

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 101

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química  
CEP. 50740-521 – Cidade  
Universitária- Recife - PE  
Telefaxes: 0-xx-81- 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

*Mestrando: James Correia de Melo*

*Orientadores: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho  
Prof. Dr. Luiz Stragevitch*

Recife/PE  
Julho/2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

JAMES CORREIA DE MELO

## **OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Orientadores: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Recife / PE

Julho / 2007

**M528o**

**Melo, James Correia de.**

Otimização da produção de Biodiesel / James Correia de melo. - Recife: O Autor, 2007.

Viii, 71 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

Inclui bibliografia e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Óleo de Algodão 4. Cinética 5. Transesterificação I. Título.

**UFPE**

**660.2**

**CDD (22. ed.)**

**BCTG/2007-133**

Dissertação de Mestrado defendida em 31 de julho de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

*Jose Geraldo Pacheco Filho*

Prof.Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

*Quiz Stragevitch*

Prof.Dr. Luiz Stragevitch  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

*César Augusto Moraes de Abreu*

Prof.Dr César Augusto Moraes de Abreu  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

*Frank Norbert Wiggers*

Prof.Dr. Frank Norbert Wiggers  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste CETENE

## **DEDICATÓRIA**

À minha mãe Maria Cardoso, ao meu pai, irmãos, minha esposa e nossos filhos por tudo que representam na minha vida.

# **Agradecimentos**

Agradeço a Deus.

Aos meus familiares.

Aos Professores José Geraldo, Luiz Stragevitch e Florival Rodrigues pela orientação, participação direta e efetiva e pelas sugestões.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelo apoio e sugestões.

Aos integrantes do Laboratório de Combustíveis da UFPE.

Aos integrantes do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, em especial para o Prof. Fernando Jucá e Almir Monteiro, pelo apoio científico e por permitir a realização de estudos na Planta Piloto de Caetés.

Ao CNPq e CAPES pela bolsa concedida.

## RESUMO

No Semi-Árido do Nordeste do Brasil a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona tem recebido grande destaque. Entretanto, além da mamona, existem diversas outras oleaginosas adaptadas ao clima desfavorável da região, tais como o algodão, a oiticica e pinhão manso, cujo potencial ainda precisa de mais pesquisas. Neste trabalho foi realizado um estudo sobre óleos vegetais alternativos para a produção de biodiesel e a otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de algodão, em reator batelada. O biodiesel proveniente do óleo de pinhão manso foi obtido em duas etapas, sendo uma esterificação e outra transesterificação, já que o óleo apresentou elevada acidez. A conversão foi de 99,8% e os demais parâmetros de qualidade foram satisfatórios. O desempenho da reação foi medido através de cromatografia gasosa, pela conversão em éster. O biodiesel de oiticica apresentou valores elevados de massa específica e viscosidade cinemática, sendo importante sua mistura com biodiesel de outras oleaginosas. A transesterificação do óleo de algodão foi estudada em diferentes condições, variando-se parâmetros como a temperatura, relação metanol/óleo e quantidade de catalisador. O desempenho da reação foi medido por cromatografia gasosa, pela conversão em éster. Os melhores resultados foram obtidos para as maiores quantidades de catalisador (1%), na relação metanol/óleo (6/1) e temperatura de 40°C. Um modelo matemático quadrático foi elaborado para estimar a conversão em éster a partir da reação do óleo de algodão. As condições ótimas foram usadas na operação de uma planta piloto, em Caetés-PE, e o biodiesel produzido mostrou-se conforme as especificações da Resolução 42 da ANP, com conversão superior a 97 %. Um estudo da cinética do óleo de algodão foi realizado em diferentes condições, variando-se parâmetros como a temperatura, relação metanol/óleo e quantidade de catalisador. Um modelo cinético foi proposto para a reação e a energia de ativação foi estimada a partir da Lei de Arrhenius como sendo de 29,3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Palavras-chaves: Óleo de Algodão; Transesterificação; Biodiesel; Otimização; Cinética.



## ABSTRACT

In the Semi-arid of the Northeast of Brazil biodiesel production from castor oil has been studied as a important source of employs in small agriculture. However, other oleaginous adapted to an unfavorable climate, such as cotton, oiticica and jatropa, have great potential for biodiesel production. In this work a study on alternative vegetable oils was done for biodiesel production and process from the cottonseed oil, in batch reactor was optimized. Biodiesel from jatropa oil was obtained in two stages, esterification followed by transesterification, because unprocessed oil showed high acidity. Reaction performance was measured by gas chromatographic analysis to obtain yield of ester. Conversion was as high as 99,8% and other quality parameters were satisfactory. Biodiesel from oiticica oil showed high specific mass and viscosity, so that it should be blended with biodiesel from other origins to match specification of these parameters. Transesterification of cottonseed oil was studied in different reaction conditions, including reaction temperature, molar ration methanol/oil and amount of catalyst. The best yields were obtained for the high amount of catalyst (1%), molar ration methanol/oil (6/1) and temperature of 40°C. A quadratic mathematical model was developed to the conversion in ester starting from reaction of cottonseed oil. The best reaction conditions were used to operate a pilot plant, in Caetés-PE, and the produced biodiesel fit the parameters of quality, in accordance with specifications ruled by Brazilian Petroleum Agency (ANP) with conversion higher than 97%. A study of the reaction kinetics of cottonseed oil was done by varying temperature, molar ration methanol/oil and amount of catalyst. A kinetic model was proposed for the reaction and activation energy was estimated to 29.3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Keyword: Cottonseed oil; Transesterification; Biodiesel; Optimization; Kinetics.

## SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	vi
Nomenclatura.....	viii
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
2.1 Breve Histórico.....	4
2.2 Aspectos Ambientais.....	4
2.3 Aspectos Sociais e Matérias-Primas.....	6
2.4 Aspectos Econômicos e Produção Necessária.....	11
2.5 Aspectos Tecnológicos para Obtenção do Biodiesel.....	18
2.6 Caracterização do Processo.....	20
2.7 Reação de Transesterificação.....	22
2.8 Cinética e Modelo Matemático.....	25
2.9 Avaliação Comparativa do Tipo de Álcool.....	30
2.10 Catalisador e Co-solvente Empregado na Produção.....	32
2.11 Mecanismos para as Catálises Ácidas e Básicas.....	35
<b>3. Metodologia.....</b>	<b>38</b>
3.1 Materiais.....	38
3.2 Metodologia Experimental.....	39
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>43</b>
4.1 Avaliação Preliminar de Alternativas para a Produção de Biodiesel – Pinhão Manso, Oiticica e Algodão.....	43
4.2 Otimização da Produção do Biodiesel de algodão.....	49
4.3 Produção de Biodiesel na Unidade Piloto de Caetés.....	55
4.4 Modelo Cinético para a Reação de Transesterificação do Óleo de Algodão.....	56
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>64</b>
<b>6. Sugestões para Próximos Trabalhos.....</b>	<b>65</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.4.1 – Matriz Energética Brasileira em 2006	12
Figura 2.4.2 – Matriz Energética Mundial em 2004	12
Figura 2.4.3 – Integração de processos para a produção de biodiesel.	15
Figura 2.7.1 – Reação de transesterificação	22
Figura 2.7.2 – Reação de formação de sabão	23
Figura 2.7.3 – Esterificação do ácido graxo com catalisador ácido	23
Figura 2.11.1 – Mecanismo da catálise ácida na transesterificação de óleo vegetal	36
Figura 2.11.2 – Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleo vegetal	37
Figura 3.1.1 – (a) Reator homogêneo de laboratório e (b) Dimensionamento do reator	38
Figura 3.2.1 – Separação das fases glicerina e biodiesel	40
Figura 3.2.2 – (a) Unidade Piloto de Biodiesel de Caetés e (b) visão geral dos equipamentos para o processo de produção de biodiesel.	41
Figura 4.1.1 – (a) Amostras de óleo e (b) de biodiesel de oiticica	43
Figura 4.1.2 – Análise por cromatografia em fase gasosa (GC) do óleo de pinhão manso	45
Figura 4.1.3 – (a) Amostras de óleo de pinhão manso e (b) de biodiesel do óleo de pinhão manso	46
Figura 4.1.4 – Produtos de uma reação de transesterificação do óleo de algodão	48
Figura 4.2.1 – Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo linear	51
Figura 4.2.2 – Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo quadrático	52
Figura 4.2.3 – (a) Conversão calculada versus conversão medida para o modelo linear e (b) para o modelo quadrático	54
Figura 4.3.1 – (a) Reator da Unidade Piloto de Caetés e (b) Biodiesel produzido	56
Figura 4.4.1 – Consumo de triglicerídeo para a formação do biodiesel em função do tempo. T: 40°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75%	57
Figura 4.4.2 – Influência da temperatura na velocidade de conversão em éster. T: 40°C / 50°C / 60°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75%	59

- Figura 4.4.3 – (a) Influência da concentração de metanol na velocidade de conversão T:60°C; M/O: 4,5/1 e 6/1; NaOH: 0,75% 59
- Figura 4.4.4 – (a) Influência da concentração do catalisador na velocidade de conversão T: 40°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75% / 1% 60
- Figura 4.4.5 – Efeito da temperatura sobre a constante de velocidade 61
- Figura 4.4.6 – Comparação do modelo cinético proposto com os dados experimentais da concentração de ésteres metílicos em função do tempo a 40°C (a) e 60°C (b) 62
- Figura 4.4.7 – Concentração calculada versus concentração medida para o modelo cinético proposto a 40°C (a) e a 60°C (b) 63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1 – Variação nas emissões de poluentes do B20 (20% de biodiesel de soja adicionado ao diesel de petróleo) em relação ao óleo diesel	6
Tabela 2.3.1 – Alíquotas de PIS/PASEP e de Cofins aplicadas ao biodiesel	7
Tabela 2.3.2 – Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel	9
Tabela 2.4.1 – Dados da Matriz Energética Brasileira em 2006	13
Tabela 2.4.2 – Capacidade Autorizada de Plantas de Biodiesel em 2007	17
Tabela 2.4.3 – Produção de Biodiesel B100 no Brasil, por produtor	18
Tabela 2.8.1 – Constantes cinéticas para as taxas de reação	27
Tabela 2.8.2 – Constantes de taxa de reação nas três reações reversíveis	29
Tabela 2.8.3 – Constantes de taxa de reação para o girassol nas três temperaturas diferentes	29
Tabela 2.8.4 – Constantes de velocidade para a transesterificação do óleo de palma	30
Tabela 2.9.1 – Indicadores de comparação entre o metanol e o etanol para o biodiesel.	31
Tabela 2.9.2 – Comparação entre ésteres metílicos e etílicos	31
Tabela 2.10.1 – Comparação com diversos catalisadores e condições de processo	34
Tabela 3.2.1 – Planejamento experimental 3 <sup>3</sup> usado	41
Tabela 4.1.1 – Propriedades do óleo de oiticica	44
Tabela 4.1.2 – Propriedades do biodiesel de oiticica	44
Tabela 4.1.3 – Propriedades do óleo de pinhão manso	45
Tabela 4.1.4 – Propriedades do biodiesel de pinhão manso	46
Tabela 4.1.5 – Propriedades do óleo de algodão	47
Tabela 4.1.6 – Propriedades do biodiesel de algodão	48
Tabela 4.2.1 – Efeito da temperatura de reação (T), da relação metanol/óleo (MO) e da concentração de catalisador (C) no rendimento da reação em termos da conversão (X)	49
Tabela 4.2.2 – Análise da variância para o ajuste do modelo linear aos valores de conversão em éster dados na Tabela 4.2.1	51
Tabela 4.2.3 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aos valores de conversão em éster dados na Tabela 4.2.1	52

Tabela 4.2.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial $3^3$ da Tabela 4.2.1 e seus erros padrões (em %)	53
Tabela 4.3.1 – Propriedades do biodiesel de algodão produzido na Unidade Piloto de Caetés. Temperatura: 40°C; relação metanol/óleo: 6/1; concentração de catalisador NaOH: 1%; velocidade de agitação: 300 rpm e tempo de reação de 1h	55
Tabela 4.4.1 – Constantes de velocidade obtidas em diferentes condições na reação do óleo de algodão	58

**NOMENCLATURA**

A	Álcool
AM	Acetato de Metila
C	Concentração
C	Catalisador
CG	Cromatografia Gasosa
DG	Diglicerídeo
E	Éster
$E_a$	Energia de Ativação
EM	Éster Mono-alquilado
$F_{i,j}$	Distribuição de Fisher
g. l.	Graus de liberdade
GL	Glicerol
$k$	Constante Cinética
$k_0$	Fator de frequência
KOH	Hidróxido de potássio
MG	Monoglicerídeo
MO	Metanol/óleo
$MQ_{ep}$	Média quadrática devido ao erro puro
$MQ_{faj}$	Média quadrática devido a falta de ajuste
$MQ_R$	Média quadrática devido a regressão
$MQ_r$	Média quadrática devido ao resíduo
NaOH	Hidróxido de sódio
R	Constante Universal dos Gases
$t$	Tempo
T	Temperatura
TA	Triacetilglicerol
TG	Triglicerídeo
THF	Tetrahidrofurano
$t_i$	Distribuição t, Student
X	Conversão

## 1. Introdução

O interesse por combustíveis a partir de fontes renováveis cresce em todo o planeta devido a uma possível instabilidade no mercado internacional de petróleo e a poluição ocasionada por combustíveis fósseis, provocando o aquecimento global devido ao aumentando significativo do efeito estufa. O Brasil possui uma posição de destaque no cenário mundial devido ao grande potencial de produção de etanol e a diversidade para a produção de possíveis oleaginosas para a produção de biocombustíveis. O governo Federal, através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), incentiva a implantação de forma sustentável, tanto técnica quanto economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda no campo.

O marco regulatório que autoriza o uso comercial do biodiesel foi lançado no dia 6 de dezembro de 2004, com ênfase no uso do óleo produzido por agricultura familiar. Em sua primeira etapa, o Programa prevê a mistura de biodiesel na proporção de 2% (B2) ao diesel de petróleo, para uso em veículos automotores, em todo o território nacional. A produção necessária para 2008 será de 800 milhões de litros por ano. Este cenário impõe o desafio de produzir a matéria-prima para essa demanda. O biodiesel também poderá ser empregado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas (AGÊNCIA MCT, 2004).

No Semi-Árido do Nordeste do Brasil a produção de biodiesel a partir do óleo de mamona tem recebido grande destaque. Entretanto, além da mamona, existem diversas outras oleaginosas adaptadas ao clima desfavorável da região, tais como a oiticica, o algodão e pinhão manso, cujo potencial ainda precisa de mais estudos. Há uma grande expectativa que o pinhão manso (*Jatropha curcas Linn*) tenha um grande potencial para a produção de biodiesel, por ser perene e uma espécie, provavelmente, nativa da América Tropical e adaptável ao clima da Região Nordeste (VEDANA, 2006). Outra oleaginosa de possível potencial é a oiticica (*Licania rígida Benth*), que tem grande importância, quer pelo aspecto ambiental de ser uma espécie arbórea perene sempre verde que preserva as margens dos rios e riachos temporários na região da caatinga, quer como espécie produtora de óleo (MELO *et. al*, 2006). Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas podemos destacar as



sementes oleaginosas de soja, dendê, amendoim, girassol, babaçu, milho, colza, mamona e algodão. A semente de algodão tem grande importância, pois além de ser favorável como produtor de óleo, a pluma é bastante usada na fabricação de fio em tecelagem, o que elevaria mais ainda o interesse do produtor do campo em cultivá-lo, além da torta que serve para ração animal. A semente de algodão contém de (14 a 25)% em média de óleo, do qual (1-2)% é de ácido graxo mirístico, (18-25)% de palmítico, (1-25)% de esteárico, (1-2)% de palmitoléico, (17-38)% de oléico e (45-55)% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

Vários estudos sobre o emprego de fontes de biomassa para a produção de biodiesel têm sido intensificados nos últimos anos. A idéia principal é transformar a matéria-prima renovável em combustíveis alternativos aos derivados de petróleo, visando baixo custo de produção com alta eficiência e menor impacto ambiental.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas e ser utilizado em estado puro ou em mistura com o diesel mineral, em diversas proporções. Porém, produzir biodiesel de boa qualidade que não danifique os motores não é um processo simples e requer muitos cuidados, especialmente com relação à formação de sabões e à prevenção da poluição. O uso de etanol requer uma dificuldade extra para separar o biodiesel formado dos subprodutos. A evolução tecnológica relativa ao biodiesel mostra a tendência para a adoção da transesterificação com metanol ou etanol como processo principal para o uso em mistura com o diesel, possibilitando a sua introdução na frota atual de veículos automotivos sem nenhuma modificação dos motores.

A diversidade de matérias-primas, de processos e de usos é uma grande vantagem. Contudo, leva-nos à responsabilidade de analisar adequadamente os parâmetros que podem variar significativamente, dependendo da escolha feita, tais como: os custos totais envolvidos em sua produção; as emissões no ciclo de vida; as possibilidades de geração de emprego; as disponibilidades de área e mão-de-obra adequadas. A necessidade de grande quantidade de matéria-prima para atender às metas de 2% de adição ao diesel levará ao uso de diversos tipos de óleos. As condições de clima, tipo de solo e variedade da planta oleaginosa influenciam diretamente na qualidade e características dos óleos obtidos e isso pode influenciar significativamente no rendimento e otimização da reação de transesterificação.

Este trabalho tem por objetivo avaliar preliminarmente alternativas para a produção de biodiesel como o pinhão manso, o algodão e oiticica e otimizar o processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de algodão, medir a cinética e propor um modelo cinético para a reação homogênea.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Breve Histórico**

Em 1895 Rudolf Diesel desenvolveu o motor diesel. Em 1900 levou sua invenção à mostra mundial em Paris, usando óleo de amendoim como combustível. Em 1911, teria afirmado que “O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar” (UNB AGÊNCIA, 2005). No início do século XX foram realizados testes com o emprego de óleos vegetais em motores diesel, mas nos anos 70, com os baixos preços dos derivados de petróleo, houve um desinteresse no uso de óleos vegetais. Nesta mesma década, devido aos dois grandes choques mundiais que elevaram o preço do petróleo (1973 – primeiro choque do petróleo – crise mundial provocada pelo embargo ao fornecimento de petróleo aos Estados Unidos e às potências européias; 1979 – segundo choque do petróleo – causado pela revolução iraniana), há a retomada pelos testes com óleo vegetal, mas ele voltou a arrefecer-se na década seguinte, em consequência da trajetória de maior estabilidade da oferta e dos preços que passou então a se verificar. Entretanto, a partir dos anos 90, devido a pressões de ambientalistas e à introdução do conceito de desenvolvimento sustentável, foi retomado o interesse pelo uso do óleo vegetal. A preocupação com o efeito estufa, as guerras no Oriente Médio, afetando diretamente alguns dos principais países produtores de petróleo, e as questões ligadas ao declínio da produção de petróleo, foram os principais fatores a imprimir avanços sem precedentes à produção e uso do biodiesel.

### **2.2. Aspectos Ambientais**

A queima desenfreada dos combustíveis fósseis contribui para o efeito estufa, principalmente nos países desenvolvidos. Os Estados Unidos são responsáveis por um terço de todo gás carbônico emitido no mundo. De acordo com dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2007), o Brasil apresenta uma emissão de 1,57 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada equivalente de petróleo e a média mundial é de 2,37 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada equivalente de petróleo, pela utilização de combustíveis (51% maior).

O uso de um combustível renovável a partir da transformação de biomassa pode ser muito vantajoso do ponto de vista ambiental, considerando seus créditos de carbono. A vantagem do combustível a partir de óleo vegetal é ser uma fonte renovável que não contribui para o efeito estufa. Outras vantagens estão na habilidade de reduzir emissões gasosas de hidrocarbonetos, CO e material particulado, além de ser isento de compostos sulfurados e nitrogenados, não tóxico e biodegradável (PETERSON *et al.*, 2002).

