido de potássio. Sob agitação a 320rpm deixou-se reagir por 60minutos. A Tabela 3.4 mostra um resumo dos experimentos 4 a 6.

Tabela 3.4. Resumo dos experimentos 4 a 6

Operação	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Média
Massa de óleo refinado (g)	1144,8	1144,8	1144,8	1144,8
Massa de metanol (g)	190,7	190,7	190,7	190,7
Razão molar metanol:óleo (RM)	4,6	4,6	4,6	4,6
Massa do catalisador (hidróxido de potássio) (g)	8,0	9,2	10,3	9,2
Razão catalisador:óleo (%m/m)	0,70	0,80	0,90	0,8
Tempo de reação (temp. 50° -52° C)	1h	1h	1h	1h
Tempo de decantação (temp. 50° -52° C)	5h	5h	5h	5h

Considerações:

Os volumes dos lotes 3, 4, 5 e 6 foram ajustados em função da quantidade de óleo de soja disponível (cerca 7kg para 6 lotes) conforme Tabela 3.3 e 3.4. Mantendo as razões de matéria prima e metodologia experimental.

3.3.3 Procedimento geral para purificação do biodiesel metílico

Depois de finalizado o tempo de 60 minutos para a reação de transesterificação, o agitador foi desligado e mantido em decantação por 5 horas na temperatura entre 50 a 52° C. Após 5 horas de decantação foi realizada a separação das fases, sendo a fase superior (biodiesel) e fase inferior (glicerina bruta).

A fase superior (biodiesel) foi purificada através de 2 lavagens com água. Para cada lavagem foi utilizado o equivalente a 3% m/m em água referente à massa de óleo refinado adicionado no reator. Na primeira lavagem foi adicionado 3% m/m de água, em seguida agitou-se por 20 minutos a 320rpm, mantida a temperatura entre 50 a 52°C. O agitador foi desligado e o sistema mantido em decantação por 5 horas na temperatura entre 50 a 52°C.

Após 5 horas de decantação foi realizada a separação das fases, sendo a fase superior (biodiesel) e a fase inferior (1ª fase aquosa).

Na segunda lavagem foi adicionado 3% m/m de água, em seguida agitou-se por 20 minutos a 320rpm, mantendo a temperatura entre 50 a 52°C. O agitador foi desligado deixando o sistema em decantação por 5 horas na temperatura entre 50 a 52°C. Após 5 horas de decantação foi realizada a separação das fases, sendo a fase superior (biodiesel) e a fase inferior (2ª fase aquosa). Após a segunda lavagem foi retirada amostra de 5,0 g de biodiesel e analisado o teor de acidez para certificar que foi menor que 0,002%.

Após as etapas de lavagem foi realizada a secagem do biodiesel a vácuo para remoção do metanol e água, até umidade inferior a 500 ppm. Em seguida, o biodiesel foi resfriado para 30°C e filtrado através de um filtro de papel de 10 microns (para remoção de sais de sódio e/ou potássio).

Considerações:

- a) Com objetivo de avaliar a influência da taxa de lavagem nas etapas de purificação do biodiesel, foi realizado um experimento de lavagem para cada catalisador (experimento 2 e 5) com taxa de lavagem equivalente a 6% m/m em água, referente à massa de óleo refinado adicionado no reator.
- b) Em todas as fases aquosas foram analisadas a DQO de forma a quantificar a qualidade do resíduo gerado.

3.4. Cálculo do rendimento da reação

O rendimento mássico da reação foi definido como o valor que expressa a massa de biodiesel obtida após a secagem e filtração (M_{BIO}) em relação à massa de óleo de soja empregada (M_{O}). A equação usada para o cálculo do rendimento é:

$$R = \frac{M_{\text{BIO}}}{M_{\text{O}}} \cdot 100$$

3.5. Métodos de análise

Os métodos de análise utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Métodos de análise utilizados nos ensaios

Método de Análise	Análise	Tipo de análise
EN 14105	Glicerol livre e total	Cromatografia a gás
EN 14110	Determinação de metanol	Cromatografia a gás
EN 14108	Determinação de sódio	Absorção atômica
EN 14109	Determinação de potássio	Absorção atômica
AOCS Ca 5a-40	Acidez do óleo de soja e biodiesel	Titulação ácido-base
AOCS Ca 5a-56	Determinação de glicerol	Titulação ácido-base
Karl Fischer	Teor de água	Karl Fischer
Titulação ácido-base	Teor de KOH e metilato de sódio	Titulação ácido-base
Método refluxo aberto	Determinação de DQO	Titulação e digestão

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Os ésteres metílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado (acidez de 1,22% e 0,08% de água) com metanol (pureza 99,8% e 0,08% água) em excesso estequiométrico empregando hidróxido de potássio (87% KOH, 2% de Na₂CO₃ e 11% de água) e metilato de sódio (30% metilato e 0,06% de água) como catalisadores.

