

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTIINSTITUCIONAL DE
DOUTORADO EM QUÍMICA - UFG/UFMS/UFU**

TESE DE DOUTORADO

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL DE ÓLEOS DE
MILHO E DE SOJA: ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO E
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESSENCIAIS DO PRODUTO,
PARA USO COMO BIODIESEL**

DOUGLAS QUEIROZ SANTOS

Tese apresentada ao Programa Multi-institucional de
Doutorado em Química da UFG / UFMS / UFU, como
Parte das exigências para obtenção do título de
Doutor em Química

DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ TERRONES

ORIENTADOR

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS

2010

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICEROL DE ÓLEOS DE
MILHO E DE SOJA: ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DO PROCESSO
E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESSENCIAIS DO
PRODUTO, PARA USO COMO BIODIESEL**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química
E-mail: cpqquimica@ufu.br - Fone: (34) 3239-4385

ALUNO: DOUGLAS QUEIROZ SANTOS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 97152

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

"Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel"

ORIENTADOR:

PROF. DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ-TERRONES

A Tese foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na sala 310 do Bloco 3Q, no Campus Santa Mônica, no dia 6 de dezembro de 2010, às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

PROF. DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ-TERRONES
(Instituto de Química / UFU)

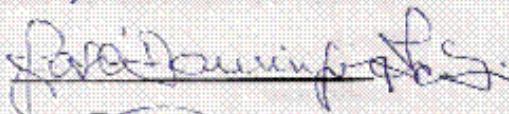
PROF. DR. JOSÉ DOMINGOS FABRIS
(Universidade Federal de Minas Gerais)

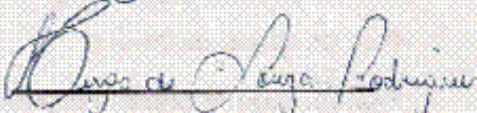
PROF. DR. PEDRO IVO VIEIRA GOOD GOD
(Universidade Federal de Viçosa)

PROF. DR. ALBERTO DE OLIVEIRA
(UFU)

PROF. DR. HUGO DE SOUZA RODRIGUES
(FACIP / UFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 6 de dezembro de 2010.

Dedico essa tese aos meus avôs Longuinhos Queiroz Filho e Sebastião José Santos que são o alicerce do que sou hoje e o espelho do que pretendo ser no futuro. E ao meu amado filho Davi Queiroz de Andrade.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela oportunidade e força depositada para finalização de mais uma etapa na minha vida;

Aos meus pais Sebastião Roberto Santos e Izabel Francelina de Queiroz pelo incentivo dado em toda a minha vida;

A meu irmão Daniel por um dia ter vivido e sonhado esse feito comigo, apesar de nossas diferenças;

A meu irmão Danilo pela grandeza de coração, por todo amor que sinto por ele e por participar tanto em minha vida juntamente com a cunhada Caroline, através do Davi;

A minha querida avó Derzília Luíza de Queiroz por todas as orações e carinho dedicados;

A meus padrinhos Idelman, Oscíma, João Artur, Mary Lane e Jaime por todas as conversas e exemplo demonstrados;

A meu sogro Jairo e sogra Vânia pelos churrascos, por toda a torcida e empolgação em cada vitória alcançada;

A minha esposa Grace pela compreensão e apoio em minhas decisões muitas vezes consideradas loucas;

Aos meus familiares por toda força e torcida que me deram;

A Daniela Franco Vieira pela colaboração ímpar para conclusão desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto que resumidamente agradeço por sua amizade, apoio e orientação que abrilhantou e enriqueceu esse trabalho;

Ao Prof. Dr. José Domingos Fabris pela sua atenção e disponibilidade em sempre ajudar;

Ao meu orientador Manuel por acreditar em um jovem do interior mineiro com vontade de aprender;

Aos meus eternos amigos Diego Leoni Franco, por tudo que já fez por mim desde a graduação, Rodrigo Teodoro, pela sua amizade tão presencial mesmo distante e pelo Wallans Pio Torres por todas as nossas conversas franca e risadas;

Ao Giuliano por todas as nossas conversas noite a fora e pelas inúmeras latinhas;

Aos alunos de IC do LABIQ em especial as gêmeas Ana Paula e Ana Lúcia por todo o trabalho feito nessa tese e por acreditarem em minhas opiniões;