Em especial, o biodiesel a partir do óleo de mamona, já no plantio, retém o CO<sub>2</sub> no processo de fotossíntese e na sua queima como combustível libera no máximo 20% daquela consumida anteriormente (KHALIL, 2004). De acordo com a TECBIO (2004) a mamona pode absorver até quatro vezes mais do que a média das demais oleaginosas, representando um potencial mercado de seqüestro de carbono da atmosfera. Além do gás carbônico, outros componentes poluidores são reduzidos no uso do biodiesel em comparação com o diesel mineral, como o dióxido de enxofre, monóxido de carbono e hidrocarbonetos aromáticos. De acordo com o Relatório Final – Anexo II do Grupo de Trabalho Interministerial – GTI (2003), as reduções de emissões geradas pelo biodiesel (B100), comparadas às do diesel mineral, são de 37% para os hidrocarbonetos, 78,45% para dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, 32% para material particulado e 100% para compostos de enxofre SO<sub>x</sub>. Para PARENTE (2003), a característica dos óleos vegetais de não possuir enxofre confere ao biodiesel completa isenção desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante agressivos ao meio ambiente, a motores e seus componentes ligados à alimentação e combustão.

Quanto maior o teor de biodiesel em uma mistura com o diesel, promove uma redução das principais emissões associadas ao derivado de petróleo (USEPA, 2002). Infelizmente estudos apontam um aumento dos óxidos de nitrogênio – NO<sub>x</sub> (NAE, 2005). O incremento observado nas emissões deste poluente, como indicado na Tabela 2.2.1, é de 2% a 4% para B20, mas deve ser considerado porque é um dos principais precursores do ozônio troposférico, atualmente o mais grave problema de qualidade do ar na maior cidade brasileira (CETESB, 2003).

Tabela 2.2.1 – Variação nas emissões de poluentes do B20 (20% de biodiesel de soja adicionado ao diesel de petróleo) em relação ao óleo diesel (USEPA, 2002).

Parâmetro	Variação nas Emissões (%)
NO <sub>x</sub>	+ 2,0
PM	- 10,1
HC	- 21,1
CO	- 11,0

Na Europa, com a produção de biodiesel a partir da colza e soja pela rota metilica, os resultados para emissões de CO<sub>2</sub>, expressos em biodiesel puro (B100), indicam reduções de 40% a 60% das emissões correspondentes ao diesel puro (IEA, 2004).

A redução das emissões de gases de efeito estufa pode ser relevante, contudo os valores monetários associados a possíveis créditos de carbono são ainda pequenos. Para valores de crédito entre US\$ 1,00/ton e US\$ 5,00/ton de carbono evitado, estes valores corresponderiam a cerca de 3% do custo de produção (NAE, 2005).

Para DÁLIA (2006), o potencial dos créditos de carbono do Brasil, Índia e China somam US\$ 3,2 bilhões. O preço médio atual, por tonelada de carbono, de projetos ambientais brasileiros já atingiu a faixa dos 13 euros. Nesse novo negócio, já surgem fundos de investimentos que especificamente se voltam a financiar projetos de geração de créditos.

### 2.3. Aspectos Sociais e Matérias-Primas

O biodiesel pode ter um importante papel nas grandes cidades para redução da poluição e um papel social fundamental no campo com o aumento da demanda de produção de óleos vegetais. A geração de empregos no campo e a inclusão social são os principais objetivos do programa de biodiesel. Foi criada uma Certificação Social do Biodiesel para os produtores que adotarem políticas de incentivo à participação da agricultura familiar na produção de matéria-prima e atendimento social nas suas áreas de cultivo. Os produtores certificados têm benefícios na adoção de políticas públicas específicas, entre elas, incentivos tributários. Essa certificação é o Selo Combustível Social, um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento

Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e de renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do Programa Nacional de Agricultura Familiar – Pronaf. Por meio dele o produtor de biodiesel tem os seguintes benefícios (CAMPOS, 2006):

- Acesso a alíquotas de PIS/PASEP e COFINS com coeficientes de redução diferenciados (Tabela 2.3.1);
- Acesso às melhores condições de financiamento junto ao BNDES e suas Instituições Financeiras Credenciadas, ao BASA, ao BNB, ao Banco do Brasil S/A ou outras instituições financeiras que possuam condições especiais de financiamento para projetos com selo combustível social;
- Possibilidade de participar dos leilões de biodiesel.

Tabela 2.3.1 – Alíquotas de PIS/PASEP e de Cofins aplicadas ao biodiesel (CAMPOS, 2006).

	PIS/ PASEP e Cofins (R\$/Litro de biodiesel)	
	Sem selo combustível social	Com selo combustível social
Regiões Norte, Nordeste e Semi-árido:		
Mamona e palma	R\$ 0,15	R\$ 0,00
Outras matérias-primas	R\$ 0,218	R\$ 0,07
Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul:		
Qualquer matéria-prima	R\$ 0,218	R\$ 0,07

De acordo com CAMPOS (2006), o produtor de biodiesel com Selo Social tem as obrigações de:

- Adquirir de agricultor familiar matéria-prima para a produção de biodiesel em uma quantidade mínima definida pelo MDA;
- Celebrar contratos com os agricultores familiares, negociados com a participação de uma representação dos agricultores familiares, especificando as condições comerciais que garantam renda e prazos compatíveis com a atividade;
- Assegurar assistência e capacitação técnica aos agricultores familiares.

O produtor de biodiesel terá que adquirir da agricultura familiar pelo menos 50% das matérias-primas necessárias à sua produção de biodiesel provenientes do Nordeste e semi-árido. Nas regiões Sudeste e Sul, este percentual mínimo é de 30% e na região Norte e Centro-Oeste é de 10%.

De acordo com CAMPOS (2006) existem hoje 40.000 agricultores familiares destinando matéria-prima para a produção de biodiesel, em mais de 300 municípios brasileiros, sendo a maioria no Nordeste. Para Campos até o fim de 2007 pelo menos 205.000 agricultores familiares estarão envolvidos na produção de matérias-primas para biodiesel, em uma área de cerca de 600.000 hectares. As aquisições da agricultura familiar deverão ser de quase 350 milhões de reais, representando uma importante dinamização da economia nos pequenos e médios municípios brasileiros onde haverá produção agrícola para biodiesel.

Apenas com adição de 5% em volume no diesel, a expectativa é de gerar aproximadamente 260 mil empregos diretos na fase agrícola (NAE, 2005). A esta demanda de mão-de-obra devem ser agregadas as necessidades da fase industrial e de logística do biodiesel. O principal problema está no desafio político e tecnológico para reduzir o custo de produção, especialmente para obtenção de produtos a partir da mamona.

O Brasil possui uma grande variedade de oleaginosas com possibilidade de extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel em larga escala (NOGUEIRA e PIKMAN, 2002). Algumas das oleaginosas são: soja, dendê (palma), mamona, babaçu, caroço de algodão, girassol, canola, pinhão manso e amendoim. Existem mais de 90 milhões de hectares de terras que podem ser incorporados ao processo produtivo de maneira sustentável e, de acordo com PERES e BELTRÃO (2006), nos próximos anos, apenas na região dos Cerrados, mais de 20 milhões de hectares podem ser disponibilizados para plantio de grãos, pela integração lavoura-pecuária. O potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, além da cana de açúcar, é possível cultivar mamona, amendoim, gergelim, babaçu, entre outras oleaginosas. Somente para mamona, existe uma área de mais de 4,5 milhões de hectares aptas ao seu cultivo, conforme zoneamento da Embrapa. Para os pequenos produtores ligados à agricultura familiar, existem, hoje, tecnologias de consorciação, com duas oleaginosas, tais como a mamona e gergelim, mamona e amendoim, e algodão herbáceo

e gergelim, que podem otimizar a produtividade de óleo, e chegar a mais de 1000 litros de óleo por hectare, em regime de sequeiro (PERES e BELTRÃO, 2006).

As oleaginosas com maior potencial são as seguintes: soja, algodão, girassol e canola para a Região Sul; soja, algodão e girassol para a Região Sudeste; soja, mamona e algodão para o Centro-Oeste; babaçu, mamona e dendê para o Nordeste e o dendê para a Região Norte (CRESTANA, 2005). Amendoim e outros também têm sido considerados. Igualmente, as palmáceas tropicais são sempre mencionadas como viáveis e potenciais produtores de biodiesel. A Tabela 2.3.2 mostra o potencial para produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo de algumas espécies.

Tabela 2.3.2 – Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel (NAE, 2005; PERES e BELTRÃO, 2006; MELO *et al.*, 2006).

<b>Espécie</b>	<b>Origem do óleo</b>	<b>Conteúdo de óleo (%)</b>	<b>Meses de colheita</b>	<b>Rendimento em óleo (t/ha)</b>
Dendê ( <i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu ( <i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza ( <i>Brassica campestris</i> )	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona ( <i>Ricinus communis</i> )	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim ( <i>Arachis hipogaea</i> )	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja ( <i>Glycine max</i> )	Grão	17	3	0,2-0,6
Algodão ( <i>Gossypium hirsutum</i> L.)	Grão	15	3	0,1-0,2
Oiticica ( <i>Licania rigida</i> Benth)	Amêndoa	54	3	
Pinhão manso ( <i>Jatropha curcas</i> Linn)	Amêndoa	42		0,7-1,4

O cultivo da mamona e o esperançoso pinhão manso representam uma atividade intensiva em mão-de-obra, constituindo uma alternativa promissora para a geração de emprego e distribuição de renda nas regiões carentes do semi-árido no Nordeste nas lavouras de agricultores familiares. Uma das principais vantagens do pinhão manso é o seu longo ciclo produtivo que pode chegar a 40 anos e manter a média de produtividade de 2 toneladas por hectare (AZEVEDO, 2006). Por ser perene, também contribui para a conservação do solo e reduz o custo de produção, fator importante para sua viabilidade econômica, especialmente na agricultura familiar (MELO *et al.*, 2006). No Nordeste destacam-se as culturas da soja, mamona e dendê e a produção extrativa de babaçu. Outra oleaginosa de possível potencial é a oiticica (*Licania rígida* Benth) que tem



grande importância, quer pelo aspecto ambiental de ser uma espécie arbórea perene sempre verde que preserva as margens dos rios e riachos temporários na região da caatinga, quer como espécie produtora de óleo. Essa espécie está concentrada nas margens das bacias hidrográficas nos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Essa espécie pode ser importante para a sustentabilidade do biodiesel no Semi-Árido, aliado ao fato da época de colheita ser realizada entre os meses de dezembro a fevereiro, período de total escassez de renda para a agricultura familiar (PALMEIRA, 2006).

A cultura da mamona no semi-árido nordestino pode ser favorável devido ao clima tropical. A oleaginosa é heliófita (apresenta bom crescimento sob condições de completa insolação) requerendo, pelo menos 500 mm de chuvas para o seu crescimento e desenvolvimento e temperatura entre (20 e 30)°C, de preferência com altitude superior a 400 m, para seu ótimo ecológico (EMBRAPA, 2005).

De acordo com o Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, NAE (2005), os empregos ocorreram com maior precisão na produção agrícola e na industrialização do óleo, principalmente com a soja e o dendê. No caso da cultura da mamona, como se busca uma alternativa nova, da agricultura familiar, sustentada nos insumos, assistência técnica e comercialização, as estimativas são muito preliminares. O agronegócio gera expectativas de vários empregos indiretos desde o plantio até a comercialização. Nos dias atuais o mercado da soja gera empregos diretos para 4,7 milhões de pessoas em diversos segmentos, de insumos, produção, transporte, processamento e distribuição, e nas cadeias produtivas de suínos e aves. A produção correspondente é de 52 milhões de toneladas, em 20 milhões de hectares. Um exemplo para o dendê (com 33 mil hectares plantados e 25 mil em produção), considerando somente os empregos diretos na produção agrícola, indica a geração de 3 mil empregos diretos, o correspondente, em agricultura familiar “assistida”, a uma família para 10 hectares. Considerando-se somente os empregos diretos na produção de matéria-prima, prevê-se que os assentamentos para o plantio de mamona gerem um emprego para cada 10-15 hectares (NAE, 2005).

Para CAMPOS (2006) a estimativa até o fim de 2007 é de que a soja seja responsável por mais de 50% da produção de biodiesel (59%), em segundo lugar a mamona (26%) e 15% para as outras fontes de matérias-primas.

O agricultor familiar deverá ser beneficiado aumentando sua renda bruta anual entre R\$ 16.000,00 e R\$ 1.000,00, dependendo da matéria-prima, do local e da área plantada (CAMPOS, 2006).

#### **2.4. Aspectos Econômicos e Produção Necessária**

De acordo com os dados do Ministério de Minas e Energia – MME (2007) cerca de 44,9% da oferta interna de energia no Brasil tem origem em fontes renováveis, conforme mostrado na Figura 2.4.1 e Tabela 2.4.1, enquanto que no mundo essa taxa foi de 10,6%, em 2004 (Figura 2.4.2). A biomassa representa 30,1% dessa participação da energia renovável e o restante correspondem à geração hidráulica. Os 55,1% restantes da oferta interna de energia (OIE) são provenientes de fontes fósseis e outras não renováveis. A demanda total de energia no Brasil, em 2006, atingiu 225,8 milhões de tep - toneladas equivalentes de petróleo, montante 3,2% superior à demanda verificada em 2005 e equivalente a cerca de 2% da energia mundial.

No que diz respeito à biomassa, o setor industrial com quase 70% do consumo (inclui o uso de bagaço na produção de álcool), e o residencial, são os principais consumidores. Em seguida vem o setor de transporte, em razão da utilização do álcool carburante (MME, 2007). Portanto, o Brasil, com extensão continental, possui grande capacidade de gerar combustível a partir de biomassa.

O setor de petróleo contribuiu com 37,9% da matriz energética brasileira (Figura 2.4.1), em 2006, sendo o óleo diesel o grande responsável por este percentual. O maior uso do diesel se dá no transporte rodoviário, seguido do uso agropecuário e do uso na geração elétrica.

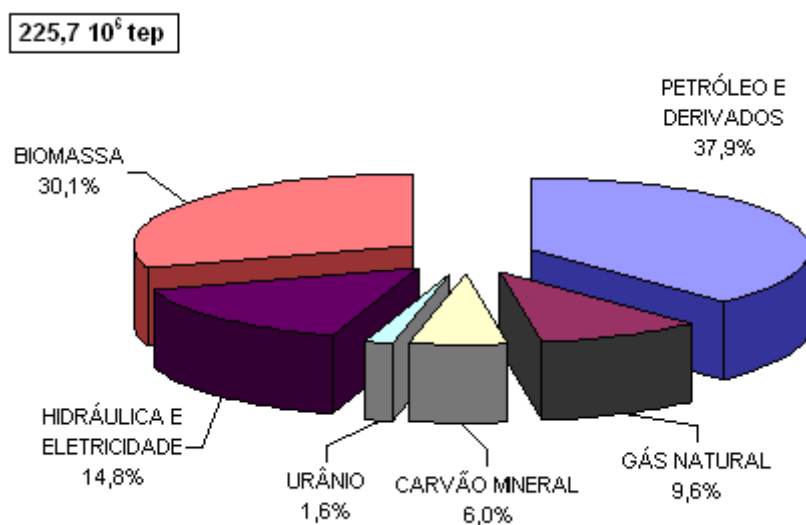


Figura 2.4.1 – Matriz Energética Brasileira em 2006 (MME, 2007).

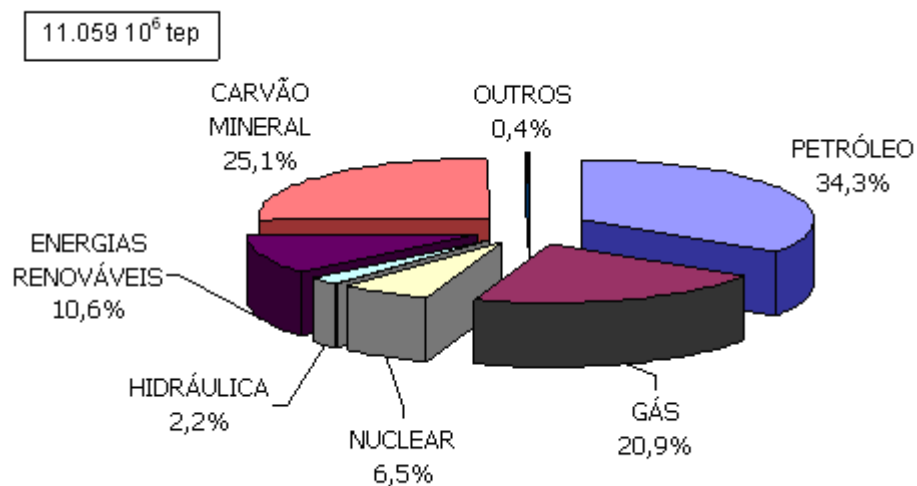


Figura 2.4.2 – Matriz Energética Mundial em 2004 (MME, 2007).

Tabela 2.4.1 – Dados da Matriz Energética Brasileira em 2006 (MME, 2007).

<b>OFERTA INTERNA DE ENERGIA - OIE</b>			<b>mil tep</b>
<b>FONTES</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>06/05 %</b>
Não Renovável	<b>121.349</b>	<b>124.321</b>	2,4
Petróleo	84.553	85.485	1,1
Gás Natural	20.526	21.721	5,8
Carvão Mineral	13.721	13.464	-1,9
Nuclear	2.549	3.650	43,2
Renovável	<b>97.314</b>	<b>101.434</b>	4,2
Energia Hidráulica	32.379	33.452	3,3
Lenha	28.468	28.058	-1,4
Produtos Da Cana-De-Açúcar	30.147	33.043	9,6
Outras Renováveis	6.320	6.880	8,9
<b>Total</b>	<b>218.663</b>	<b>225.754</b>	<b>3,2</b>
% Produto Interno Bruto - PIB			2,9

**ESTRUTURA % DA OFERTA INTERNA DE ENERGIA**

<b>FONTES</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>06/05 %</b>
Não Renovável	<b>55,5</b>	<b>55,1</b>	-0,8
Petróleo	38,7	37,9	-2,1
Gás Natural	9,4	9,6	2,5
Carvão Mineral	6,3	6,0	-5,0
Urânio (U3o8)	1,2	1,6	38,7
Renovável	<b>44,5</b>	<b>44,9</b>	1,0
Energia Hidráulica	14,8	14,8	0,1
Lenha	13,0	12,4	-4,5
Produtos Da Cana-De-Açúcar	13,8	14,6	6,2
Outras Renováveis	2,9	3,0	5,4
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (2007), a venda de óleo diesel no Brasil, diminuiu em 2006 comparado com o ano de 2005 (36.708.042 m<sup>3</sup> e 39.137.364 m<sup>3</sup>, respectivamente). Desse total 3.545.075 m<sup>3</sup> (aproximadamente 10%) são importados, ao custo anual de US\$ 1,746 bilhão. Mesmo com a auto-suficiência em petróleo, haverá necessidade de importar diesel comum, uma

vez que boa parte do óleo extraído no País não tem qualidade para produção do combustível diesel.

O biodiesel, no Brasil, pode ser obtido a partir de óleos vegetais, extraídos principalmente da mamona, dendê, caroço de algodão e soja, e também de gorduras de origem animal e até mesmo de óleos usados em frituras. A produção necessária de biodiesel para atender a demanda de 2% na adição ao diesel será de 750 a 800 milhões de litros por ano. Este cenário impõe o desafio de produzir matéria-prima para a demanda de produção. Contudo, o desafio tecnológico de produzir um biodiesel a partir do etanol e óleo de mamona ou outros óleos deve ser superado antes do país alcançar a produção da matéria-prima. A cultura da mamona (*Ricinus communis* L.) reveste-se de elevada importância para o semi-árido brasileiro por ser de fácil cultivo, ter resistência à seca, além de proporcionar ocupação e renda, sendo bastante usada por pequenos produtores. O mercado de óleo para a ricinoquímica é pequeno, porém, com a ampla possibilidade de seu óleo ser utilizado para a fabricação de biodiesel, esta cultura poderá ter sua área aumentada em mais de dez vezes em pouco tempo (EMBRAPA, 2005).