As análises têm como objetivo avaliar o catalisador com melhor desempenho por isto, os catalisadores foram avaliados pela média dos 3 lotes e não de forma isolada, com exceção de resultados atípicos.

4.1. Aspectos técnicos da purificação do biodiesel

4.1.1. Lavagens e separações de fase

A reação de transesterificação e as lavagens dos experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram realizadas de acordo com a metodologia experimental. A Tabela 4.1, mostra os resultados das separações de fase glicerínica e teor de sabão após a segunda lavagem.

Tabela 4.1. Teor de glicerina e sabão

Parâmetro	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Massa de óleo refinado (g)	1328,8	1328,8	1149	1268,9	1144,8	1144,8	1144,8	1144,8
Razão óleo/cat.(%)	1,90%	1,80%	1,70%	0,018	0,70%	0,80%	0,90%	0,008
Glicerina (g)	222	215,1	185,8	207,6	207,3	211,1	222,9	213,8
Glicerina/Óleo (%)	16,7	16,2	16,2	16,4	18,1	18,4	19,5	18,7
Teor de sabão (%)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005

As separações de fases foram nítidas e sem formação de emulsão, comprovando a eficácia da metodologia experimental, porém nos lotes catalisados com metilato de sódio (Figura 4.1) os tempos de decantação médios para que o biodiesel (parte superior) apresentasse separação total da glicerina (parte inferior) foram de 2 horas contra 3 horas com

hidróxido de potássio (Figura 4.2). Esta diferença representa uma redução de 50% no tempo de decantação.

Através da Tabela 4.1 verificou-se que os experimentos com metilato de sódio (16,4%) apresentaram menor geração de glicerina em relação aos experimentos com hidróxido de potássio (18,7%), este acréscimo de 14,2% foi consequência da maior formação de sabão.

Os experimentos realizados com metilato de sódio (0,0002%) apresentaram teor de sabão inferior aos experimentos com hidróxido de potássio (0,0005%), porém todos experimentos apresentaram resultados abaixo do limite de 0,002%. Os baixos teores de sabão obtidos são explicados pela boa separação de fase, a visibilidade no reator que permite melhor finalização desta separação e as condições experimentais (VICENTE, 2004; MA; HANNA, 1999).

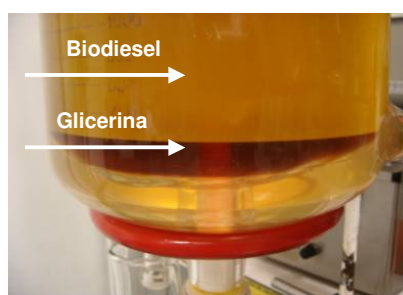


Figura 4.1. Etapa de decantação após 2 horas em repouso: experimento 1

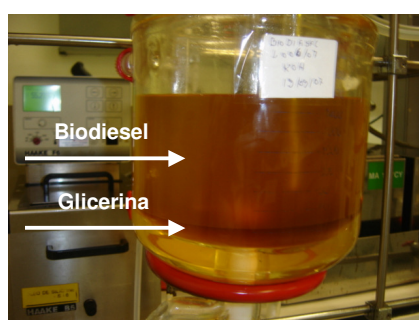


Figura 4.2. Etapa de decantação após 3 horas em repouso: experimento 4

Nos experimentos 2 e 5 onde foi utilizado na lavagem o equivalente a 6% m/m em água, referente à massa de óleo refinado adicionado no reator, não foram observadas melhorias significativas no tempo de decantação e na redução do teor de sabão, que justifique o aumento de água na lavagem e conseqüente aumento na geração de efluente.

4.1.2. Secagem do biodiesel

A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos na etapa de secagem do biodiesel para a remoção de água e metanol.

Tabela 4.2. Tempo de secagem (destilação) e teor de água no biodiesel

Parâmetro	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Tempo de destilação (min)	180	180	180	180	360	240	240	280
Massa destilada (g)	16,6	6,1	4	9	4,7	5,5	20	10
Umidade (ppm)	400	500	200	367	200	300	300	267

Avaliando os resultados verificou-se redução de 55,6% no tempo da destilação dos experimentos em que foram utilizados o metilato de sódio. Esta diferença se deve à maior presença de sais no biodiesel nos lotes com hidróxido de potássio e conseqüente aumento no ponto de ebulição.

4.1.3. Filtração do biodiesel

Nos experimentos com hidróxido de potássio a retenção média de sais foi 21,5% superior aos experimentos com metilato de sódio. A Figura 4.3 mostra os filtros após a filtração dos experimentos 3 (metilato de sódio) e 4 (hidróxido de potássio).

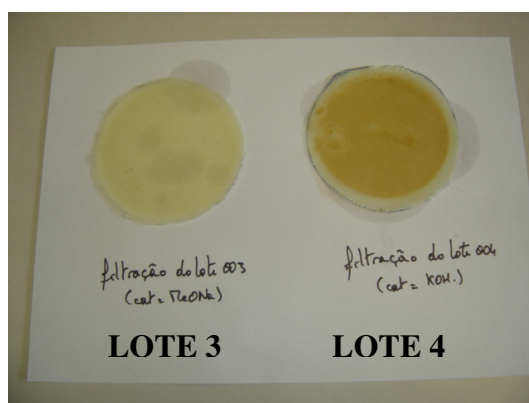


Figura 4.3. Filtros após a filtração dos experimentos 3 e 4

Através da Figura 4.3 foi verificado que os filtros ficaram visualmente mais limpos nos experimentos com metilato. Este aumento de sais exigiu maior tempo de secagem, confirmando a explicação do subitem 4.1.2 (secagem do biodiesel). Outra observação é o aumento na geração de resíduo sólido para destinação.

4. 2. Qualidade do biodiesel

Na Tabela 4.3 estão os resultados que mostram a qualidade do biodiesel obtido. Foi verificado que todos os experimentos estão dentro das especificações da portaria ANP 255, o teor de sais (Na+K) em ppm é menor na utilização de metilato de sódio, em função da melhor separação de fase. Nos experimentos 2 e 5, onde foi utilizado maior taxa de lavagem, foi encontrado menor quantidade de sais e teor de glicerina total comparado aos demais experimentos.

Tabela 4.3. Qualidade do biodiesel

Parâmetros	Portaria ANP 255	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Glicerina Livre (%)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Glicerina Total (%)	0,38	0,27	0,20	0,22	0,23	0,28	0,23	0,29	0,27
Na + K (ppm)	10	5,38	1,15	3,56	3,4	7,4	4,21	6,78	6
H ₂ O (ppm)	500	400	500	200	367	200	300	300	267

Na Figura 4.4 é possível verificar que o aspecto visual do biodiesel, gerado a partir dos experimentos com metilato de sódio, apresenta coloração padronizada se comparado aos lotes com hidróxido de potássio.



Figura 4.4. Aspecto visual do biodiesel nos experimentos (1 a 6)

O experimento 6 apresentou coloração mais clara comparada aos demais, porém com os parâmetros dentro da especificação.

4.3. Rendimento do processo

Na Tabela 4.4 são apresentados os rendimentos mássicos da transformação do óleo de soja em biodiesel metílico. O rendimento médio, dos experimentos com metilato de sódio, foi de 99,38% contra 94,83% nos experimentos com hidróxido de potássio. Os lotes, com metilato de sódio apresentaram rendimento médio 4,8% superior aos com hidróxido de potássio.

Tabela 4.4. Rendimento mássico médio dos experimentos

Parâmetros	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Óleo de Soja (g)	1328,8	1328,8	1149	1268,9	1144,8	1144,8	1144,8	1144,8
Biodiesel (g)	1322,6	1314,9	1144,9	1261	1086,7	1087,7	1082,6	1086
Rendimento (%)	99,53	98,96	99,64	99,38	94,92	95,01	94,57	94,83

O rendimento inferior, da reação, em presença de hidróxido de potássio é explicado pela presença de água no hidróxido de potássio e a formação de água na preparação do catalisador, conforme Figura 4.5.

Reação	KOH	+	Metanol	\rightleftharpoons	Metilato +	Água
Massa Molecular	56		32		70	18
Massa (g)	0,87		0,50		1,09	0,28
<p>Água Inicial (%) = 0,11 Água Total (g) = inicial + formada = 0,11 + 0,28 = 0,39g Água Total (%) = 26,4% (0,39/1,48)</p> <p>Ajustando a concentração para 30% metilato, isto adicionando 70% de metanol</p> <p>O teor de água na "solução de metilato de potássio" é de 7,9%</p> <p>Nota : Reação reversível e KOH(87% KOH, 11% H_2O e 2% K_2CO_3)</p>						

Figura 4.5. Teor de água na solução metanólica de potássio.