O estado de Pernambuco representa uma região estratégica e adequada para a produção de biodiesel com etanol devido à capacidade de cultivo de oleaginosas como mamona e algodão e também devido à possibilidade de fazer uma parceria com a indústria alcooleira, uma vez que o processo de biodiesel necessita de álcool anidro e gera como subproduto o etanol hidratado que pode ser retornado para a destilaria como pode ser visto na Figura 2.4.3, onde é mostrado um esquema integrado de produção de biodiesel com a produção do etanol.

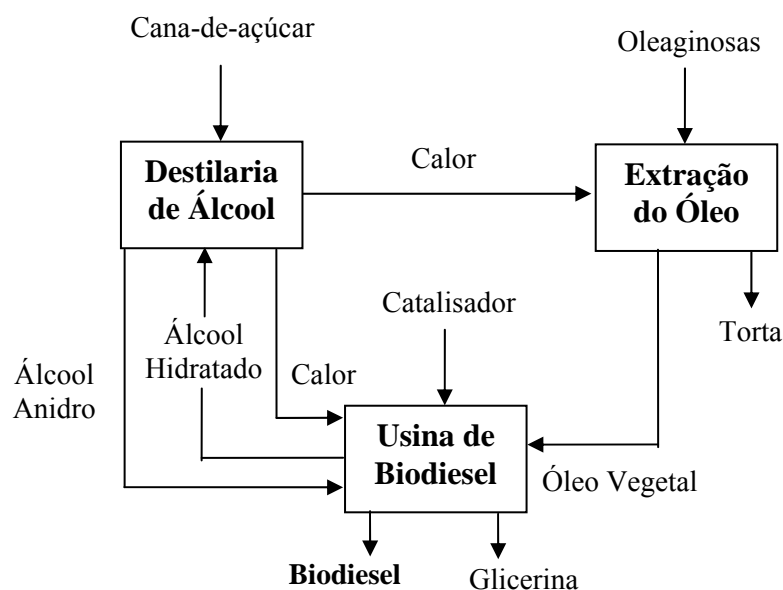


Figura 2.4.3 – Integração de processos para a produção de biodiesel.

Pode-se agregar valor na produção de biodiesel com o aproveitamento da torta ou farelo (fibra e carboidrato) e valorização de co-produtos como a glicerina. A glicerina separada pode ser purificada e destinada para indústria médico-farmacêutica, indústria de cosméticos (emoliente), indústria química (gliceroquímica), solventes para tintas e vernizes, lubrificantes em diversas aplicações práticas, compósitos (plásticos biodegradáveis), substrato para processos biotecnológicos.

A glicerina possui uma centena de usos, principalmente na indústria química. As aplicações principais hoje são: Síntese de resinas, ésteres: 18%; Aplicações farmacêuticas: 7%; Uso em cosméticos: 40%; Uso alimentício: 24%; Outros: 11% (NAE, 2005). A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal e de higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor. Corresponde a 64% do total. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano e em cosméticos, na produção de sabonetes líquidos, na ordem de (7 a 8)% ao ano. Depois de fortes oscilações na década de 90, desde 2000 o mercado para glicerina volta a crescer. Uma grande fonte agora é a glicerina proveniente do biodiesel.

### Drogas

O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos.

**Cosméticos**

Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens.

**Tabaco**

O glicerol tem sido empregado no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras. É empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas.

**Têxteis**

Amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis.

**Outros**

Pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas.

**Alimentos e bebidas**

O glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. É possível que o glicerol venha a tomar parte dos mercados de sorbitol, se os preços caírem nos próximos anos em função de superprodução, com o biodiesel. Aplicação exclusiva do glicerol: por ser um componente estrutural de lipídeos tem sido utilizado em preparações de molho para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas. Outro mercado muito importante, e exclusivo, que provavelmente vai se desenvolver com a maior oferta de glicerol, é a aplicação deste para a síntese de moléculas de alto valor agregado. Entre estas está o PDO (propanodiol), a partir de fermentação do glicerol, para uso em plásticos. Matéria-Prima do futuro para fermentações de: 1,3 propanodiol e dihidroxiacetona.

Se o glicerol tiver um grande crescimento de oferta com redução de preços em função da produção de biodiesel, e grande parte do mercado de sorbitol for substituído por glicerol nas aplicações de drogas, cosméticos e outros, teríamos uma nova demanda de glicerol estimada em 300 mil toneladas por ano.

Muitas aplicações de sorbitol em alimentos poderão ser substituídas pelo glicerol. Do ponto de vista tecnológico, existem poucas aplicações para as quais a glicerina não entraria no mercado de sorbitol.

De acordo com RODRIGUES (2006), as unidades que estão com projetos em operação, em fase de implantação e de estudos de viabilidade, possuem capacidade estimada de produção de 1,7 bilhões de litros por ano. A mistura B2 já está sendo vendida em mais de 2.500 postos da rede Petrobrás. Conforme a ANP (2007) a capacidade instalada de produção de biodiesel (Tabela 2.4.2) já está quase no patamar para as necessidades para a mistura B2 (800 milhões de litros por ano). A expectativa é de atingir a meta do volume necessário à mistura B5 a partir de 2013 (cerca de 2,1 bilhões de litros), antes do prazo.

Tabela 2.4.2 – Capacidade Autorizada de Plantas de Biodiesel em 2007 (ANP, 2007).

<b>Empresa</b>	<b>Local</b>	<b>CNPJ</b>	<b>Capacidade Autorizada (m<sup>3</sup>/dia)</b>	<b>*Capacidade Anual Estimada (10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/ano)</b>
Soyminas	Cássia/MG	03495312/0001-01	40	12
Agropalma	Bélem/PA	83663484/0001-86	80	24
Brasil Biodiesel	Teresina/PI	05799312/0003-92	2	0,6
BioliX	Rolândia/PR	05794956/0001-26	30	9
Brasil Ecodiesel	Florianópolis/PI	05.799.312/0001-20	135	40,5
NUTEC	Fortaleza/CE	09416789/0001-94	2,4	0,72
Fertibom	Catanduva/SP	00191202/0001-68	40	12
Renobras	DomAquino/MT	03357802/0001-41	20	6
Granol	Campinas/SP	50290329/0063-05	133	39,9
Granol	Anápolis/GO	50290329/0026-60	333,3	100
Biocapital	Charqueada/SP	07814533/0001-56	186	55,8
IBR	Simões Filho/BA	02392616/0001-80	65	19,5
Brasil Ecodiesel	Crateús/CE	05799312/0002-01	360	108
Dhaymers	Taboão da Serra/SP	53048369/0001-30	26	7,8
Brasil Ecodiesel	Iraquara/BA	05.799.312/0006-35	360	108
PonTe di Ferro	Taubaté/SP	02.556.100/0003-77	90	27
Barralcóol	Barra do Bugres/MT	33.664.228/0001-35	166,7	50
Binatural	Formosa/GO	07.113.559/0001-77	30	9
Fusermann	Barbacena/MG	06.948.795/0001-40	30	9
PonTe di Ferro	Manguinhos/RJ	02566100/0004-58	160	48
Ouro Verde	Rolim de Moura/RO	08.113.788/0001-54	17	5,1

\*300 dias de operação



As operações contratadas nos quatro leilões de compra de biodiesel atingiram o volume de 840 milhões de litros, o que representa operações da ordem de R\$ 1,5 bilhão e a criação de oportunidades de emprego para cerca de 205 mil famílias de agricultores familiares (RODRIGUES, 2006). A Tabela 2.4.3 mostra a produção de biodiesel no Brasil a partir de 2005 (ANP, 2007).

Tabela 2.4.3 – Produção de Biodiesel B100 no Brasil, por produtor (ANP, 2007).

<b>Produtor</b>	<b>Produção 2005 (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Produção 2006 (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Produção Jan/2007 (m<sup>3</sup>)</b>
Agropalma -Pará	510	2.421	
Biolix - Paraná	26	100	
Brasil Ecodiesel (Crateús) - Ceará		1.954	2.320
Brasil Ecodiesel (Floriano) – Piauí	151	28.604	3.367
Brasil Ecodiesel (Iraquara) - Bahia		4.210	1.669
Brasil Ecodiesel (Teresina) – Piauí	6		
Fertibom – São Paulo		362	96
Granol (Anápolis) - Goiás		10.108	
Granol (Campinas) – São Paulo		20.435	
Nutec – Ceará		2	
Renobras – Mato Grosso		13	
Soyminas – Minas Gerais	44	311	

## 2.5. Aspectos Tecnológicos para Obtenção do Biodiesel

O biodiesel é um substituto natural do óleo diesel que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção. Os óleos vegetais são triacilglicerídeos que contêm três ácidos graxos ligados. Os ácidos graxos variam em seu comprimento com número de carbonos e nos números de ligações duplas. Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis com etanol ou metanol na presença de um catalisador ácido ou básico. A definição de acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), que considera a Medida Provisória nº 214, de 13

de setembro de 2004, define o biodiesel como “um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais extraídos de oleaginosas. Os óleos são extraídos das sementes e frutos, no qual são constituídos basicamente por triglicerídeos líquidos. Outras substâncias também são encontradas em pequena quantidade como fosfolipídeos, corantes, flavorizantes e enzimas.

Vários métodos são utilizados para a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, entre eles o óleo original (*in natura* ou misturado com o diesel) e o óleo modificado (craqueamento catalítico e transesterificação catalisada). Devido à característica de elevada viscosidade, o emprego de óleo vegetal em motores de combustão interna não apresenta bons resultados na sua forma original, tanto *in natura* quanto em mistura com o diesel mineral. Além disso, o problema de volatilidade baixa ocasiona a combustão incompleta e formam-se depósitos no bico injetor dos motores diesel (SCHUCHARDT et al., 1998). Já o uso do óleo modificado pelo processo de craqueamento catalítico pode não ser viável devido a grande quantidade de energia consumida na conversão das cadeias alquílicas dos triglicerídeos em hidrocarbonetos lineares (LIMA et al., 2004). Atualmente, a melhor alternativa de conversão dos óleos vegetais em ésteres alquílicos (biodiesel) é o processo de transesterificação, tendo como vantagens o alto rendimento de conversão do óleo em ésteres, a redução drástica da viscosidade do óleo e a produção de glicerina como co-produto de alto valor comercial. Além disso, a adição destes ésteres no óleo diesel de petróleo contribui para o aumento do número de cetano, aumento da lubricidade em altas temperaturas e reduções expressivas de emissão de gases poluentes (KHALIL, 2004), e podem ser queimados diretamente nos motores diesel.

De acordo com GERPEN (2005), há pelo menos cinco razões que justificam o desenvolvimento do biodiesel.

- 1) Potencializa um mercado para a produção adicional dos óleos vegetais e das gorduras animais;
- 2) Diminui a dependência do país no petróleo importado;
- 3) O biodiesel é renovável e não contribui para o aquecimento global devido a seu ciclo fechado de carbono;

- 4) As emissões de monóxido de carbono, de hidrocarbonetos que não sofreram combustão, e de emissões de particulados do biodiesel são mais baixas do que com combustível diesel mineral. Toda via, vale ressaltar que, a maioria dos testes das emissões mostraram um aumento ligeiro nos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>);
- 5) Quando adicionado ao combustível diesel derivado do petróleo em uma quantidade entre 1% a 2%, pode melhorar a lubricidade do combustível, além de obter um combustível aceitável devido a baixos teores de enxofre.

As principais características do biodiesel são: boa lubricidade, apresenta boa característica em relação ao número de cetano e ao ponto de fulgor, ausência de enxofre, quando produzido a partir do etanol é neutro em relação à emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

Devido aos poucos trabalhos com óleos puros, especialmente com produção de biodiesel a partir de novas alternativas de oleaginosas, é fundamental a necessidade de se fazer um estudo de otimização do processo com uso de catalisador homogêneo alcalino, visando à redução do custo e viabilização econômica do programa brasileiro de biodiesel. A otimização passa pela busca de condições ótimas de operação da planta quanto a temperatura e tempo de reação, proporção de catalisador, relação álcool/óleo, condições e número de etapas de lavagem e purificação das matérias-primas e produto final. Um outro aspecto fundamental é que o processo de produção de biodiesel gera emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos. Estes devem ser eliminados ou minimizados na fonte do processo, seguindo o princípio das tecnologias limpas. A minimização da geração de resíduos na fonte é um fator determinante na redução do custo de um processo porque representa menor consumo de matéria-prima e menor custo de tratamento de disposição de resíduos. Portanto, o uso do conceito de tecnologia limpa deve ser considerado na otimização do processo.

## **2.6. Caracterização do Processo**

De acordo com GERPEN (2005), para ocorrer a reação de transesterificação, o álcool, o catalisador, e o óleo são combinados em um reator e agitados, com aquecimento e tempo para a reação. As plantas menores usam frequentemente reatores

em batelada, mas a maioria das plantas maiores usam os processos contínuos de fluxo que envolvem os reatores contínuos de tanques agitados (CSTR). A reação é feita às vezes em duas etapas. Nesse sistema, aproximadamente 80% do álcool e o catalisador é adicionado ao óleo em um primeiro estágio CSTR. Então o produto reagido deste reator atravessa uma etapa de remoção do glicerol antes de incorporar em um segundo CSTR. Os 20% restantes do álcool e do catalisador são adicionados neste reator. Este sistema fornece uma reação muito completa com o potencial de usar menos álcool do que sistemas de uma etapa. Depois da reação, o glicerol é removido dos ésteres devido a solubilidade baixa do glicerol nos ésteres. Essa separação em geral ocorre de forma rápida e pode ser realizada em um decantador ou em uma centrífuga. O álcool adicional tende a agir como um solubilizador e pode retardar a separação. O ácido é adicionado ao biodiesel para neutralizar todo o catalisador residual e para eliminar qualquer sabão formado durante a reação. Os sabões reagirão com o ácido formando sais solúveis em água. Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água, e os ácidos graxos livres permanecerão no biodiesel. A etapa de lavagem da água é realizada para remover todo o catalisador restante, sabão, sais, álcool, ou glicerol livre do biodiesel. A neutralização antes da lavagem reduz a quantidade de água necessária e minimiza a possibilidade da formação de emulsões quando a água de lavagem é adicionada ao biodiesel. Depois do processo de lavagem, toda a água restante é removida do biodiesel por um processo do flash a vácuo.

Para que ocorra uma boa reação, toda matéria-prima, incluindo o álcool e o catalisador alcalino, devem estar isentas de água e o óleo não pode ter elevada acidez, quando se utiliza um catalisador básico para produção de biodiesel. O controle da qualidade do produto deve ser rigoroso em relação à reação completa até a formação do éster mono-alkilado (biodiesel). Deve-se remover o catalisador residual e o álcool, e a glicerina livre (máximo de 200 ppm), e a ausência de ácidos graxos livres (DORADO et al., 2002, 2004; CETINKAYA, 2004). A água e os ácidos graxos livres inibem a reação. Deve-se ter o máximo de cuidado para evitar a reação de saponificação do óleo. Cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para se obter um produto de qualidade garantida.

## 2.7. Reação de Transesterificação

A transesterificação do óleo vegetal ocorre por uma reação reversível, em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, cuja otimização depende de fatores como a razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez da matéria-prima, a temperatura, pressão e tempo de reação, a agitação do meio reacional, os índices de ácidos graxos livres e da umidade presente no óleo. A reação de transesterificação é mostrada na Figura 2.7.1.

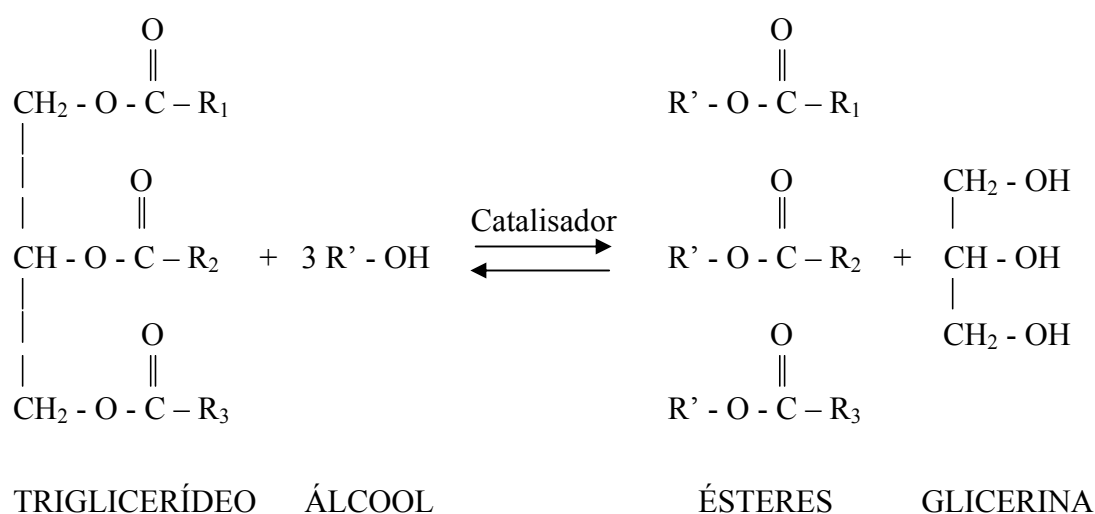


Figura 2.7.1 – Reação de transesterificação.

Na Figura 2.7.1, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, e R<sub>3</sub> são cadeias longas de hidrocarboneto, chamadas às vezes de cadeias do ácido graxo, e R' é uma cadeia de hidrocarboneto de um álcool simples como o metanol ou etanol.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre essencialmente misturando os reagentes. Entretanto, a presença de um catalisador (tipicamente um ácido ou uma base forte) acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio. A fim de conseguir um rendimento elevado do éster, o álcool tem que ser usado em excesso (SCHUCHARDT et al., 1998).

KARMEE and CHADHA (2005) observaram um aumento significativo na conversão de 83% a 92% na transesterificação de óleo vegetal com uma relação molar de 1/10 (óleo/metanol), quando aumentou a temperatura da reação de 45 °C para 60 °C.

Para uma reação satisfatória de transesterificação usando um catalisador alcalino, o óleo deve conter um limite máximo de 1% de ácidos graxos livres, pois a conversão pode ser afetada significativamente se a quantidade for elevada, o que resultará na formação de sabão (GHADGE and RAHEMAN, 2005).

Processos especiais são necessários se o óleo ou a gordura contiverem quantidades significativas de ácidos graxos livres. Os óleos usados de cozinha contêm entre (2 e 7)% de ácidos graxos livres, e as gorduras animais contêm de 5% a 30% (GERPEN, 2005). Quando um catalisador alcalino é adicionado a estes óleos, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador e formam sabão, como mostrado na Figura 2.7.2.

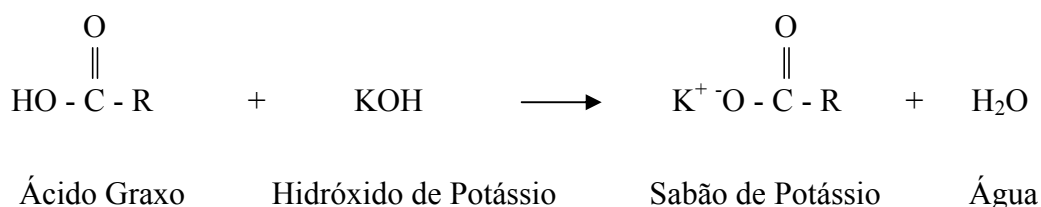


Figura 2.7.2 – Reação de formação de sabão.

O sabão torna mais difícil a separação do biodiesel da fração de glicerina.