O teor de água na solução metanólica de hidróxido de potássio é de 7,9% contra 0,05% do metilato de sódio. A presença de água na reação de transesterificação promove

reações paralelas (ver Figura 2.6) com a formação de ácidos graxos e sabões ao invés de formar biodiesel. Além da saponificação dos triglicerídeos, verifica-se perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicerínica. Isto ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases (VICENTE, 2004).

4.4. Teor de glicerol na glicerina bruta

Na Tabela 4.5 esta a concentração média de glicerol na glicerina bruta a partir dos experimentos com metilato de sódio (61,4%) e hidróxido de potássio (50,5%).

Tabela 4.5. Teor de glicerol na glicerina bruta

Parâmetros	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Glicerol (%)	60,2	61,8	62,2	61,4	52,2	51,1	48,3	50,5

Nos experimentos com metilato de sódio a concentração de glicerol na glicerina bruta é 21,6% superior em relação aos experimentos com hidróxido de potássio, conforme foi explicado no item 4.3 (rendimento do processo), decorrente da maior formação de sabões pela maior presença de água na reação de transesterificação.

4.4.1. Desenvolvimento de cálculo teórico para determinação do teor de glicerol na glicerina bruta

Com objetivo de eliminar a análise do teor de glicerol na glicerina bruta e monitorar esta importante etapa, foi desenvolvido cálculo teórico para obter o teor de glicerol na glicerina bruta. O teor de glicerol teórico foi calculado através da massa de glicerina gerada na separação do biodiesel, comparando com a formação teórica de glicerol na reação de transesterificação (Figura 4.6).

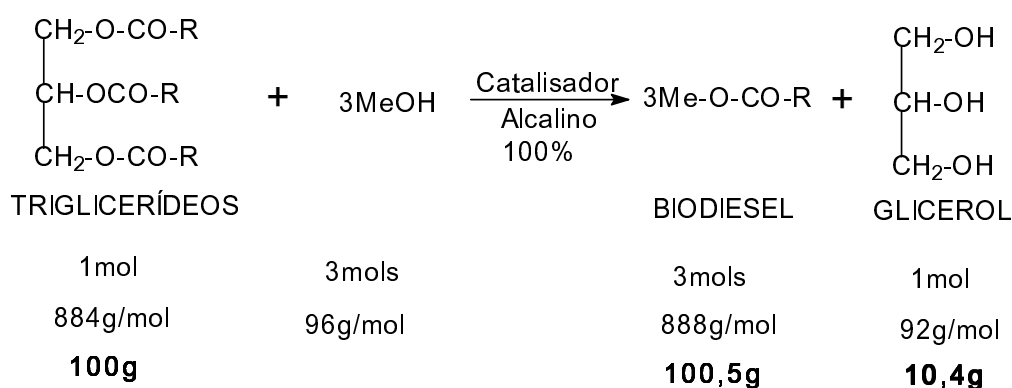


Figura 4.6. Estequiometria da reação de transesterificação de triglicerídeos (óleo de soja) com metanol para a formação de glicerol

Observa-se na reação estequiométrica, a formação de 10,4% de glicerol equivalente à massa de óleo de soja, considerando o rendimento de 100%.

Para obter a concentração de glicerol teórico real na glicerina bruta, é necessário ajustar a concentração de glicerol formada em função do rendimento obtido nos experimentos com metilato de sódio (Tabela 4.6) e hidróxido de potássio (Tabela 4.7)

Tabela 4.6. Cálculo do teor de glicerol teórico na glicerina bruta - experimentos metilato de sódio

Exp.	Carga de Óleo (g)	Rendimento mássico (%)	Glicerol (teórico) (%)	Glicerol (teórico) (g)	Glicerina Bruta gerada na separação de fase do Biodiesel (g)	Glicerol teórico (%)
1 ^o	1328,8	99,53	10,36	137,6	222,0	62,0
2 ^o	1328,8	98,96	10,30	136,9	215,1	63,6
3 ^o	1149,0	99,64	10,37	119,1	185,5	64,2
Média	1268,9	99,38	10,34	131,21	207,53	63,3%

Através dos resultados da Tabela 4.6 foi possível verificar que, nos experimentos realizados com metilato de sódio, o teor de glicerol teórico médio foi de 63,3% na glicerina bruta e a formação teórica foi de 10,34% de glicerol equivalente à massa de óleo de soja.

Tabela 4.7. Cálculo do teor de glicerol teórico - experimentos hidróxido de potássio

Exp.	Carga de Óleo	Rendimento mássico	Glicerol (teórico)	Glicerol (teórico)	Glicerina Bruta gerada na separação de fase do Biodiesel (g)	Glicerol teórico
	(g)	%	%	(g)		%
4°	1144,8	94,92	9,88	113,1	207,3	54,55
5°	1144,8	95,01	9,89	113,2	211,1	53,62
6°	1144,8	94,57	9,84	112,7	222,9	50,55
Média	1144,8	94,83	9,87	112,99	213,77	52,91%

Através dos resultados da Tabela 4.7 foi possível verificar que, nos experimentos realizados com hidróxido de potássio, o teor de glicerol teórico médio foi de 52,91% na glicerina bruta e a formação teórica foi de 9,87% de glicerol equivalente à massa de óleo de soja.

Na Tabela 4.8 avaliou-se o desvio do teor de glicerol analisado pelo método AOCs 5a-56 e pelo cálculo teórico.

Tabela 4.8. Desvio de concentração do teor de glicerol pelo método AOCs 5a-56 e pelo cálculo teórico

% Glicerol	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Resultado Analítico	60,2	61,8	62,2	61,4	52,2	51,1	48,3	50,5
Resultado Teórico	62,0	63,6	64,2	63,3	54,55	53,62	50,55	52,91
Desvio (%)	3,00	2,91	3,2	3,04	4,5	4,93	4,66	4,69

Verificou-se que os desvios do método AOCs 5a-56 para o cálculo teórico foi de 3,04% para os experimentos com metilato de sódio e 4,69% para os experimentos com hidróxido de potássio. Através destes resultados pode-se concluir que esta metodologia é eficaz para quantificar o teor de glicerol na glicerina bruta.

4.5. Análise econômica

4.5.1. Custo de matérias primas e catalisador (biodiesel)

Neste subitem, é detalhado o custo de produção de biodiesel referente à parcela de matérias primas (óleo de soja e metanol) e catalisador. Na Tabela 4.9 é apresentado o custo de matéria prima nos experimentos com metilato de sódio e na Tabela 4.10 o custo de matéria prima nos experimentos com hidróxido de potássio. Para o cálculo de custo, são importantes as considerações:

- Média dos três experimentos (metilato de sódio e hidróxido de sódio) para as matérias primas (óleo de soja e metanol), consumo de catalisador, rendimento mássico e a massa de biodiesel produzida;
- Mesmo preço e consumo das matérias primas (óleo de soja e metanol), preços praticados em abril de 2009;
- Utilizou-se Kg no lugar de g , em função dos preços dos produtos químicos.
- Recuperação do excesso do metanol com rendimento de reuso de 90% (excesso de 35% da massa de metanol).
- Na massa do metanol dos experimentos com metilato de sódio, foi adicionado 70% da massa do catalisador (metanol).

Tabela 4.9. Custo de matéria prima nos experimentos com metilato de sódio

Matéria Prima	Carga (Kg)	Preço (R\$/Kg)	Custo (R\$)	Rendimento (%)	Biodiesel (Kg)
Óleo de Soja	1.268,9	2,00	2538	99,38	1261,0
Metanol	145,3	1,15	167	-	-
Metilato de Sódio a 30% em metanol	22,9	3,47	80	-	-
Total	-	-	R\$ 2.784	99,38	1.261

O custo de matérias primas e catalisador é de R\$ 2.784,00 para produzir 1.261 Kg de biodiesel.

Tabela 4.10. Custo de matéria prima nos experimentos com hidróxido de potássio

Matéria Prima	Carga (Kg)	Preço (R\$/Kg)	Custo (R\$)	Rendimento (%)	Biodiesel (Kg)
Óleo de Soja	1.144,8	2,00	2290	94,83	1085,6
Metanol	131,1	1,15	151	-	-
Hidróxido de potássio	9,2	2,97	27	-	-
Total	1.285		R\$ 2.468	94,83	1.085,6

O custo de matérias primas e catalisador é de R\$ 2.468,00 para produzir 1.085,6 Kg de biodiesel.

Na Tabela 4.11 apresenta um comparativo de custo (R\$/Kg) do biodiesel produzido no experimento (matéria-prima e catalisador).

Tabela 4.11. Comparação de custo para produção de biodiesel (matéria prima e catalisador)

Catalisador	Biodiesel (Kg)	Custo (R\$)	Custo (R\$/Kg)	Varição (R\$/Kg)	Varição (%)
Metilato de Sódio	1.261,0	2784,4	2,21	0,065	2,9
Hidróxido de Potássio	1085,6	2467,5	2,27		

A partir dos resultados da Tabela 4.11, é possível verificar que o custo em R\$/Kg nos lotes com metilato de sódio apresenta redução de 2,9% e equivale a R\$0,065/Kg, apesar do preço do metilato de sódio ser superior ao hidróxido de potássio e isto é explicado pela maior conversão de óleo de soja em biodiesel.