Os catalisadores ácidos podem ser usados para a esterificação dos óleos aos ésteres mono-alkilados, mas a reação é muito mais lenta do que com catalisadores alcalinos. O uso de catalisadores ácidos pode ser útil no pré-tratamento de óleos com níveis elevados de ácidos graxos livres para converter aos ésteres graxos, de acordo com Figura 2.7.3, mas as taxas de reação para converter triglicerídeos aos ésteres metílico ou etílico são demasiadamente lentas (GERPEN, 2005).

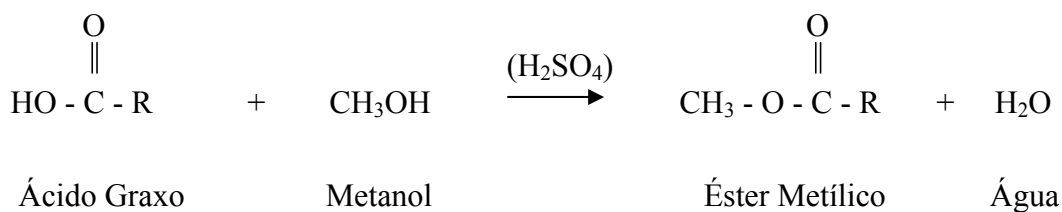


Figura 2.7.3 – Esterificação do ácido graxo com catalisador ácido.

As enzimas mostraram uma tolerância boa para o nível de ácido graxo livre, mas seu custo é alto e não são capazes de fornecer o grau de conversão da reação requerido para ficar com a especificação do combustível segundo as especificações ANP.

GHADGE and RAHEMAN (2005) desenvolveram uma técnica para produzir biodiesel do óleo da mahua (*Madhuca indica*) que possui elevado nível de ácidos graxos livres (19%). O nível elevado de ácidos graxos livres do óleo de mahua foi reduzido a menos de 1% por um processo de pré-tratamento em duas etapas usando um catalisador ácido ( $H_2SO_4$  1% v/v). A reação de transesterificação foi conduzida com metanol/óleo na proporção de 6:1 e 0,7% de hidróxido de potássio m/v como catalisador (excesso de 0,2% para neutralizar o ácido) e com um rendimento de 98%. O processo de duas etapas para conversão do óleo de borracha, com nível elevado de ácidos graxos, em seus ésteres foi desenvolvido por RAMADHAS et al. (2005). A primeira etapa (esterificação catalisada com ácido) reduz o índice de ácido graxo livre do óleo a menos de 2%. O processo de transesterificação com catalisador alcalino converte os produtos da primeira etapa a seus monoésteres e glicerol.

Vários estudos foram feitos sobre as condições de reação. CETINKAYA and KARAOSMANOGLU (2004) observaram que as condições ótimas para a transesterificação de óleo usado foram relação molar álcool/óleo de 6:1, quantidade de catalisador NaOH igual a 1% em relação à massa de óleo, temperatura de 55°C, velocidade de agitação de 40 rpm e tempo de reação de 60 min. O aumento do teor de catalisador leva à diminuição do tempo de reação.

DORADO et al (2002) estudaram a transesterificação de resíduo de óleo com metanol e KOH a 60°C, obtendo um processo mais econômico com reação em duas etapas, em bateladas de 30 minutos. O uso do óleo de mostarda pode representar uma alternativa para produção de biodiesel em regiões áridas menos favorecidas, de acordo com experimentos demonstrados por DORADO et al. (2004). ABREU et al. (2004) estudaram a transesterificação de diversos óleos brasileiros (andiroba, babaçu, cumaru, dendê, pequi e soja) com uso de catalisadores complexos metálicos e diversos tipos de álcoois, obtendo rendimentos máximos de 37%.

## 2.8. Cinética e Modelo Matemático

A reação de transesterificação de triglicerídeos é uma reação de equilíbrio, como pode ser visto na Figura 2.7.1, em que o excesso de álcool direciona a conversão dos triglicerídeos a monoésteres (biodiesel) a quase 100%. Uma razão entre as concentrações de álcool e triglicerídeo de 6:1, leva a uma conversão de monoésteres a (95-98) % (FREEDMAN *et al.*, 1984; BARNWAL and SHARMA, 2005). A literatura aponta que quando o álcool utilizado é o metanol, há a formação de duas fases distintas uma vez que a solubilidade do metanol no óleo é muito baixa. A mistura reativa necessita de agitação vigorosa para tentar minimizar a limitação da transferência dos triglicerídeos da fase oleosa para o metanol. Mesmo sob regime de agitação intensa, os valores obtidos para a concentração do óleo no metanol, em distintas temperaturas, são inferiores às concentrações de saturação. O catalisador está localizado na fase que contém metanol, logo, a reação é limitada pela concentração de óleo na mistura reagente metanol/óleo (BARNWAL and SHARMA, 2005; BOOCOCK *et al.*, 1996). Os efeitos da agitação sobre a taxa da reação de transesterificação de óleos são extremamente significantes. De acordo com PETERSON *et al.* (1992), agitação mais vigorosa favorece a homogeneização dos reatantes, uma vez que há aumento da área interfacial disponível para a transferência de massa via diminuição do tamanho das gotas e da renovação de superfície. Conseqüentemente, à medida que a separação deixa de ocorrer, os efeitos da agitação tornam-se insignificantes. O efeito da agitação sobre a cinética do processo de transesterificação forma a base para o projeto e "scale-up" do reator destinado a desenvolver o processo (BARNWAL and SHARMA, 2005). As etapas que envolvem a transferência de massa são:

- a) difusão do óleo para a interface entre as fases;
- b) difusão do óleo para a fase que contém álcool;
- c) reação química entre os reagentes na fase que contém álcool;
- d) difusão dos reagentes e dos produtos na fase que contém álcool devido a geração de gradientes de concentração devido ao consumo de reagentes pela reação química.

Geralmente, as etapas b, c, d ocorrem em série (ASTARITA, 1967). A etapa controladora do processo é aquela relacionada com a transferência do óleo para a



interface. Tal limitação pode ser vencida pela imposição de turbulência no sistema através de aumento da agitação. O tamanho das gotas está diretamente relacionado com o nível de turbulência no sistema. Quanto menor a gota, maior a área interfacial para troca de massa. Este processo de diminuição do tamanho das gotas também é maximizado quando a fase reativa está sob a influência de uma substância tenso-ativa, no caso, sabões formados durante o processo através de reação secundária (STAVARACHE *et al.*, 2005) que ao diminuir a tensão superficial do álcool, também fornece outro equilíbrio entre as tensões que agem sobre as gotas, conseqüentemente, que rege o tamanho destas. Entretanto, a formação desta emulsão também afeta o rendimento dos processos posteriores de separação e purificação, logo, a conversão de triglicerídeos a sabão também é um parâmetro chave na otimização do processo.

O processo de transesterificação ocorre com uma seqüência de três reações consecutivas reversíveis, em que di e mono glicerídeos são formados de forma intermediária (FREEDMAN *et al.*, 1986). A seqüência pode ser considerada da seguinte forma: o triglicerídeo (TG) reage com o álcool (A) formando diglicerídeo (DG) como produto, que reage com o excesso de álcool e obtendo como produto o monoglicerídeo (MG). Finalmente, o monoglicerídeo reage com o álcool excedente até a formação do glicerol (GL) como produto final. Em cada etapa da reação, um mol do éster monoalquilado (EM) é produzido para cada mol de álcool consumido. Esse mecanismo cinético pode ser representado pelas seguintes reações:



Supondo que cada etapa da reação é de primeira ordem com relação a cada componente e as reações são irreversíveis (devido ao excesso de álcool), pode-se descrever taxas de reação como segue abaixo:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_A \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_2 C_{DG} C_A - k_3 C_{MG} C_A \quad (2.6)$$

Sendo  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  as constantes cinéticas da taxa de cada reação.

As reações de transesterificação são reações de equilíbrio, porém, de acordo com DIASAKOU *et al.* (1998), as reações reversas não são tão importantes e não influenciam nas taxas de reação quando se trabalha com temperaturas elevadas e na ausência de catalisador. Isto é atribuído principalmente ao índice elevado do álcool (geralmente metanol) usado nas experiências térmicas de transesterificação.

DIASAKOU *et al.* (1998) determinou a cinética para a transesterificação do óleo de soja com metanol, na ausência de um catalisador, nas temperaturas de (220 e 235) °C. As constantes cinéticas da taxa de reação foram determinadas como mostra a Tabela 2.8.1.

Tabela 2.8.1 – Constantes cinéticas para as taxas de reação (DIASAKOU *et al.*, 1998).

Temperatura (°C)	$k_1$ (kg <sub>mistura</sub> /mol <sub>meOH</sub> /s)	$k_2$ (kg <sub>mistura</sub> /mol <sub>meOH</sub> /s)	$k_3$ (kg <sub>mistura</sub> /mol <sub>meOH</sub> /s)
220	$0,817 \times 10^{-5}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
235	$1,90 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$

XU *et al.* (2005) utilizaram acetado de metila em vez de metanol como uma nova rota para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja catalisada com lipase imobilizada (Novozym 435). Nesse caso, o sub-produto foi o triacetilglicerol em vez de glicerol, como mostram as reações abaixo,





As equações diferenciais para as taxas de reação são:

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{AM}] + k_2[\text{DG}][\text{EM}] \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{AM}] - k_2[\text{DG}][\text{EM}] \\ &\quad - k_3[\text{DG}][\text{AM}] + k_4[\text{MG}][\text{EM}] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3[\text{DG}][\text{AM}] - k_4[\text{MG}][\text{EM}] \\ &\quad - k_5[\text{MG}][\text{AM}] + k_6[\text{TA}][\text{EM}] \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{EM}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{AM}] - k_2[\text{DG}][\text{EM}] + k_3[\text{DG}][\text{AM}] \\ &\quad - k_4[\text{MG}][\text{EM}] + k_5[\text{MG}][\text{AM}] - k_6[\text{TA}][\text{EM}] \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\frac{d[\text{AM}]}{dt} = -\frac{d[\text{EM}]}{dt} \quad (2.14)$$

$$\frac{d[\text{TA}]}{dt} = k_5[\text{MG}][\text{AM}] - k_6[\text{TA}][\text{EM}] \quad (2.15)$$

sendo [AM], [TG], [DG], [MG], [EM] e [TA] as concentrações molares de acetato de metila, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres mono-alkilado (biodiesel) e triacetilglicerol, respectivamente.

Um modelo cinético baseado no equilíbrio de massa das três reações (neste caso considerando reversível) foi proposto como mostrado na Tabela 2.8.2.

Tabela 2.8.2– Constantes de taxa de reação nas três reações reversíveis (XU *et al.*, 2005)

Direção da Reação	Constantes Cinéticas (L/mol.min)	Valores
TG → DG	$k_1$	0,0311
DG → TG	$k_2$	0,0176
DG → MG	$k_3$	0,1124
MG → DG	$k_4$	0,1271
MG → TA	$k_5$	0,1129
TA → MG	$k_6$	0,0915

Condições da reação: 5 g de óleo de soja, 5 g de acetato de metila, 0,5 g de Novozym 435, temperatura de 40 °C, 150 oscilações/min.

Os resultados mostraram que o  $k_{3(DG-MG)}$  (0,1124) e  $k_{5(MG-TA)}$  (0,1129) eram muito maiores do que  $k_{1(TG-DG)}$  (0,0311) indicando que a primeira reação era a etapa limitante do processo.

STAMENKOVIÉ *et al.*, (2007) realizaram estudos sobre a cinética do girassol com temperaturas variando entre 10°C e 30°C. Foi considerado o regime pseudo-homogêneo. A constante de reação está apresentada na Tabela 2.8.3.

Tabela 2.8.3 – Constantes de taxa de reação para o girassol nas três temperaturas diferentes (STAMENKOVIÉ *et al.*, 2007)

Temperatura da Reação (°C)	$k$ (dm <sup>3</sup> /mol.min)	$k_{\rightarrow}$ (dm <sup>3</sup> /mol.min)	$k_{\leftarrow}$ (dm <sup>3</sup> /mol.min)
10	0,188	0,036	0,016
20	0,359	0,065	0,028
30	0,854	0,092	0,043

Condições da reação: 600 g de óleo de girassol, relação molar de metanol/óleo de 6/1 e 1% de hidróxido de potássio.

Os resultados para as constantes de velocidade da transesterificação do óleo de palma podem ser vistos na Tabela 2.8.4. DARNOKO and CHERYAN (2000) realizaram os experimentos com relação molar metanol/óleo de 6/1 e com 1% de catalisador KOH entre (50 e 65)°C.

Tabela 2.8.4 – Constantes de velocidade para a transesterificação do óleo de palma (DARNOKO and CHERYAN, 2000)

Glicerídeo	Temperatura (°C)	k (m%.min) <sup>-1</sup>
TG → DG	50	0,018
	55	0,024
	60	0,036
	65	0,048
	50	0,036
DG → MG	55	0,051
	60	0,070
	65	0,098
	50	0,112
MG → GL	55	0,158
	60	0,141
	65	0,191

## 2.9. Avaliação Comparativa do Tipo de Álcool

Geralmente se usa o metanol como álcool para transesterificação do óleo. Uma outra opção é o uso do etanol para produzir o biodiesel de éster etílico, cuja vantagem sobre o metanol é que o produto pode ser totalmente renovável se a origem do etanol for da cana-de-açúcar. Outra vantagem do éster etílico é a obtenção de um biodiesel com maior número de cetano e um ponto de névoa menor do que o éster metílico, melhorando a partida a frio (ENCINAR *et al.*, 2002).

A Tabela 2.9.1 mostra alguns indicadores na produção do biodiesel pela via metílica em comparação com a etílica.

Tabela 2.9.1 – Indicadores de comparação entre o metanol e o etanol para o biodiesel.

Indicadores	Álcool Utilizado	
	Metanol	Etanol
Disponibilidade	Menor (importada)	Maior (excedente no Brasil)
Toxidez e riscos à segurança	Altos	Baixos
Sustentabilidade Ambiental	Parcial	Total
Investimentos	Alto	Baixo
Tecnologia	Dominada	Em desenvolvimento
Reação	Rápida	Lenta
Separação da glicerina	Moderado	Difícil

Apesar de o Brasil ser um grande produtor de álcool etílico e este ser menos agressivo ambientalmente, a transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica. O uso do metanol é vantajoso porque permite a separação simultânea do glicerol.

Para otimizar o processo pela rota etílica deve ser levado em consideração quantidades estequiométricas relativas entre catalisador, álcool e óleo não transesterificado, bem como com outras variáveis de processo como temperatura, agitação, tempo de reação. Apesar de que maiores quantidades de reagentes e utilidades devam ser usadas e, portanto, com maiores quantidades de produtos a serem recuperados e efluentes a serem tratados. Devido ao caráter azeotrópico do etanol, o processo de recuperação de álcool é também mais complexo e dispendioso, sendo necessário o uso de solvente para a destilação extrativa ou azeotrópica. A Tabela 2.9.2 apresenta uma comparação entre ésteres metílico e etílico (PETERSON *et. al.*, 2002).

Tabela 2.9.2 – Comparação entre ésteres metílicos e etílicos (NAE, 2005).

Propriedade	Éster metílico	Éster etílico
Conversão (óleo → biodiesel)	97,5%	94,3%
Glicerina total no biodiesel	0,87%	1,40%
Viscosidade	3,9 a 5,6 cSt à 40°C	7,2% superior ao éster metílico
$\Delta\%$ potência frente ao diesel	2,5% menor	4% menor
$\Delta\%$ consumo frente ao diesel	10% maior	12% maior

## 2.10. Catalisador e Co-solvente Empregado na Produção

A reação de transesterificação pode ser conduzida com catalisador ácido, alcalino ou enzimático. A catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais porque a reação se dá num tempo muito curto a temperatura ambiente (COTERON *et al.*, 1997), porém um mol de sabão é gerado para cada mol de álcali ativo adicionado no meio. Na catálise homogênea utiliza-se álcali (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis) ou ácidos de Bronsted – ácidos minerais (ácido sulfúrico), enquanto na catálise heterogênea se utilizam enzimas lipolíticas (lipases), resinas de troca iônica, superácidos e superbases, hidróxidos duplos lamelares e zeólitas.

A transesterificação enzimática de óleo de soja foi feita por WEI *et al.* (2004), com adição de lipase, obtendo-se um rendimento de 94% em 120 horas de reação. HSU *et al.* (2003) estudaram a reação enzimática com lipase imobilizada a (40-70)°C, obtendo 97% de éster com 10% de biocatalisador em presença de peneira molecular. A desvantagem do processo enzimático está no elevado tempo de reação e na elevada quantidade de catalisador necessária, já que a conversão similar com catalisador básico homogêneo pode ser obtida com menos de uma hora de reação.

Um rendimento elevado de ésteres metílico (biodiesel) foi observado em uma reação de transesterificação com óleo de soja e metanol supercrítico, na ausência de catalisador, e com propano como um co-solvente a fim de aumentar a solubilidade entre o metanol e o óleo sob condições supercríticas e diminuir a temperatura de operação, a pressão e a relação molar álcool/óleo vegetal. Porém, a reação de transesterificação tem uma energia de ativação elevada, sendo necessária uma alta temperatura de reação ou a presença de um catalisador para que a reação prossiga. Com uma temperatura da reação de 280°C, uma relação de propano/metanol de 0,05 e uma relação de metanol/óleo de 24, foi obtido um rendimento de 98% em 10 minutos de reação com uma pressão de 12,8 MPa (CAO *et al.*, 2005). HAN *et al.* (2005) obtiveram biodiesel a partir de óleo de soja com metanol supercrítico e CO<sub>2</sub> como co-solvente, na ausência de catalisador. O rendimento obtido foi de 98%, na temperatura da reação de 280°C, uma relação de CO<sub>2</sub>/metanol de 0,1 e uma relação de metanol/óleo de 24, em 10 minutos de reação e com uma pressão de 14,3 MPa.

A transesterificação do óleo de *Pongamia* foi aumentada de 92% para 95% à 60°C em 1,5 h em uma relação molar de 1:10 (óleo:metanol) com a adição de tetrahidrofurano (THF) como co-solvente (KARMEE and CHADHA, 2005). Um co-solvente como THF produz um sistema que favorece a solubilidade do álcool no óleo. Na ausência de THF, a concentração baixa do óleo no metanol retarda a reação devido a dissolução lenta do óleo no metanol e esta é refletida também em uma fase de retardação inicial (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Os catalisadores alcalinos podem ser o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio ou etóxido de sódio, sendo que o metóxido leva ao menor tempo de reação (VICENTE *et al.*, 2004). Para evitar a diminuição da quantidade de catalisador durante a reação, os teores de ácidos graxos livres e hidroperóxidos são determinados no óleo, a fim de se determinar o excesso de catalisador que deve ser usado (DORADO *et al.*, 2002).

O uso de matéria-prima de baixo custo como o resíduo oleoso é complicado porque estes óleos contêm grande quantidade de ácidos graxos livres que poderão formar sabões com uso de catalisador alcalino como o hidróxido de sódio. Os óleos vegetais também possuem cerca de (1 a 5)% de ácidos graxos livres. Os compostos saponificados dificultam a separação do biodiesel da fração do álcool subproduto como a glicerina. Como um processo alternativo, o uso de catalisadores ácidos para a reação de transesterificação de óleos com álcoois metanol, etanol ou propanol, obtendo-se altas conversões com tempos de residência maiores (CANAKCI and GERPEN, 1999; FREEDMAN *et al.*, 1984; DORADO *et al.*, 2004). A transesterificação com catalisador alcalino é mais rápida do que com catalisador ácido como o ácido sulfúrico. Os catalisadores ácidos também requerem maiores temperaturas.