4.5.2. Custos operacionais específicos (biodiesel)

Na Tabela 4.1.2 foi detalhado o potencial de redução nos custos operacionais específicos através das observações dos experimentos na utilização do metilato de sódio:

- Mão de obra adicional (preparação do catalisador).
- Energias (óleo combustível e energia elétrica: Preparação do catalisador, maior consumo de vapor e energia elétrica na secagem do biodiesel).
- Tratamento de efluentes e resíduos (resíduo líquido e sólido).
- Materiais auxiliar de produção (ácido sulfúrico e auxiliar filtrante).

Não foram incluídas nesta análise:

- Redução do investimento na implementação de usinas, pois elimina a necessidade do reator e acessórios para preparação da solução metanólica de potássio.
- Ganho de produtividade em função da redução no tempo de decantação (separação de fase), secagem do biodiesel e filtração.

Os percentuais de redução são estimados decorrentes das observações experimentais e dados da literatura, porém os custos específicos do produtor de biodiesel varia de acordo com sua estrutura, grau de integração com outras áreas e outras alternativas.

Tabela 4.12. Potencial de redução nos custos operacionais específicos

Componente de Custo	Custo		Redução de custo	
	%	R\$/Kg	%	R\$/Kg
Componentes Químicos e material auxiliar de produção	51,0	0,17	5	0,16
Depreciação e despesa administrativa	19,0	0,06	0	0,06
Manutenção e tratamento de efluente	16,0	0,05	5	0,05
Energia	8,0	0,03	5	0,03
Mão de Obra	6,0	0,02	5	0,02
Total	100,0	0,34	4,6	0,325

A partir dos resultados da Tabela 4.12, é possível verificar que o custo em R\$/Kg nos lotes com metilato de sódio apresenta potencial de redução de 4,6% que equivale a R\$ 0,015/Kg.

4.5.3. Custo global do biodiesel

Na Tabela 4.13 é apresentado o custo unitário global do biodiesel, que inclui custo de matéria prima e catalisador e os custos específicos de produção.

Tabela 4.13. Custo unitário global do biodiesel

Catalisador	Custo Unitário			Variação (R\$/Kg)	Variação (%)
	Matéria Prima (R\$/Kg)	Específicos (R\$/Kg)	Global (R\$/Kg)		
Metilato de Sódio	2,21	0,33	2,53	0,080	3,2
Hidróxido de Potássio	2,27	0,34	2,61		

A partir dos resultados da Tabela 4.13, é possível verificar que o custo global em R\$/Kg nos lotes com metilato de sódio apresenta redução de 3,2% que equivale a uma economia de R\$ 0,080/Kg.

4.6. Análise ambiental

A principal geração de resíduo no processo de produção de biodiesel é proveniente das etapas de lavagem do biodiesel com água e se necessário com solução ácida (sulfúrico ou fosfórico). A primeira lavagem do biodiesel rica em glicerol e ácidos graxos é incorporada à fase glicerínica para tratamento e posterior venda destes co-produtos. A partir da segunda lavagem, as fases aquosas são caracterizadas como efluentes líquidos e devem ser minimizados quanto a volume e qualidade de resíduo, principalmente material orgânico na fase aquosa (glicerol, ácidos graxos e mono, di e triglicerídeos) que aumentam a demanda química de oxigênio (DQO) e conseqüente incremento no custo de tratamento.

4.6.1. Análise quantitativa do efluente líquido

Na Tabela 4.14 estão os resultados quantitativos (volume) da segunda separação de fases dos experimentos com metilato de sódio e hidróxido de potássio. Foi verificado o balanço da separação de fases, entrada e saída.

Tabela 4.14. Geração de efluente aquoso proveniente da segunda lavagem

Parâmetro	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
Óleo de Soja (g)	1328,8	1328,8	1149	1268,9	1144,8	1144,8	1144,8	1144,8
Água de lavagem (Entrada)(g)	40	80	34	51,4	34	69	34	45,8
Separação de fase (Saída) (g)	57	90	45	64	47	83	54	61,3
Diferença matéria orgânica	17	10	11	12,6	13	14	20	15,5
Aumento na geração (%)	43,0	12,9	30,5	28,8	36,9	20,8	57,2	38,3

Foi verificado que, na segunda separação de fases, nos experimentos com metilato de sódio, houve a incorporação de 28,8% de matéria orgânica no efluente e nos experimentos com hidróxido de potássio o acréscimo foi de 38,3% que equivale a um aumento de 9,5% no volume de efluente líquido (resíduo).

O maior aumento de volume nas separações de fases, nos experimentos com hidróxido de sódio é explicado pelo maior teor de sabão e outros co-produtos, que prejudicam a separação de fases proporcionando a solubilização de ésteres metílicos e aumento de glicerina e metanol na fase aquosa.

4.6.2. Análise qualitativa do efluente líquido

Na Tabela 4.15 estão os resultados qualitativos, demanda química de oxigênio (DQO) da segunda separação de fases dos experimentos com metilato de sódio e hidróxido de potássio.

Tabela 4.15. Qualidade do efluente aquoso (DQO) gerado na segunda lavagem do biodiesel

Parâmetro	Metilato de Sódio				Hidróxido de Potássio			
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Média	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Média
DQO (ppm)	410.000	223.000	409.000	347.333	421000	242000	421000	361.333

É possível verificar que, nos experimentos com metilato de sódio, a média da demanda química de oxigênio (DQO) é de 347.333 ppm e nos experimentos com hidróxido de potássio é de 361.333 ppm. Os lotes com metilato de sódio apresentaram redução de 4% na incorporação de matéria orgânica, de acordo com a explicação do subitem 4.6.1 (análise quantitativa dos efluentes líquidos).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi verificada a consolidação da produção de biodiesel no mundo e principalmente no Brasil, que teve um grande crescimento nos últimos 3 anos, partindo de uma produção insignificante em 2005 para 1,167 bilhões de litros em 2008 e rumo ao posto de maior produtor mundial de biodiesel nos próximos 5 anos.

O processo de transesterificação de óleo de soja refinado, empregando o catalisador metilato de sódio, para produção de biodiesel metílico mostrou-se mais eficiente que o processo com hidróxido de potássio em termos técnicos, econômicos e ambientais. Os resultados foram altamente satisfatórios e permitiram as seguintes conclusões:

- O rendimento mássico médio dos experimentos com metilato de sódio foi de 99,38 contra 94,83% com hidróxido de potássio, aumento de 4,8% da massa de biodiesel formada.
- O teor de glicerol na glicerina bruta com metilato de sódio foi de 61,4% contra 50,5%, aumento de 21,6% na concentração. Este aumento reduz o custo de purificação, fornece qualidade superior, com conseqüente maior preço de venda deste co-produto.
- A redução quantitativa e qualitativa na geração de efluente aquoso foi de 4,0% na demanda química de oxigênio (DQO) e a redução em volume foi de 9,8% utilizando o metilato de sódio.

O desempenho inferior do hidróxido de potássio é explicado pela presença de água no hidróxido de potássio e a formação de água na preparação do catalisador. O teor de água na solução metanólica de hidróxido de potássio é de 7,9% contra 0,05% do metilato de sódio. A presença de água na reação de transesterificação promove reações paralelas com a formação de ácidos graxos e sabões. Além da saponificação dos triglicerídeos, verifica-se perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicérica. Isto ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases (VICENTE, 2004).

- O potencial de redução no custo de produção de biodiesel foi de 3,2% que equivale a uma economia de R\$0,080/Kg.
- Ambos catalisadores apresentaram resultados dentro da especificação da resolução ANP n°42.

Finalmente, é importante ressaltar que não há qualquer referência na literatura com a análise econômica (cálculo de custo e demonstração) e ambiental do metilato de sódio frente

ao hidróxido de potássio. Nas referências (VICENTE et al., 2004; BONDIOLI et al., 1995; MA; HANNA, 1999; FREEDMAN et al., 1986), os hidróxidos de sódio e potássio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os metilato de sódio. Nestes trabalhos cita-se apenas a vantagem técnica do metilato de sódio, porém sem uma análise econômica e ambiental e citam na parte econômica que os hidróxidos são mais baratos, por isto mais utilizados.

Acredito que, este trabalho será muito útil para o Programa Nacional de Produção de Biodiesel, pois demonstra reduções de custo, geração de resíduo, redução de dificuldades operacionais e conduz a um melhor aproveitamento dos óleos vegetais e gordura animal, que possuem custo elevado na produção de biodiesel e comprometem a viabilidade econômica e ambiental de inúmeras usinas de biodiesel.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementação e aperfeiçoamento deste trabalho, algumas propostas para estudos futuros são sugeridas:

- 1-Avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: etilato de sódio e hidróxido de potássio na produção de biodiesel, na rota etílica utilizando óleo de soja como fonte de triglicerídeo.
- 2- Avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: metilato de sódio e hidróxido de potássio na produção de biodiesel na rota metílica utilizando óleo de pinhão manso como fonte de triglicerídeo.
- 3-Avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: etilato de sódio e hidróxido de potássio na produção de biodiesel na rota etílica utilizando óleo de pinhão manso como fonte de triglicerídeo.
- 4- Avaliar o desempenho dos catalisadores alcalinos: metilato de sódio e metilato de potássio na produção de biodiesel na rota metílica utilizando óleo de pinhão manso e óleo de soja como fonte de triglicerídeo.