O desenvolvimento de catalisadores sólidos para produção de biodiesel simplifica a separação após a reação e elimina a necessidade de uso de hidróxido de sódio e de produção de efluentes alcalinos (HARVEY *et al.*, 2004). Catalisadores sólidos podem ser ácidos ou básicos. Dentre catalisadores ácidos para transesterificação, tem sido usadas zeólitas e catalisadores superácidos a base de zircônio com conversões de 90% (MADJE *et al.*, 2004, FURUTA *et al.*, 2004). KARMEE and CHADHA (2005) testaram o potencial de ácidos sólidos como o montmorillonite K-10, H $\beta$ -Zeolita e ZnO para a transesterificação do óleo cru de *Pongamia* a 120 °C com relação molar de 1:10 de óleo:metanol. As reações foram realizadas em 24 h. Com o ZnO obteve-se uma



conversão de 83%, enquanto que a transesterificação catalisada com o H $\beta$ -Zeolite e o montmorillonite K-10 deram conversões baixas de 59% e de 47% respectivamente. Segundo KARMEE and CHADHA (2005), a melhor conversão se deu com o uso de um catalisador alcalino (KOH 1% em peso) que resultou na conversão elevada 92% em 1,5 h a 60 °C com uma relação molar 1:10 (óleo:metanol). LECLERCQ *et al.* (2001) testaram vários catalisadores básicos para transesterificação com metanol, obtendo bons resultados com óxidos de magnésio ou bário. KIM *et al.* (2004) estudaram a metanólise (transesterificação com metanol) com catalisador sólido Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em comparação com a catálise homogênea. Enquanto os catalisadores ácidos podem facilmente ser removidos por filtração e reusados, a transesterificação de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres é mais rápida com catalisadores básicos do que com ácidos. Contudo, a obtenção de um catalisador básico sólido é um grande desafio e deve ser estudada, uma vez que bons resultados de conversão poderão levar a uma enorme redução de custo na produção de biodiesel em comparação com catalisador básico homogêneo. A Tabela 2.10.1 mostra uma comparação com diversos catalisadores e condições de processo.

Tabela 2.10.1 – Comparação com diversos catalisadores e condições de processo.

Autor	Catalisador	Co-solvente	Rendimento (%)	Condições da reação	Observação
WEI <i>et al.</i> , 2004	lipase	-	94	Transesterificação enzimática do óleo de soja em 120 h	↑ tempo de reação;
HSU <i>et al.</i> , 2003	Lipase imobilizada	-	97	40-70°C com 10% de biocatalisador em presença de peneira molecular	↑ quantidade de catalisador
MADJE <i>et al.</i> , 2004 FURUTA <i>et al.</i> , 2004	catalisadores ácidos zeólitas e catalisadores superácidos a base de zircônio	-	≈ 90		↑ tempo de reação; ↓ rendimento comparado c/ alcalino;
KARMEE and CHADHA, 2005	Ácidos sólidos (montmorillonite K-10, H $\beta$ -Zeolita e ZnO)	-	ZnO: 83% H $\beta$ -Zeolita: 59% montmorillonite K-10: 47%	Óleo de Pongamia à 120°C em 24 h (metanol/óleo: 10/1)	facilmente removidos por filtração
	KOH	-	92	Óleo de Pongamia à 60°C em 1,5 h (metanol/óleo: 10/1)	Bom rendimento
	KOH	THF	95	Óleo de Pongamia à 60°C em 1,5 h (metanol/óleo: 10/1)	↑ rendimento; ↑ solubilidade entre álcool e óleo

Tabela 2.10.1 – Comparação com diversos catalisadores e condições de processo (continuação).

Autor	Catalisador	Co-solvente	Rendimento (%)	Condições da reação	Observação
CAO <i>et al.</i> , 2005	-	Propano	98	Óleo de soja e metanol supercrítico à 280°C e 12,8 MPa em 10 min (álcool/óleo: 24/1) (propano/metanol = 0,05)	↑ temperatura; ↑ quantidade de álcool; ↓ tempo de reação
HAN <i>et al.</i> , 2005	-	CO <sub>2</sub>	98	Óleo de soja e metanol supercrítico à 280°C e 14,3 MPa em 10 min (álcool/óleo: 24/1) (CO <sub>2</sub> /metanol = 0,1)	
GHADGE and RAHEMAN, 2005	KOH	-	98	Transesterificação do óleo de mahua (metanol/óleo: 6/1)	Bom rendimento
CETINKAYA and KARAOSMANOGLU, 2004	NaOH	-	>99	Transesterificação de óleo usado com relação molar álcool/óleo de 6:1, quantidade de catalisador NaOH igual a 1% em relação à massa de óleo, temperatura de 55°C, velocidade de agitação de 40rpm e tempo de reação de 60 min	Condições ótima
KIM <i>et al.</i> , 2004	Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	≈ 80	Relação metanol/óleo de 6/1, temperatura de 60 °C, velocidade de agitação de 300 rpm	Elimina etapa de purificação; ↓ rendimento

## 2.11. Mecanismos para as Catálises Ácidas e Básicas

A Figura 2.11.1 mostra o mecanismo para a transesterificação com catalisador ácido, para um monoglicerídeo. O mesmo pode ser adotado para di e triglicerídeo. O próton do grupo de carbonila do éster conduz ao carbocátion (II) que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico (III), que elimina o glicerol para dar forma ao novo éster (IV), e para regenerar o catalisador H<sup>+</sup> (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

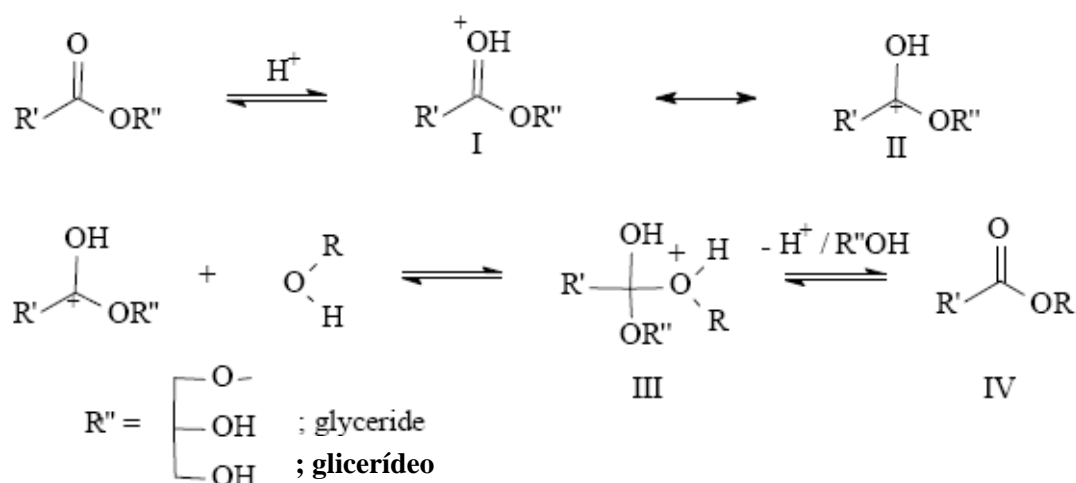


Figura 2.11.1 – Mecanismo da catálise ácida na transesterificação de óleo vegetal (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Sendo R' cadeias de hidrocarboneto do ácido graxo e R grupo carbonila do álcool.

De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion II na presença de água na mistura reacional, indicando que a matéria-prima deve estar seca para evitar a formação de um competidor, baixando o rendimento de conversão em éster.

O mecanismo para a catálise básica é mostrado na Figura 2.11.2, para a transesterificação de óleos vegetais. Inicialmente o álcool reage com a base para formar o catalisador alcóxido (I). Um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triglicerídeo forma um intermediário tetraedro (II), para então formar o éster e o ânion correspondente do diglicerídeo (III). O catalisador é desprotonado, regenerando a espécie ativa (IV), reagindo posteriormente com uma segunda molécula de álcool para um novo ciclo catalítico (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). De forma análoga, os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos em éster e glicerol.

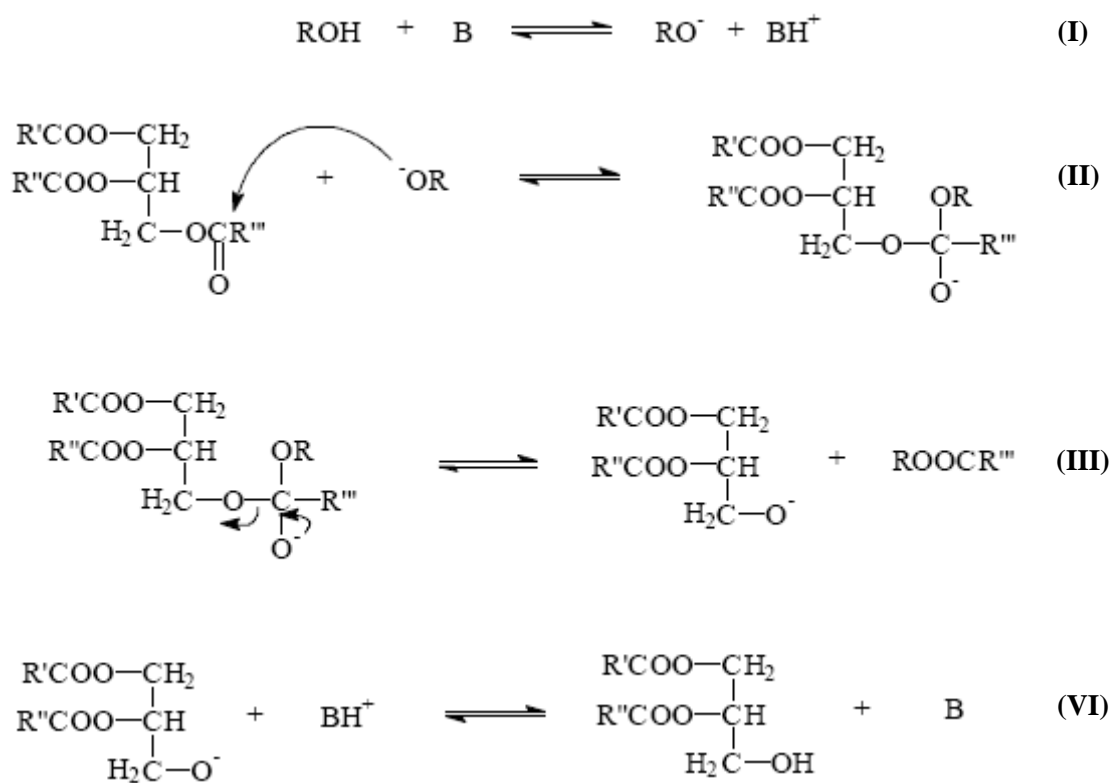


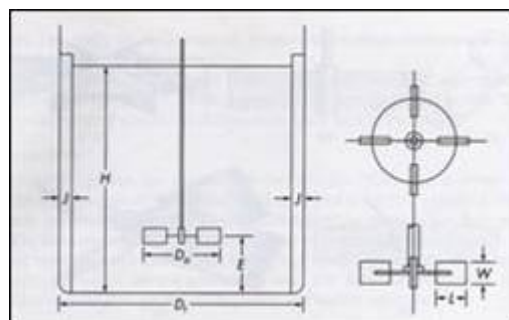
Figura 2.11.2 – Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleo vegetal (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

### 3. Metodologia

#### 3.1. Materiais

Um reator de 500 mL foi projetado para realizar os experimentos no laboratório, com agitação, controle de temperatura e condensador de refluxo para evitar a perda de álcool (Figura 3.1.1). Foram considerados os parâmetros que afetam a reação como a temperatura e agitação. O dimensionamento foi feito considerando-se o caso mais extremo que é uso do óleo de mamona (elevada viscosidade). Foi calculada a potência do motor para a agitação, o diâmetro do reator, altura do rotor, diâmetro do rotor, largura de chicana, distancia do agitador ao fundo e largura da paleta do rotor, Figura 3.1.1(b) (FOUST *et al.*, 1982).

As chicanas são essenciais porque promovem uma melhor mistura e provocam a formação de uma superfície líquida livre mais ou menos horizontal. Na ausência das chicanas, forma-se um redemoinho, nas velocidades elevadas, ocasionando caminhos preferenciais.



$D_t = 90$  mm (diâmetro interno do reator)  
 $J = 9$  mm (largura da chicana)  
 $E = 30$  mm (distância do agitador ao fundo)  
 $W = 6$  mm (altura da paleta do rotor)  
 $L = 7,5$  mm (largura da paleta do rotor)  
 $D_a = 30$  mm (diâmetro do rotor)

Figura 3.1.1 – (a) Reator homogêneo de laboratório e (b) Dimensionamento do reator.

### 3.2. Metodologia Experimental

Uma avaliação preliminar de alternativas para a produção de biodiesel foi realizada com os óleos de pinhão manso, algodão e oiticica. O biodiesel foi produzido pela transesterificação alcalina do óleo pela rota metílica.

Para a produção do biodiesel proveniente do pinhão manso e oiticica, foram realizados estudos desde a quantidade de óleo na semente até a avaliação do biodiesel. Os óleos de pinhão manso e oiticica foram extraídos com solvente empregando uma montagem de laboratório com soxhlet. Este método consiste na lixiviação do óleo contido no material em estudo através de ciclos de contato com um determinado solvente. Neste trabalho, para a determinação do teor de óleo no alúmen foi empregada a extração direta com *n*-hexano. Foram escolhidas aleatoriamente diversas sementes da amostra recebida da ACS Sementes, no caso do pinhão manso e do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE, no caso da oiticica. Após serem descascadas, as amêndoas foram trituradas para aumentar a superfície de contato com o solvente, e submetidas a um processo de secagem, o qual foi efetuado numa estufa a 60°C por um período de tempo suficientemente longo para que a massa da amostra permanecesse constante entre duas pesagens.

A amostra de amêndoas secas e trituradas, de cerca de 15 g, foi acondicionada no soxhlet e extraída com cerca de 80 mL de *n*-hexano por um período de duas horas a uma temperatura de 80°C. Após o término da extração o solvente foi separado do óleo por destilação. A massa de óleo obtida foi então comparada com a massa de amêndoas empregada na extração. O procedimento foi repetido quatro vezes. O óleo obtido foi parcialmente caracterizado.

O óleo vegetal para a reação foi analisado com relação a acidez, umidade, massa específica e viscosidade, pois a qualidade da matéria-prima influencia no rendimento da reação. A acidez foi determinada por titulação conforme a norma ASTM D 664. A massa específica do óleo foi medida a 20°C em um densímetro de bancada Anton Paar DMA 4500 segundo a norma ASTM D 4052. A viscosidade cinemática do óleo foi medida a 40°C em um viscosímetro Cannon-Fenske empregando um banho Koehler modelo K23800, conforme a norma ASTM D 445. A composição foi determinada em um cromatógrafo a gás CG Master empregando uma coluna capilar PEG 530µm × 60m.

O biodiesel a partir do óleo de pinhão manso, algodão e de oiticica foi produzido por transesterificação metálica a 60°C, relação molar álcool/óleo de 6/1, com 0,5 % de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo, sob agitação durante uma hora. No caso do óleo industrial de pinhão manso, devido a sua alta acidez (Tabela 4.1.3), foi realizado um pré-tratamento por esterificação (GERPEN, 2005) com uma relação molar álcool/óleo de 6/1 e com 0,5% em volume de ácido sulfúrico como catalisador, a 60°C, com agitação durante uma hora, reduzindo assim a acidez para níveis em que fosse possível o uso de catálise alcalina (Tabela 4.1.3).

Após a reação de transesterificação, o glicerol foi separado do biodiesel por decantação (Figura 3.2.1) durante 2 horas. O excesso de álcool foi separado do biodiesel por destilação e o biodiesel purificado por lavagem com água destilada para a remoção de resíduos de catalisador, sabão, sais, álcool e glicerina livre. Finalmente, o biodiesel foi submetido a um processo de secagem por aquecimento para ser analisado de acordo com os métodos determinados pela Resolução 42 da ANP (Anexo).



Figura 3.2.1 – Separação das fases glicerina e biodiesel.

No caso do óleo de algodão, um planejamento de experimentos foi realizado considerando três fatores, com o objetivo de obter o máximo de informação útil com relação às melhores conversões. As seguintes variáveis de operação foram analisadas: relação molar metanol/óleo (4,5/1 a 7,5/1); quantidade de catalisador NaOH (0,5% a 1%) em relação a massa de óleo e temperatura de reação (40°C a 60°C). Os experimentos foram realizados em seqüência definida por sorteio e o desempenho da reação foi medido avaliando-se a conversão em éster por cromatografia gasosa, seguindo o método EN 14103. Os dados do planejamento e a conversão obtida estão detalhados nas Tabelas 3.2.1 e 4.2.1.

Tabela 3.2.1 – Planejamento experimental  $3^3$  usado (\*).

Nível	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	50	60
Relação molar Metanol/óleo	4,5/1	6/1	7,5/1
NaOH (%)	0,5	0,75	1

\*As seguintes variáveis foram mantidas fixas: Quantidade de óleo de algodão: 365 g; Tempo de reação: 60 min; Velocidade de agitação: 300 rpm.

Dois modelos foram analisados para prever a conversão na faixa de trabalho estudado para a otimização da produção do biodiesel de algodão. As condições ótimas determinadas neste trabalho foram usadas na operação de uma Unidade Piloto de Biodiesel (Figura 3.2.2), implantada no município de Caetés-PE, pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, com recursos do Ministério da Ciência e Tecnologia. A unidade possui capacidade para produzir 2.000 L/dia. O biodiesel produzido foi analisado e comparado com o biodiesel produzido em escala de bancada.



Figura 3.2.2 – (a) Unidade Piloto de Biodiesel de Caetés e (b) visão geral dos equipamentos para o processo de produção de biodiesel.

A cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão foi medida em sete pontos coletados ao longo do tempo (2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min e 60 min). As amostras foram neutralizadas, estequiometricamente, com solução de ácido sulfúrico para inibir a reação, imediatamente após a amostragem. Em seguida foi efetuada a purificação da amostra que foi então analisada por cromatografia gasosa para determinar a conversão em éster, seguindo o método EN 14103. As temperaturas de



reação na determinação da cinética foram as de 40°C, 50°C e 60°C. A concentração de catalisador também foi variada entre 0,75% e 1% e a relação metanol/óleo de 4,5/1 a 6/1. A partir dos dados experimentais foram estimadas as constantes de velocidade e a partir da Lei de Arrhenius foi calculada a energia de ativação. Um modelo cinético homogêneo foi proposto para a reação de transesterificação do óleo de algodão.

## 4. Resultados e Discussão

No laboratório foi produzido biodiesel a partir de oleaginosas potencialmente promissoras da Região Nordeste, algodão, pinhão manso e oiticica cujos resultados dos estudos serão apresentados a seguir.

### 4.1. Avaliação Preliminar de Alternativas para a Produção de Biodiesel – Pinhão Manso, Oiticica e Algodão

O teor médio de óleo nas amostras de amêndoas das sementes de oiticica foi de 54% em base seca. Foi observada uma variação de cerca de 2% no teor de óleo entre as diversas extrações, a qual foi atribuída a diversos fatores como a variabilidade genética na amostra recebida, diferentes condições de cultivo e o estado de maturação e conservação dos frutos. O teor médio de casca na semente de oiticica foi de 32% em massa, com uma variação de 8%. O óleo extraído apresentou uma coloração amarelada a castanha, conforme ilustrado na Figura 4.1.1(a).



Figura 4.1.1 – (a) Amostras de óleo e (b) de biodiesel de oiticica.

Na Tabela 4.1.1 são apresentados os resultados da caracterização parcial do óleo de oiticica. Pode-se observar que o óleo apresentou um teor de acidez baixo, não sendo necessário um processo de pré-tratamento. Porém, a viscosidade cinemática do óleo foi bastante elevada.

Tabela 4.1.1 – Propriedades do óleo de oiticica.