As avaliações devem ser, principalmente:

- Técnica: Qualidade do biodiesel, da glicerina gerada e a eficiência da conversão de óleo de pinhão manso e óleo de soja em biodiesel.
- Econômica: Custo de produção global do biodiesel.
- Ambiental: Geração de resíduo quantitativo e qualitativo.

- 5- Buscar o aproveitamento da glicerina excedente no mercado, fazendo estudos para novas aplicações e produtos de química fina com maior valor agregado, exemplo solketal (1 Kg = U\$ 62,1).

7. REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 10/04/2009.

AIE. Agência Internacional de Energia. Disponível em: <http://www.iea.org/statistic>. Acesso em 10/06/2008.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practises of the AOCS**. 4 th. Champaign, 1990.

BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com.br>. Acesso em 14/10/2009.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M. Storage stability of biodiesel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p. 669-702, 1995.

BRANDÃO, K.S.R; NASCIMENTO, U.M; SOUZA, A.G; CONCEIÇÃO, M.M. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etilico de Soja**. São Luis: Universidade Federal do Maranhão, 2006.p.1-8.

CHOUDARY, B.M. Mg- Al – O – t – Bu – Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.159, p.411-416, 2000.

COSTA NETO, P.R. Produção de Biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

EBB. European Biodiesel Board. Disponível em: http://www.ebb_eu.org/prev_stats_capacity.php . Acesso em 10/08/2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Disponível em: <http://www.embrapa.br/agroenergia>. Acesso em 07/09/2008

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi. **Química Nova**, v.21, p.16-19, 1998.

FERREIRA, J. R. **O futuro da indústria: biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IE, 2006.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.61, p.1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.63, p.1375-1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. Biodiesel fuel production by transesterification of oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, p.405-416, 2001.

GOLDEMBERG, J. Ethanol learning curve – the Brazilian experience. **Biomass & Bioenergy**, v.26, n.3, p. 301-304, 1979.

KUCEK, T.K. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2004.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v.80, p.53-62, 2001.

LURGI BIODIESEL Disponível em <http://www.ahkbrasil.com/inwent>. Acesso em 05/07/2008

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

MEIRELLES, S. F. **Viabilidade e utilização de óleo vegetal-Biodiesel**. Brasília, 2003.

Disponível em: <http://www.faespsenar.com.br>. Acesso em 20 mar.2007.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004.

MOREIRA, A.B.R.; PEREZ, V.H. ; ZANIN, G.M. ; CASTRO, H.F. Evaluation of porcine pancreas lipase immobilized on polysiloxane-polyvinyl alcohol in the ethanolysis of palm oil. **Chemical and process engineering**, 2006.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional**, Brasília, 2006, p.132 Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em 04/02/2009

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK,H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.2, p.369-384, 1983.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1998. 150p.

OILWORLD. Disponível em : <http://www.oilworld.biz/statistic>. Acesso em 08/06/2008

PETERSON, C.; MÖLLER, G.; HAWS, R.; ZHANG, X.; THOMPSON, J.; REECE, D. **Optimization of a batch type ethyl ester process**, 1996. Disponível em: <http://Journeytoforever.org>.. Acesso em: 11 de novembro de 2002.

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro S.A Disponível em : <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em 11/12/2007

PLÁ, J. A. **Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE**, v.30, n.2, p.179-190, set. 2002.

Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; de Andrade, J.B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM,H.M. Biodiesel: Um Projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista biotecnologia & desenvolvimento**, São Paulo, v. 31, jul./dez., 2003.

RAMOS, L. P.; KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL,J. **Manual de Biodiesel**. 1^a ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher. 2006.

RANESES, A. R.; GLASER, L. K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. **Industrial Crops and Products**, v.9, p.151–162, 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.

SONNTAG, N. O. V. Structure and composition of fats and oils. Baily's industrial oil and fat products. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1979.v. 1, p. 1-343.

TAPANES, N.O.; ARANDA, D.A.G.; CARNEIRO, J.W.M. **Transesterificação dos Glicerídeos de *Jatropha Curcas* L. Estudo teórico**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. p.1-6

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297–305, 2004.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)