Característica	Método	Unidade	Valor
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	1,19
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	962,6
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	133,9

Na Tabela 4.1.2 são apresentadas as propriedades medidas do biodiesel sintetizado em comparação com as especificações da Resolução 42/2004 da ANP e com as especificações do óleo diesel mineral (petrodiesel). Conforme pode ser observado na Tabela 4.1.2, a viscosidade do biodiesel é significativamente menor do que a viscosidade do óleo vegetal (Tabela 4.1.1). Entretanto, mesmo assim o biodiesel (B100) produzido apresentou valores elevados de viscosidade cinemática, sendo recomendada sua mistura com biodiesel de outras oleaginosas e/ou mistura ao diesel de petróleo. O ponto de fulgor e o índice de acidez permaneceram dentro das especificações da Resolução 42 da ANP.

Tabela 4.1.2 – Propriedades do biodiesel de oiticica.

Característica	Método	Unidade	Valor	Especificação ANP*	
				B100	Óleo diesel e mistura B2
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	932,4	-	820 a 880
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	12,7	-	2,0 a 5,0
Água e sedimentos	ASTM D 2709	% volume	0,040	0,050	0,050
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	170,0	≥ 100	≥ 38
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,41	≤ 0,80	-

\* Resolução ANP N° 42/2004 (B100) e Resolução ANP N° 15/2006 (óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel-B2).

O teor médio de óleo na amêndoa de pinhão manso foi de 42%. Foi observada uma variação de cerca de 3% no teor de óleo entre as diversas extrações.

O óleo extraído apresentou uma coloração amarelada, conforme ilustrado na Figura 4.1.3(a). O óleo de pinhão manso foi parcialmente caracterizado, conforme apresentado na Tabela 4.1.3. Também é apresentada a caracterização de um óleo de pinhão manso obtido em um processo industrial de extração por prensagem e estocado por várias semanas, fornecido pela E2C Consultoria. Como pode ser observado na Tabela 4.1.3, esse óleo apresentou elevado teor de acidez. A Figura 4.1.2 mostra o

cromatograma do óleo de pinhão manso. Os resultados mostrados na Tabela 4.1.3 concordam com os valores apresentados por VEDANA (2006).

Tabela 4.1.3 – Propriedades do óleo de pinhão manso.

Característica	Método	Unidade	OES *	OIP **
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	3,13	20,11
Acidez (como ácido oleico)	ASTM D 664	%massa	1,57	10,11
Índice de acidez após esterificação	ASTM D 664	mg KOH/g	***	2,29
Acidez (como ácido oleico) após esterificação	ASTM D 664	%massa	***	1,15
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	914,9	914,4
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	32,6	27,37
Composição (ácidos graxos):	GC	%		
Palmítico (C16:0)			16,4	
Palmitoleico (C16:1)			0,9	
Esteárico (C18:0)			5,4	
Oleico (C18:1)			40,3	
Linoleico (C18:2)			37,0	

\* OES = óleo extraído com solvente neste trabalho;

\*\* OIP = óleo industrial extraído por prensagem e submetido a armazenamento;

\*\*\* O óleo extraído neste trabalho não foi submetido à esterificação antes da transesterificação por apresentar baixa acidez, conforme será discutido na seção 3.2.

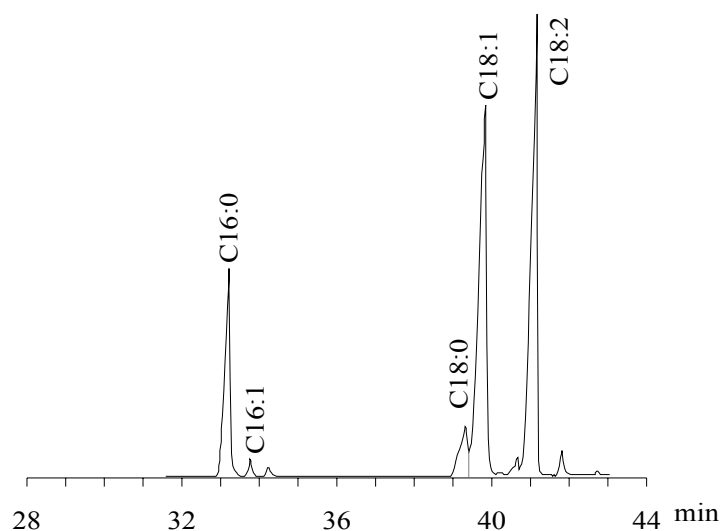


Figura 4.1.2 – Análise por cromatografia em fase gasosa (GC) do óleo de pinhão manso.

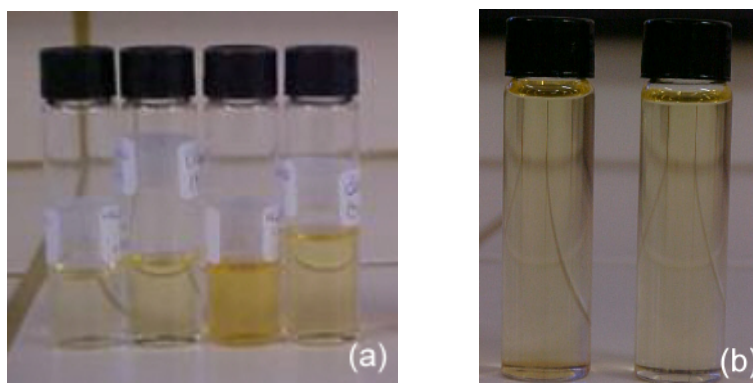


Figura 4.1.3 – (a) Amostras de óleo de pinhão manso e (b) de biodiesel do óleo de pinhão manso.

Algumas propriedades do biodiesel sintetizado foram medidas e são comparadas com as especificações da Resolução ANP N° 42/2004 e com as especificações do óleo diesel mineral (petrodiesel) na Tabela 4.1.4.

Conforme pode ser observado na Tabela 4.1.4, a viscosidade do biodiesel é significativamente menor do que a viscosidade do óleo vegetal (Tabela 4.1.3). As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel de pinhão manso, massa específica e viscosidade, também atendem às especificações do petrodiesel. O ponto de fulgor, parâmetro importante para a segurança durante o manuseio do combustível, apresentou valor dentro das especificações da Resolução 42/2004. A conversão foi elevada mostrando a importância de um pré-tratamento como a esterificação ácida para reduzir a acidez livre, convertendo em éster, consequentemente os teores de glicerina livre, total e os glicerídeos foram insignificantes. A estabilidade à oxidação foi baixa, indicando a necessidade de utilizar anti-oxidante. Ainda na Tabela 4.1.4 observa-se que o teor de fósforo foi elevado mostrando uma provável necessidade de degomagem. Na Figura 4.1.3 é apresentada uma amostra do biodiesel de pinhão manso.

Tabela 4.1.4 – Propriedades do biodiesel de pinhão manso.

Característica	Método	Unidade	Valor	Especificação ANP *	
				B100	Óleo diesel e mistura B2
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	878,8	–	820 a 880
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	4,3	–	2,0 a 5,0
Água e sedimentos	ASTM D 2709	% volume	0,050	0,050	0,050
Contaminação Total	EN 12662	mg/kg	24	-	-

Tabela 4.1.4 – Propriedades do biodiesel de pinhão manso (continuação).

Característica	Método	Unidade	Valor	Especificação ANP *	
				B100	Óleo diesel e mistura B2
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	130,0	≥ 100	≥ 38
Teor de éster	EN 14103	% massa	99,8	-	-
Fósforo	EN 14107	mg/kg	35	-	-
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	EN ISO 2160	-	1	1	1
Número de Cetano	EN ISO 5165	-	59,1	-	≥ 42
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,71	≤ 0,80	-
Glicerina livre	EN 14105	% massa	0,01	0,02	-
Glicerina total	EN 14105	% massa	0,04	0,38	-
Monoglicerídeos	EN 14105	% massa	0,11	-	-
Didlicerídeos	EN 14105	% massa	0,01	-	-
Triglicerídeos	EN 14105	% massa	< 0,01	-	-
Metanol	EN 14110	% massa	0,25	0,5	-
Índice de Iodo	EN 14111	g/100g	99,4	-	-
Estabilidade à oxidação a 110°C	EN 14112	h	1	6	-

\* Resolução ANP N° 42/2004 (B100) e Resolução ANP N° 15/2006 (óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel-B2).

O óleo de algodão utilizado para a reação apresentou acidez de 0,14%, neste caso não foi necessário o pré-tratamento. Na Tabela 4.1.5 são apresentados os resultados da caracterização parcial do óleo de algodão.

Tabela 4.1.5 – Propriedades do óleo de algodão.

Característica	Método	Unidade	Valor
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,14
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	918,8
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	37,3

A Figura 4.1.4 mostra os produtos de uma reação de transesterificação a partir do óleo de algodão. Na fase superior estão os ésteres e na fase inferior o glicerol. O biodiesel produzido foi parcialmente analisado e comparado com as especificações da Resolução ANP N° 42/2004 e com as especificações do óleo diesel mineral (petrodiesel), conforme apresentados na Tabela 4.1.6.



Figura 4.1.4 – Produtos de uma reação de transesterificação do óleo de algodão

Tabela 4.1.6 – Propriedades do biodiesel de algodão.

Característica	Método	Unidade	Valor	Especificação ANP *	
				B100	Óleo diesel e mistura B2
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	879,3	–	820 a 880
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	4,18	–	2,0 a 5,0
Água e sedimentos	ASTM D 2709	% volume	0,020	0,050	0,050
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	167	≥ 100	≥ 38
Teor de éster	EN 14103	% massa	97,6	-	-
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,54	≤ 0,80	–

\* Resolução ANP N° 42/2004 (B100) e Resolução ANP N° 15/2006 (óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel-B2).

De acordo com os resultados da Tabela 4.1.6, a viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, água e sedimentos, índice de acidez e o teor de éster atendem às especificações da ANP para o B100 e para o óleo diesel.

Os resultados mostraram que o biodiesel a partir do óleo de pinhão manso e do óleo de algodão possui qualidade satisfatória, superiores ao de oiticica. A cultura do pinhão manso ainda está de forma embrionária e a quantidade de matéria-prima a partir desta oleaginosa é escassa. Já o algodão é produzido em larga escala no Brasil e o biodiesel produzido a partir desta oleaginosa mostrou ser de qualidade, por isso a importância de uma otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de algodão.

## 4.2. Otimização da Produção do Biodiesel de algodão

Foi realizado um estudo variando-se 3 fatores, a temperatura da reação, relação metanol/óleo e concentração de catalisador NaOH. As variáveis independentes foram estipuladas entre 40°C e 60°C no caso da temperatura, 4,5/1 e 7,5/1 para a relação molar metanol/óleo e 0,5% e 1% para o catalisador, sendo 3 níveis para cada, conforme Tabela 3.2.1. Para cada ensaio foi registrado o rendimento da reação em termos da conversão em éster (Tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1 – Efeito da temperatura de reação (T), da relação metanol/óleo (MO) e da concentração de catalisador (C) no rendimento da reação em termos da conversão (X).

Experimento	Temperatura	Relação Molar Met./Óleo	NaOH	Conversão em Éster %
1	-1	-1	-1	89,6
2	-1	-1	0	94,0
3	-1	-1	+1	97,2
4	-1	0	-1	95,3
5	-1	0	0	97,9
6	-1	0	+1	98,9
7	-1	+1	-1	92,7
8	-1	+1	0	98,5
9	-1	+1	+1	98,1
10	0	-1	-1	91,0
11	0	-1	0	95,9
12	0	-1	+1	98,0
13	0	0	-1	96,0
14	0	0	0	97,7
15	0	0	+1	98,8
16	0	+1	-1	98,2
17	0	+1	0	98,4
18	0	+1	+1	98,9
19	+1	-1	-1	93,5



Tabela 4.2.1 – Efeito da temperatura de reação (T), da relação metanol/óleo (MO) e da concentração de catalisador (C) no rendimento da reação em termos da conversão (X) (continuação).

Experimento	Temperatura	Relação Molar Met./Óleo	NaOH	Conversão em Éster %
20	+1	-1	0	95,9
21	+1	-1	+1	97,2
22	+1	0	-1	97,3
23	+1	0	0	98,3
24	+1	0	+1	93,8
25	+1	+1	-1	99,3
26	+1	+1	0	96,9
27	+1	+1	+1	94,7

Para a realização dos experimentos foi efetuado um sorteio de modo que a ordem de realização foi aleatória. Um total de oito medidas foram repetidas para a obtenção de uma estimativa do erro aleatório, com o intuito de estabelecer um critério quantitativo para avaliação se o modelo escolhido foi uma boa representação das observações. Os experimentos em duplicata foram realizados após sorteio.

Com o objetivo de otimizar as condições de operação, dois modelos matemáticos empíricos foram testados, o linear e o quadrático. Os coeficientes do modelo e seus erros padrões foram calculados utilizando a técnica de ajuste por mínimos quadrados (BARROS NETO *et al.*, 2001). Para a conversão, o emprego do modelo linear resultou na equação (4.1) e o modelo quadrático na equação (4.2).

$$\hat{X} = 96,37_{\pm 0,21} + 0,26_{\pm 0,26}.T + 1,30_{\pm 0,26}.(MO) + 1,26_{\pm 0,26}.C \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \hat{X} = & 98,41_{\pm 0,56} + 0,26_{\pm 0,26}.T + 1,30_{\pm 0,26}.(MO) + 1,26_{\pm 0,26}.C - 0,93_{\pm 0,45}.T^2 \\ & - 1,11_{\pm 0,45}.(MO)^2 - 1,03_{\pm 0,45}.C^2 - 0,35_{\pm 0,32}.T.(MO) - 1,75_{\pm 0,32}.T.C - 1,40_{\pm 0,32}.(MO).C \end{aligned} \quad (4.2)$$

A análise de variância para o ajuste linear é mostrada na Tabela 4.2.2 e para o ajuste quadrático na Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.2 – Análise da variância para o ajuste do modelo linear aos valores de conversão em éster dados na Tabela 4.2.1.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	60,27	3	20,09
Resíduos	108,14	31	3,49
F. ajuste	98,40	23	4,28
Erro puro	9,74	8	1,22
Total	168,42	34	
% de variação explicada:		0,36	
% máxima de variação explicável:		0,94	
$MQ_R / MQ_r = 5,76$		$F_{3,31} = 2,91$ (no nível de 95%)	
$MQ_{faj} / MQ_{ep} = 3,51$		$F_{23,8} = 3,13$ (no nível de 95%)	

O valor da razão  $MQ_R / MQ_r$  ficou um pouco acima do valor da distribuição de Fisher  $F_{3,31}$  para o modelo linear, indicando que este modelo pode ser adequado. Contudo, há uma pequena evidência de falta de ajuste que é confirmada pelo valor de  $MQ_{faj} / MQ_{ep}$ , superior a  $F_{23,8}$ . Pode ser observado na Figura 4.2.1 que a distribuição dos resíduos não é aleatória para o ajuste de um modelo linear, no intervalo estudado, levando à conclusão de que este modelo não é apropriado para previsão da conversão.

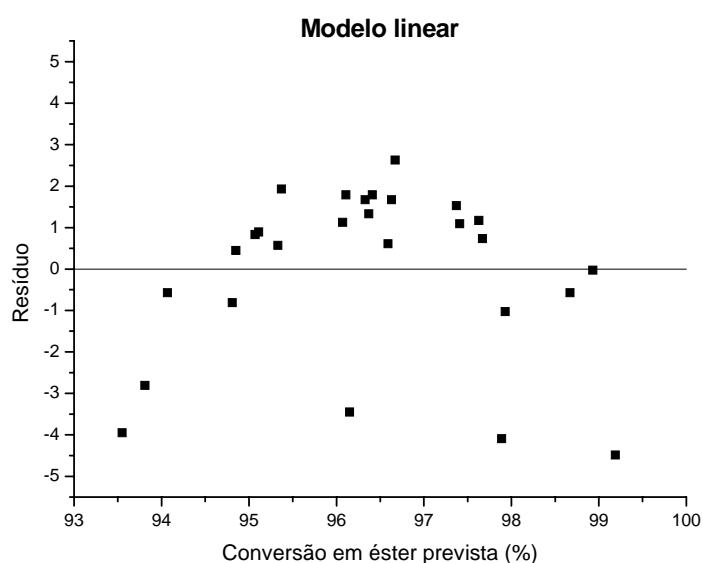


Figura 4.2.1 – Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo linear

Tabela 4.2.3 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aos valores de conversão em éster dados na Tabela 4.2.1.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	140,92	9	15,66
Resíduos	27,49	25	1,10
F. ajuste	17,75	17	1,04
Erro puro	9,74	8	1,22
Total	168,42	34	
% de variação explicada:			0,84
% máxima de variação explicável:			0,94
MQ <sub>R</sub> / MQ <sub>r</sub> = 14,24		F <sub>9,25</sub> = 2,28 (no nível de 95%)	
MQ <sub>faj</sub> / MQ <sub>ep</sub> = 0,86		F <sub>17,8</sub> = 3,19 (no nível de 95%)	

Para o modelo quadrático, o valor da razão  $MQ_R / MQ_r$  foi muito superior ao valor de  $F_{9,25}$ , indicando que a regressão foi satisfatória. O valor de  $MQ_{faj} / MQ_{ep}$  foi menor do que o  $F_{17,8}$ , indicando que a falta de ajuste é pequena. Observa-se na Figura 4.2.2 que a distribuição dos resíduos é aleatória no intervalo estudado.

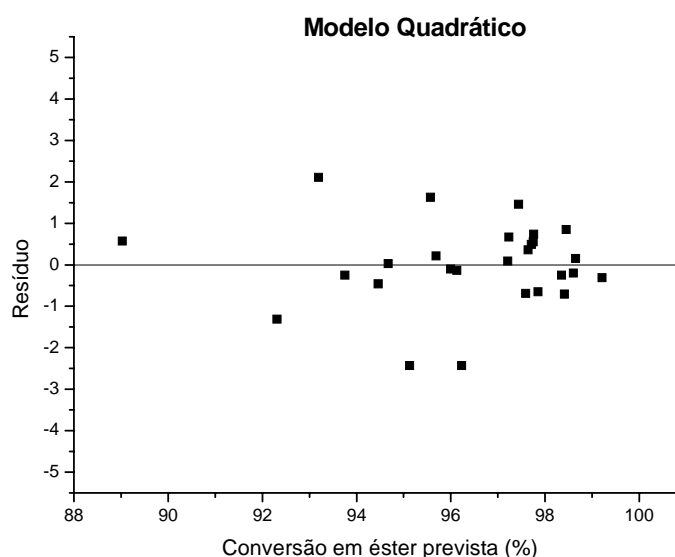


Figura 4.2.2 – Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo quadrático

Uma análise detalhada dos dois modelos mostra que devemos preferir o modelo quadrático. Enquanto para o modelo linear a razão  $MQ_{faj} / MQ_{ep}$  é igual a 3,51, valor superior a  $F_{3,31} = 3,13$ , o modelo quadrático tem  $MQ_{faj} / MQ_{ep} = 0,86$ , que está bem abaixo de  $F_{17,8} = 3,19$ , para um nível de confiança de 95%. A diferença entre os modelos fica mais evidente nos gráficos dos resíduos (Figuras 4.2.1 e 4.2.2). Para o modelo linear, o gráfico apresenta um padrão de comportamento sistemático: os valores passam de negativos para positivos e depois se tornam negativos novamente. O mesmo não acontece com o modelo quadrático, cujos resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do valor zero. A preferência pelo modelo quadrático foi confirmada ainda pelos valores dos coeficientes elevados ao quadrado, que são superiores aos seus erros padrões.

A Tabela 4.2.4 mostra os efeitos calculados para o planejamento da Tabela 4.2.1 e seus erros padrões.

Tabela 4.2.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $3^3$  da Tabela 4.2.1 e seus erros padrões (em %).

Média:	96,37 ± 0,39
Efeitos principais:	
<b>1</b> (Temperatura)	0,52 ± 0,78
<b>2</b> (Relação Metanol/Óleo)	2,60 ± 0,78
<b>3</b> (Catalisador)	2,52 ± 0,78
Interações de dois fatores:	
<b>12</b>	-0,47 ± 0,78
<b>13</b>	-2,33 ± 0,78
<b>23</b>	-1,87 ± 0,78
Interação de três fatores:	
<b>123</b>	-0,68 ± 0,78

Os efeitos podem ser interpretados levando em conta a estimativa do erro. No nível de 95% de confiança o valor de t com 7 graus de liberdade é 2,365. O valor limite para a significância do efeito será, portanto  $0,78 \times 2,365 = 1,84\%$ .

Observa-se que o efeito da temperatura só é significativo quando há interação com o catalisador. Os demais fatores são significativos nesse nível de confiança e no intervalo estudado.

A Figura 4.2.3 mostra o gráfico de paridade da conversão calculada pelo modelo versus a conversão medida experimentalmente. Novamente pode-se observar que a dispersão dos pontos em torno da reta de 45 graus é bem menor no modelo quadrático, confirmando que este é adequado.

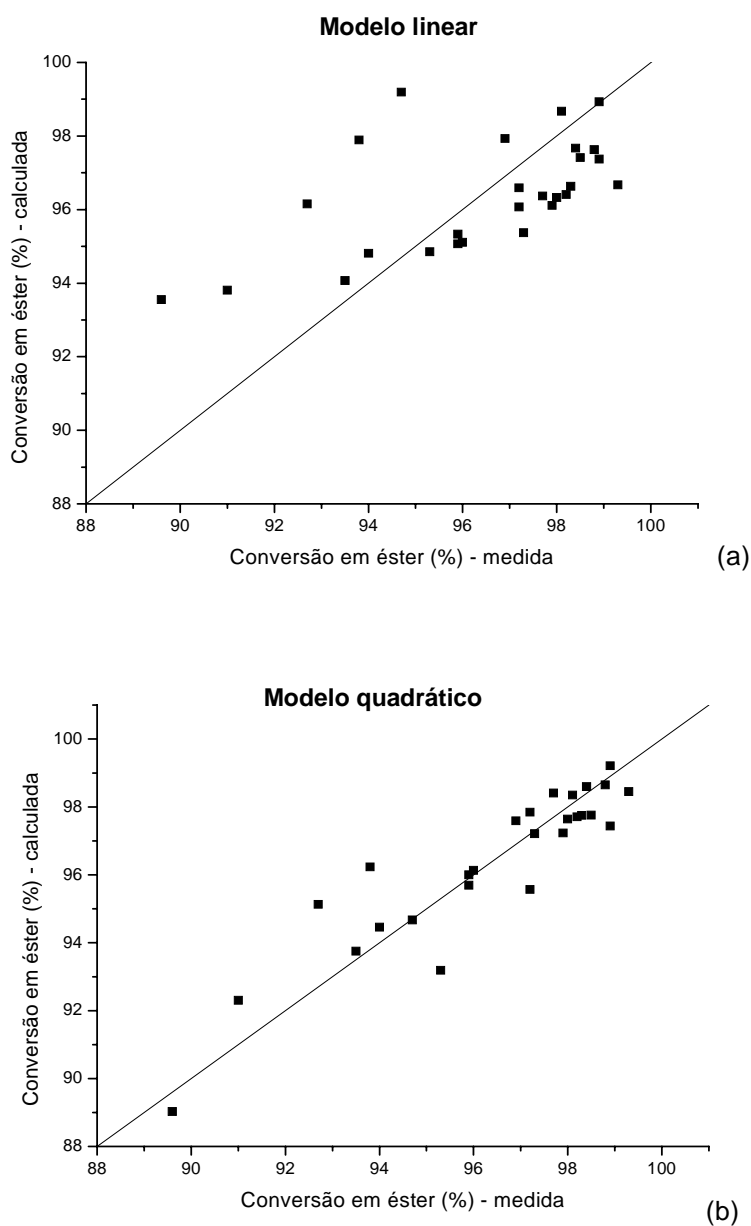


Figura 4.2.3 – (a) Conversão calculada versus conversão medida para o modelo linear e (b) para o modelo quadrático.

Os melhores resultados foram obtidos com o aumento da quantidade de catalisador e de metanol. No intervalo estudado a condição ótima de reação é obtida na temperatura de 41,8°C, na relação metanol/óleo 6,1/1 e com 1% de concentração de catalisador NaOH. Entretanto, na temperatura de 60°C e com 1% de catalisador, observa-se uma queda na taxa de conversão. Uma hipótese para esse fenômeno pode ser a formação de produtos indesejáveis como o sabão, devido a uma possível hidrólise do éster e posterior saponificação, já que o catalisador é básico.

### 4.3. Produção de Biodiesel na Unidade Piloto de Caetés

Os melhores resultados da otimização da produção de biodiesel a partir do óleo de algodão foram reproduzidos na Unidade Piloto de Caetés. O biodiesel produzido na unidade foi parcialmente analisado e são comparadas com as especificações da Resolução ANP N° 42/2004 e com as especificações do óleo diesel mineral (petrodiesel). Os resultados estão descritos na Tabela 4.3.1 e o biodiesel pode ser visto na Figura 4.3.1.

Tabela 4.3.1 – Propriedades do biodiesel de algodão produzido na Unidade Piloto de Caetés. Temperatura: 40°C; relação metanol/óleo: 6/1; concentração de catalisador NaOH: 1%; velocidade de agitação: 300 rpm e tempo de reação de 1h.

Característica	Método	Unidade	Valor	Especificação ANP *	
				B100	Óleo diesel e mistura B2
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	879,8	–	820 a 880
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	cSt	4,2	–	2,0 a 5,0
Água e sedimentos	ASTM D 2709	% volume	0,025	0,050	0,050
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	152	≥ 100	≥ 38
Teor de éster	EN 14103	% massa	97,2	–	–
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,65	≤ 0,80	–

\* Resolução ANP N° 42/2004 (B100) e Resolução ANP N° 15/2006 (óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel-B2).

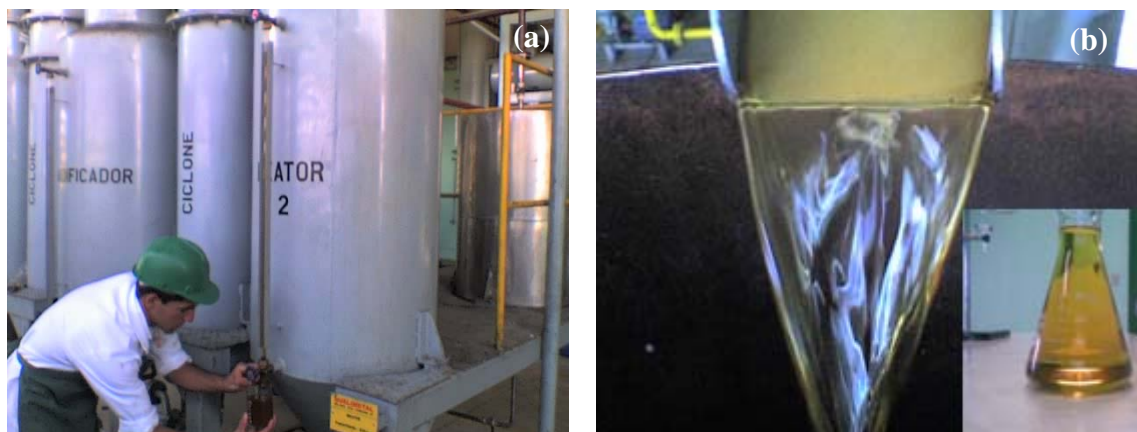
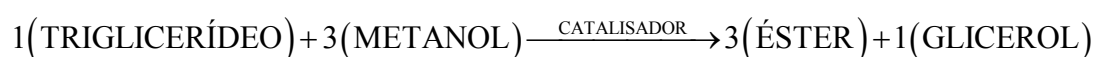


Figura 4.3.1 – (a) Reator da Unidade Piloto de Caetés e (b) Biodiesel produzido

A Tabela 4.3.1 mostra que a viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, água e sedimentos e o índice de acidez atendem às especificações para o B100 e para o óleo diesel e mistura B2. A conversão foi satisfatória mostrando que o resultado obtido na otimização no laboratório é importante para gerar informações em escala maiores.

#### 4.4. Modelo Cinético para a Reação de Transesterificação do Óleo de Algodão

Para simplificar, foi considerado que cada etapa da reação é de primeira ordem com relação a cada componente e as reações são irreversíveis (devido ao excesso de álcool). Foi considerado ainda que o diglicerídeo e o monoglicerídeo foram formados e consumidos rapidamente, e que a primeira reação foi a etapa limitante do processo. Portanto, o processo foi representado apenas pela reação



Dessa forma, o modelo proposto é dado por

$$\frac{dC_{\text{TG}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{\text{TG}} \cdot C_{\text{A}} \quad (4.3)$$

sendo a reação considerada de primeira ordem em relação à concentração de triglicerídeo e de primeira ordem em relação à concentração de metanol. Na equação (4.3),  $k_1$  é a constante cinética da reação de transesterificação do óleo de algodão,  $C_{TG}$  a concentração do triglicerídeo e  $C_A$  a concentração do álcool metanol.

Pela estequiometria da reação (Figura 2.7.1) obtém-se que

$$C_A = C_{A0} - 3.(C_{TG0} - C_{TG}) \quad (4.4)$$

Substituindo esta expressão na equação (4.3) e integrando a equação diferencial obtém-se

$$C_{TG} = \frac{C_{TG0} \cdot [(-k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0}) / 3k_1]}{C_{TG0} + \left[ \frac{(-k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0})}{3k_1} - C_{TG0} \right] e^{-(k_1 \cdot C_{A0} + 3k_1 \cdot C_{TG0}) \cdot t}} \quad (4.5)$$

O consumo de triglicerídeo (TG) para a formação dos ésteres (E) é mostrado na Figura 4.4.1 em função do tempo.

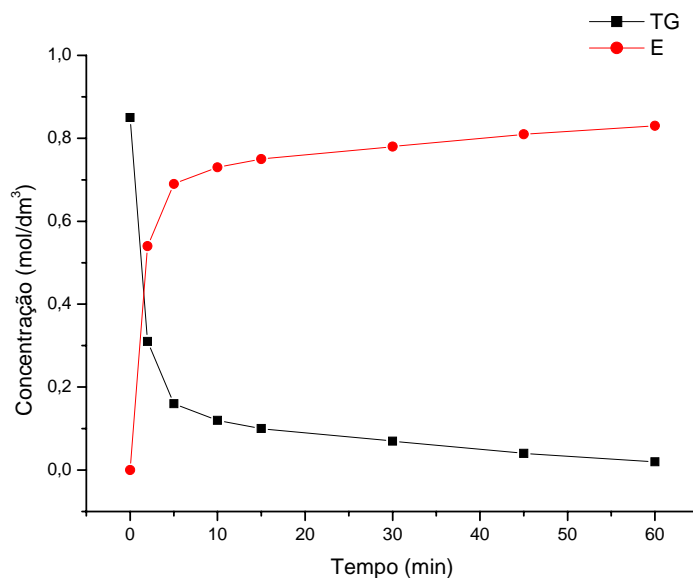


Figura 4.4.1 – Consumo de triglicerídeo para a formação do biodiesel em função do tempo. T: 40°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75%.



A constante cinética foi estimada a partir das equações (4.3) e (4.5) e com os dados obtidos nos experimentos. A Tabela 4.4.1 mostra as constantes para diferentes condições de processo.

Tabela 4.4.1 – Constantes de velocidade obtidas em diferentes condições na reação do óleo de algodão.

<b>INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA</b>			
<b>Temperatura da Reação (°C)</b>	<b>Relação Metanol/óleo</b>	<b>% NaOH</b>	<b>k<sub>1</sub> (dm<sup>3</sup>/mol.min)</b>
40	6/1	0,75	<b>0,0456</b>
50	6/1	0,75	<b>0,0526</b>
60	6/1	0,75	<b>0,0901</b>
<b>INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL</b>			
<b>Temperatura da Reação (°C)</b>	<b>Relação Metanol/óleo</b>	<b>% NaOH</b>	<b>k<sub>1</sub> (dm<sup>3</sup>/mol.min)</b>
60	4,5/1	0,75	<b>0,0829</b>
60	6/1	0,75	<b>0,0901</b>
<b>INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR</b>			
<b>Temperatura da Reação (°C)</b>	<b>Relação Metanol/óleo</b>	<b>% NaOH</b>	<b>k<sub>1</sub> (dm<sup>3</sup>/mol.min)</b>
40	6/1	0,75	<b>0,0456</b>
40	6/1	1	<b>0,0634</b>

A Figura 4.4.2 mostra a influência da temperatura sobre a velocidade da conversão. Observa-se que o aumento da temperatura levou ao aumento da conversão.

Os valores da Tabela 4.4.1 mostram que outros parâmetros também influenciam na taxa de conversão como pode ser observado nas Figuras 4.4.3 e 4.4.4. Neste caso, a conversão aumentou com o aumento da concentração de metanol e da concentração de catalisador NaOH.

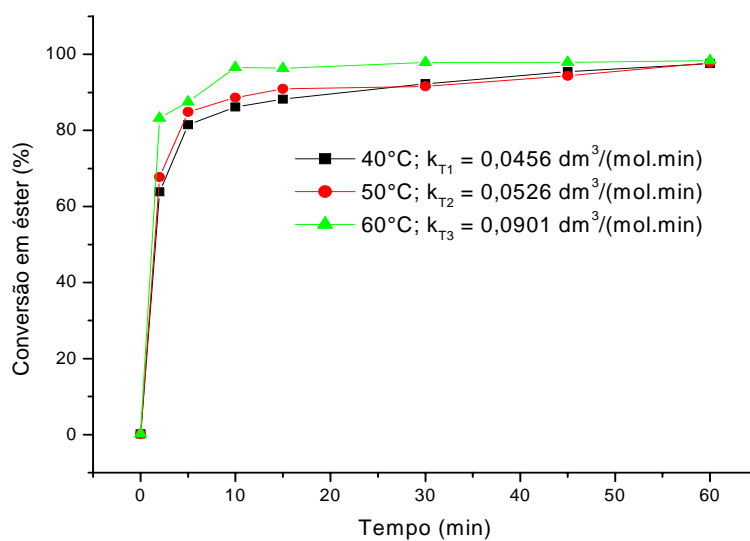


Figura 4.4.2 – Influência da temperatura na velocidade de conversão em éster.

T: 40°C / 50°C / 60°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75%

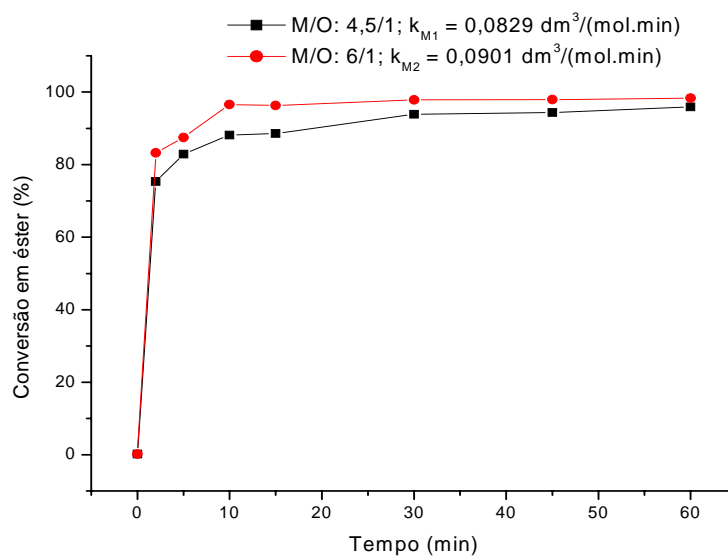


Figura 4.4.3 – Influência da concentração de metanol na velocidade de conversão

T:60°C; M/O: 4,5/1 e 6/1; NaOH: 0,75%

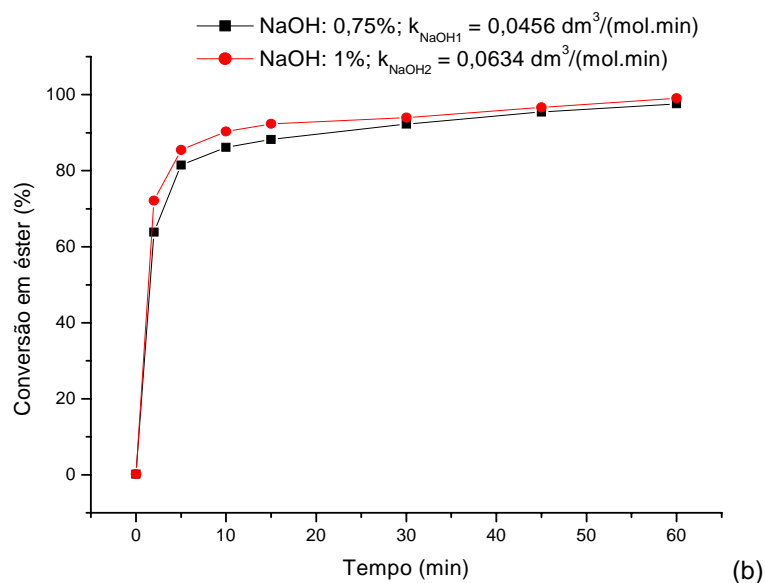


Figura 4.4.4 – Influência da concentração do catalisador na velocidade de conversão  
T: 40°C; M/O: 6/1; NaOH: 0,75% / 1%

A dependência da constante de velocidade de reação,  $k_1$ , com a temperatura pode ser correlacionada pela equação de Arrhenius (FOGLER, 2002),

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (4.6)$$

sendo  $k$  a constante de velocidade,  $\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$ ,  $k_0$  o fator de frequência,  $E_a$  a energia de ativação,  $\text{J/mol}$ ,  $R$  a constante universal dos gases, e  $T$  a temperatura absoluta.

A energia de ativação foi determinada pela linearização do modelo de Arrhenius, com dados experimentais da constante cinética  $k_1$  (Tabela 4.4.1) em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 4.4.5.

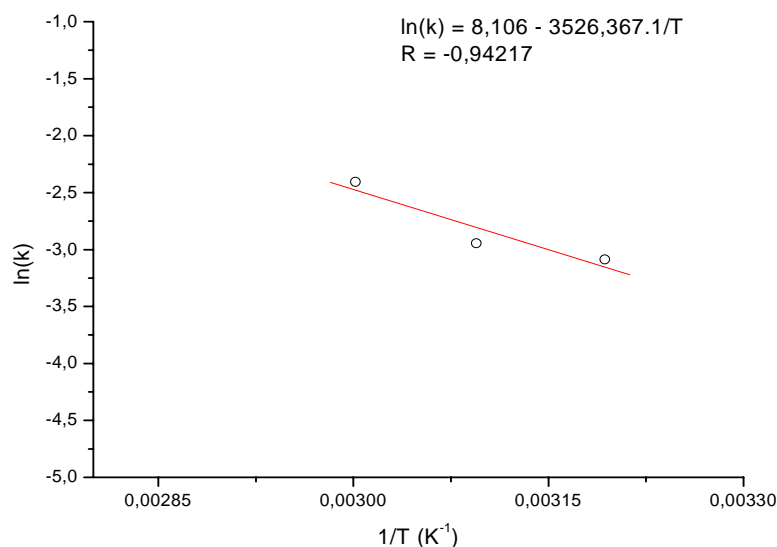
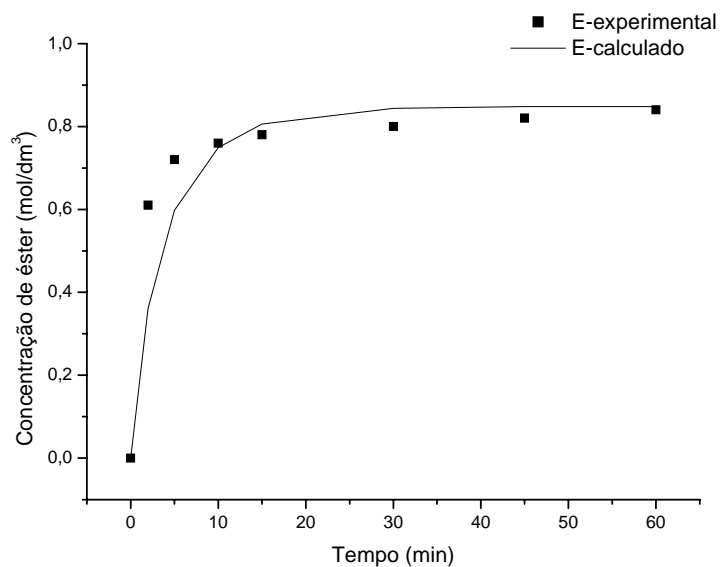


Figura 4.4.5 – Efeito da temperatura sobre a constante de velocidade.

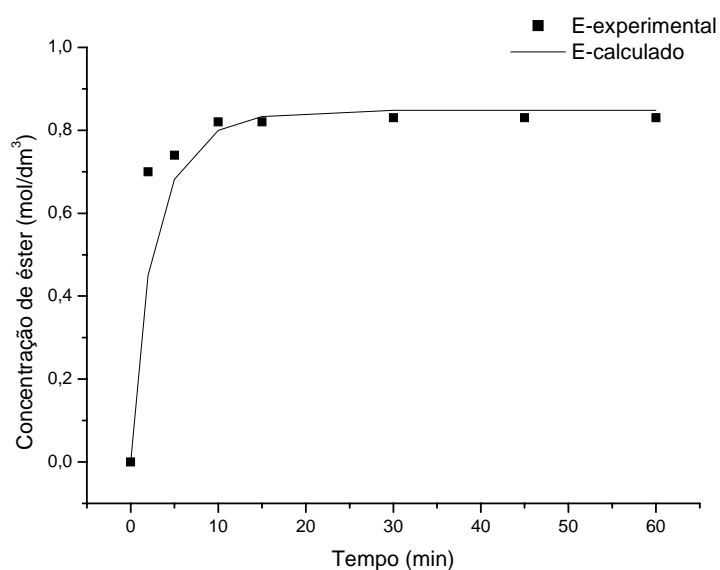
A partir de um ajuste por regressão linear foi calculado o fator de frequência,  $k_0$ , a partir do coeficiente linear, e a energia de ativação,  $E_a$  através da inclinação. A energia de ativação foi de  $E_a = 29,3 \text{ kJ/mol}$  e o fator de frequência  $k_0 = 0,332 \times 10^4 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{min})$ .

Valores de mesma ordem de grandeza da energia de ativação foram obtidos por STAMENKOVIĆ *et al.* (2007) que realizaram estudos sobre a cinética do girassol com temperaturas variando entre  $10^\circ\text{C}$  e  $30^\circ\text{C}$ , NOUREDDINI and ZHU (1997) com estudos sobre a cinética a partir do óleo de soja com NaOH a 0,2 % e relação Metanol/Óleo de 6/1 nas temperaturas de (30 a  $70^\circ\text{C}$ ) e DARNOKO and CHERYAN (2000) que estudaram a cinética do óleo de palma com temperaturas de (50 a  $65^\circ\text{C}$ ) utilizando KOH a 1% e relação metanol/óleo de 6/1. Todos eles considerando modelo cinético de segunda ordem.

A Figura 4.4.6 mostra uma comparação dos dados obtidos nos experimentos e dos calculados a partir do modelo cinético proposto, indicando um bom ajuste do modelo.



(a)



(b)

Figura 4.4.6 – Comparação do modelo cinético proposto com os dados experimentais da concentração de ésteres metílicos em função do tempo a 40°C (a) e 60°C (b).

Figura 4.4.7 mostra o gráfico de paridade da concentração calculada pelo modelo versus a concentração medida experimentalmente. Pode-se observar que a dispersão dos pontos em torno da reta de 45 graus é um pouco maior nos dois primeiros pontos e fica bem menor para os outros pontos, confirmando que o modelo cinético é adequado.

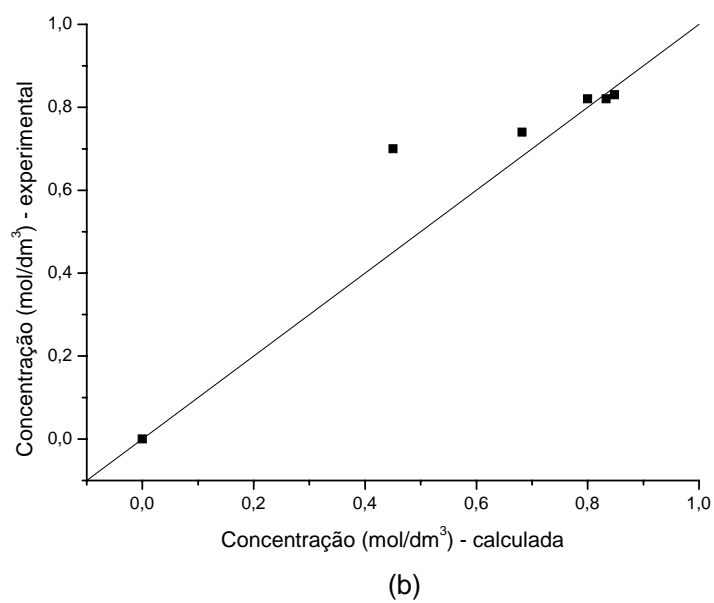
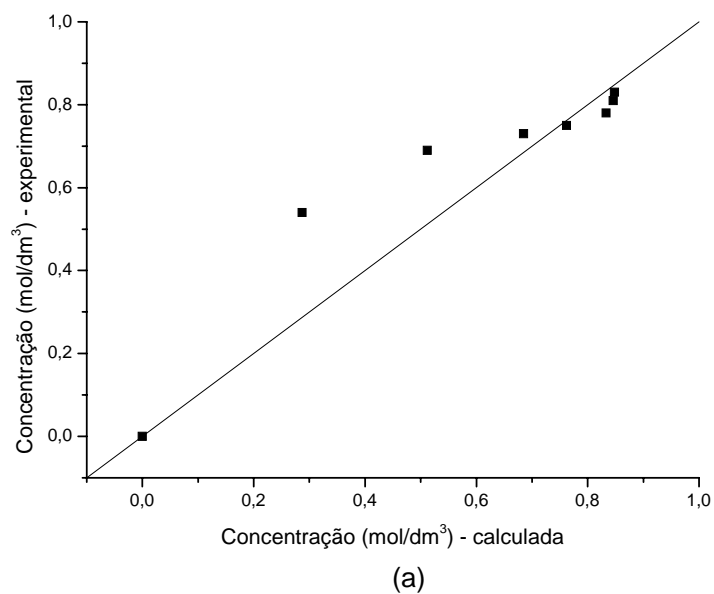


Figura 4.4.7 – Concentração calculada versus concentração medida para o modelo cinético proposto a 40°C (a) e a 60°C (b).

## 5. Conclusões

Através do uso da extração com hexano foi determinado que as amêndoas das sementes de oiticica apresentaram um teor médio de óleo de 54% em base seca, e de 42% nas amêndoas das sementes de pinhão manso.

O biodiesel obtido a partir do óleo de oiticica apresentou valores de massa específica e viscosidade cinemática elevados, sendo importante sua mistura com biodiesel de outras oleaginosas e/ou com óleo diesel de petróleo. O ponto de fulgor e índice de acidez apresentaram valores dentro dos padrões estabelecidos pela ANP tanto para o B100 como para o óleo diesel de petróleo.

Para a produção de biodiesel de pinhão manso, a esterificação mostrou-se satisfatória para a redução da acidez livre na amostra de óleo industrial, convertendo os ácidos graxos em ésteres. O biodiesel produzido foi analisado e atendeu as especificações da ANP.

Um modelo quadrático mostrou ser satisfatório para estimar a conversão em termos da temperatura, relação metanol/óleo e concentração de catalisador NaOH, no intervalo estudado. Condição ótima de reação é obtida na temperatura de 41,8°C, na relação metanol/óleo 6,1/1 e com 1% de concentração de catalisador NaOH. Na temperatura de 60°C e com 1% de catalisador, observou-se uma queda na taxa de conversão provavelmente pela formação de produtos indesejáveis como o sabão, devido a uma possível hidrólise do éster e posterior saponificação, já que o catalisador é básico.

Os resultados pertinentes da otimização do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de algodão foram usados numa Unidade Piloto de 2.000 L/dia e o biodiesel produzido obteve conversão superior a 97% e as demais análises foram satisfatórias.

Um modelo cinético homogêneo foi analisado na transesterificação do óleo de algodão. A reação foi considerada de segunda ordem e irreversível devido ao excesso de metanol no sistema reacional. Um aumento da temperatura da reação levou ao aumento da conversão em éster e com uma maior concentração de metanol e de catalisador NaOH a conversão também foi aumentada. A energia de ativação foi estimada a partir da Lei de Arrhenius como sendo de 29,3 kJ/mol, valor comparável aos dados da literatura mostrando ser de mesma ordem de grandeza com reações realizadas com outros óleos.

## **6. Sugestões para Próximos Trabalhos**

- Fazer a otimização da produção do biodiesel com uso do etanol
- Estudar o efeito de transferência de massa variando-se a velocidade de agitação
- Estudar a modelagem cinética para catalisadores heterogêneos
- Estudar a viabilidade econômica da produção de biodiesel para alternativas como o pinhão manso e oiticica



## Referências Bibliográficas

1. ABREU F. R., LIMA D. G., HAMU E. H., WOLF C., SUAREZ P. A. Z., Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* 209 (1-2): 29-33 FEB 16 2004.
2. AGÊNCIA MCT, 2004. “Lançado o Programa Nacional de Biodiesel”. Disponível em: [www.inovacaotecnologica.com.br](http://www.inovacaotecnologica.com.br)
3. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Informações sobre Abastecimento, Importação e Exportação e Biodiesel Disponível em [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Fevereiro, 2007.
4. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP Nº 42, de 24.11.2004.
5. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Portaria ANP Nº 310, de 27.12.2001. Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.
6. ASTARITA, G., "Mass transfer with chemical reaction", Elsevier Publishing Company, London, 1967.
7. AZEVEDO, H., 2006. “Pinhão manso é lançado pelo presidente Lula como opção para o biodiesel – Vegetal é de fácil cultivo”. Hoje em Dia, 8 a 14/01/2006, Brasília-DF.
8. BARNWAL, B. K. and SHARMA, M. P., "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363, 2005.
9. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. “Como Fazer Experimentos”. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
10. BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K., MAO, V. and SIDI, H., " Fast one-phase oil rich processes for preparation of vegetable oil methyl esters", *Biomass and Bioenergy*, 11 (1), 43, 1996.

11. CAMPOS, A. “Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura”. O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, 2006.
12. CANAKCI, M.; VAN GERPEN, Biodiesel production via acid catalysis, Transactions of the ASAE,42(5) 1203-1210, 1999.
13. CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, Fuel, v 84, p 347–351, 2005.
14. CETESB, Relatório de Qualidade do Ar/ 2003, disponível no site [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)
15. CETINKAYA M., KARAOSMANOGLU F., Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, Energy & Fuels, 18 (6): 1888-1895, 2004.
16. COTERON, A.; VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Recent Res. Dev. Oil Chem. 1997, 1, 109-114.
17. CRESTANA, S. Matérias-Primas para Produção do Biodiesel: Priorizando Alternativas. Palestra EMBRAPA, São Paulo, 2005.
18. DÁLIA, W. S. “A produção do biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste brasileiro”. O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, 2006.
19. DARNOKO, D., CHERYAN, M., 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (12), 1263–1267.
20. DIASAKOU, M.; LOULUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, Fuel, v 77, N. 12, p. 1297-1302, 1998.
21. DORADO M.P., BALLESTEROS E.,MITTELBACH M., LOPEZ F.J., Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil, Energy & Fuels 18 (5): 1457-1462, 2004.
22. DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; De ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R. Trans. ASAE 2002, 45, 525-529.
23. DORADO, M. PILAR; EVARISTO BALLESTEROS, FRANCISCO J. LÓPEZ, and MARTIN MITTELBACH, Optimization of Alkali-Catalyzed

- Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, 18: 77-83, 2004.
24. EMBRAPA, 2005. Informações sobre biodiesel de mamona. Disponível em: [www.cnpa.embrapa.br](http://www.cnpa.embrapa.br).
25. ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol, *Energy and Fuels*, 16, 443-450, 2002.
26. FOGLER, H. S.; “Elementos de Engenharia das Reações Químicas”. Rio de Janeiro, RJ: Terceira edição, editora LTC 2002.
27. FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. “Princípios das Operações Unitárias”. Rio de Janeiro, RJ: Segunda edição, editora LTC 1982, p. 501-506.
28. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 64, 1638-1643.
29. FREEDMAN, B., PRYDE E. H., MOUNTS, T. L., "Variable affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oil", *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (10), 1638, 1984.
30. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. *J. Am. Óleo Chem. Soc.* 1986, 63, 1375.
31. FURUTA, SATOSHI; MATSUHASHI, HIROMI; ARATA, KAZUSHI, Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catalysis Communications*, v 5, n 12, p 721-723, 2004.
32. GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, v 86, p 1097– 1107, 2005.
33. GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, v 28, p 601– 605, 2005.
34. Grupo de Trabalho Interministerial – GTI. Relatório Final – Anexo II. Casa Civil da Presidência da República, Brasília: imprensa oficial, 2003.
35. HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent, *Process Biochemistry*, v 40, p 3148–3151, 2005.

36. HARVEY, ADAM; SKELTON, BOB, What's in your tank?, Chemical Engineer (London), 755, 27-29, 2004.
37. HSU, A. F.; JONES, K. C.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Biotechnol. Lett. 2003, 25, 1713-1715.
38. IEA, Biofuels for transport: an international perspective, IEA/EET, Paris, maio 2004; comunicação ao CGEE.
39. KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, Bioresource Technology, v 96, p 1425–1429, 2005.
40. KHALIL, C. N., “Processo de Produção de Biodiesel a partir de Semente de Mamona”, I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande, 2004.
41. KIM, HAK-JOO; KANG, Bo-Seung; Kim, Min-Ju; Park, Young Moo; Kim, DEOG-KEUN; LEE, JIN-SUK; LEE, KWAN-YOUNG, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, Catalysis Today, v 93-95, p 315-320, 2004.
42. LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v 71, p 987–996, 2004.
43. LECLERCQ, ELISABETH; FINIELS, ANNIE; MOREAU, CLAUDE, Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts, JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 78, p 1161-1165, 2001.
44. MADJE, B.R.; PATIL, P.T.; SHINDALKAR, S.S.; BENJAMIN, S.B.; SHINGARE, M.S.; DONGARE, M.K. , FACILE transesterification of  $\beta$ -ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalyst , Catalysis Communications, 5, p 353-357, 2004.
45. MELO, J. C.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R. J. A. ; SCHULER, A. R. P. “Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel”. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006. v. 2. p. 198-203. Disponível eletronicamente em:  
[www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Preliminar20.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Preliminar20.pdf)

46. MELO, J. C.; PACHECO FILHO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; TEIXEIRA, J. C.; BRITO, J. Z. “Produção de Biodiesel de Óleo de Oiticica”. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006. v. 2. p. 164-169. Disponível em:  
[www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Oiticica14.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Oiticica14.pdf)
47. Ministério de Minas e Energia (MME). Informações sobre a Matriz Energética Brasileira. Disponível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br). Fevereiro de 2007.
48. NAE – Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. “Biocombustíveis”, número 2 / 2005. NAE-Secom/PR, 2005.
49. NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B., 2002. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. Agência Nacional do Petróleo, *Conjuntura & Informação*, Nº 19, 1-4.
50. NOUREDDINI, H., ZHU, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (11), 1457–1463.
51. PALMEIRA, H. S., Relatório técnico sobre produção e comercialização da oiticica. CETENE, 2006.
52. PARENTE, E. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003.
53. PERES, J. R. R.; BELTRÃO, N. E. M. “Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial”. O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, 2006.
54. PETERSON, CHARLES L.; COOK, JAROD L.; THOMPSON, JOSEPH C.; TABERSKI, JEFFREY S., Continuous flow biodiesel production, *Applied Engineering in Agriculture*, v 18, n 1,p 5-11, 2002.
55. PETERSON, C.L., HAMMOND, B., THOMPSON, J., BECK, S., Performance and Durability Testing of Diesel Engines Using Ethyl and Methyl Ester Fuels, National Biodiesel Board, Idaho, September 2002.
56. PETERSON, C.L., REECE, D. L., CRUZ, R. TOMPSON, J., "A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fue sustitute. Liquid Fuels from Renewabel Resources. In: Proceeding of na Alternative Energy Conference of ASAE, 99, 1992.
57. RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, v 84, p 335–340, 2005.

58. RODRIGUES, R. A. “Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade”. O Futuro da Indústria: Biodiesel. Coletânea de Artigos. Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior – 14. Brasília, DF, 2006.
59. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. “Transesterification dos óleos vegetais: uma revisão” *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.
60. SOLOMONS, T. W.; Química orgânica 2, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
61. STAMENKOVIC', O.S. et al., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresour. Technol.* (2007), doi:10.1016/j.biortech.2007.02.028
62. STAVARACHE, C., VINATORU, M. NISHIMURA, R. and MAEDA, Y., "Fatty acids esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 2005, 365.
63. TECBIO, Palestra proferida no V Encontro Norte Nordeste de Catálise, UFPE-DEQ, Recife, 2004.
64. UNB AGÊNCIA, 2005. Combustível do futuro. Disponível em: [www.unb.br/acs/unbagencia/ag1004-04.htm](http://www.unb.br/acs/unbagencia/ag1004-04.htm).
65. USEPA – United States Environmental Protection Agency, A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Draft Technical Report. EPA420-P-02-001, Washington, 2002.
66. VEDANA, J.C.S., 2006. “Tudo sobre Pinhão Manso – *Jatropha curcas*”. Disponível on-line em [www.pinhaomanso.com.br](http://www.pinhaomanso.com.br).
67. VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, v 92, p 297–305, 2004.
68. WEI D, XU YY, JING Z, LIU DH, Novozyrn 435-catalysed transesterification of crude soya bean oils for biodiesel production in a solvent-free medium, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 40: 187-190 Part 2, 2004.
69. XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v 32, p 241–245, 2005.

# **Anexo**

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E  
BIOCOMBUSTÍVEIS**

**RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU  
19.4.2005**

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

**Art. 1.** Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

**Art. 2.** Para efeitos desta Resolução define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – B2 – combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV – Distribuidor de combustíveis líquidos – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

V – Batelada – quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um “Certificado da Qualidade”.

**Art. 3.** O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel – B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

**Art. 4.** Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro



de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: [cerbiodiesel@anp.gov.br](mailto:cerbiodiesel@anp.gov.br) até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I – codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II – trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III – codificação ANP da matéria-prima;
- III – quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica – item da especificação do produto

Método de ensaio – referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado – valor encontrado na determinação laboratorial

**Art. 5.** Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

**Art. 6.** A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

**Art. 7.** Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel – B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

**Art. 8.** A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

**Art. 9.** É proibida a adição de corante ao biodiesel.

**Art. 10.** O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

**Art. 11.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 12.** Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

*HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA*

## **ANEXO A**

### **REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004**

#### **1. Objetivo**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel – B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

#### **2. Normas Aplicáveis**

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

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling) .

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina

	de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

## 2.2. Métodos ASTM

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

### 2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of

	sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência)

	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm <sup>2</sup> /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596

Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.



# 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](#)