Ao parceiro e padrinho Lucas que torna a cada dia um grande companheiro;

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL:

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Reservas de Petróleo:.....	1
1.2 - Definição de biodiesel	11
1.3 - A importância do biodiesel.....	12
1.4 - Como e quando surgiu o biodiesel no mundo e no Brasil	16
1.5 - Marcos regulatórios no Brasil.....	17
1.6 - Visão de mercado do biodiesel no Brasil e no mundo ⁵	19
1.7 - Matérias-primas utilizadas no Brasil ⁵	22
1.8 - Algumas possibilidades de cultivo consorciado ⁵	23
1.9 - Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil ⁵	24
1.10 - Desafios e perspectivas do biodiesel no Brasil ⁵	25
1.11 - Tecnologias aplicadas ao processo de produção de biodiesel	26
1.11.1.1 – Rota Metílica.....	32
1.11.1.2 – Rota Etílica	32
1.12 - Custos de Produção	35
1.13 – Fatores que influenciam a reação de transesterificação alcalina.....	36
1.14 - Matérias-primas tipos e composição química usadas na produção de biodiesel.....	40
1.15 – Qualidade do biodiesel	43
1.16 - Coeficiente de dilatação térmica e o biodiesel.....	48

1.17	- Produção e otimização de biodiesel.....	49
2	- OBJETIVOS	52
3	- PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1	- Reagentes e Materiais.....	53
3.2	- Reação de Transesterificação.....	53
3.2.1	- Rota Metílica.....	53
3.2.2	- Rota Etílica	54
3.3	Metodologia de Análise Físico-Química para os Óleos de Milho e Soja e os seus Respectivos Biodíeseis Metílicos e Etílicos	55
3.3.1	- Índice de Peróxidos	55
3.3.2	- Índice de Saponificação.....	56
3.3.3	- Índice de Acidez	57
3.3.4	- Teor de Água	58
3.3.5	- Densidade	59
3.3.6	-Viscosidade Cinemática a 40°C	60
3.3.7	- Índice de Cetano.....	61
3.3.8	- Índice de Refração	61
3.3.9	- Ponto de Fulgor.....	62
3.3.10	- Estabilidade à Oxidação	63
3.4	- Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica	64
3.5	- Otimização	64

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 – Caracterização físico-química dos óleos utilizados na transesterificação	
alcalina pela rota metílica e etílica.....	65
4.2 – Caracterizações físico-químicas dos produtos obtidos na transesterificação	
alcalina	68
4.3 – Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático.....	72
4.3.2 - Biodiesel de Milho	74
4.3.3 - Biodiesel de Soja	80
4.3.4 – Simulação de Faturamento Utilizando o Algoritmo	87
4.4 – Otimização da Rota Etílica com Óleo de Milho:.....	89
4.5 - Otimização da Rota Etílica com Óleo de Soja:	95
5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	99
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 1. Estrutura química dos ácidos graxos mais comuns ^{28, 76}	42
Tabela 2. Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor ³¹	47
Tabela 3. Composição em ácidos graxos, para os óleos de milho e soja ^{40, 73}	51
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do óleo de milho utilizado na transesterificação metílica e etílica.	65
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do óleo de soja utilizado nas transesterificações, metílica e etílica.	66
Tabela 6. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.	68
Tabela 7. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.	69
Tabela 8. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.	70
Tabela 9. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.	71
Tabela 10. Valores de densidades em função da temperatura do diesel	72
Tabela 11. Valores medidos das densidades em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de milho, BMM e BEM, respectivamente	74
Tabela 12. Valores medidos das densidades em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de soja, BMS e BES, respectivamente	81
Tabela 13. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o óleo de milho	89
Tabela 14. Matriz do planejamento composto central para o óleo de milho.	91
Tabela 15. Análise de variância e teste F para a transesterificação alcalina via rota etílica do óleo de milho.	92
Tabela 16. Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do óleo de milho.	94
Tabela 17. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.	95

Tabela 18. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o óleo de soja.	96
Tabela 19. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.	98

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas em 31/12/2009 em bilhões de barris. Segundo Fonte: BP Statistical Review of World Energy, 2010 ²	2
Figura 2. Distribuição percentual por UF das reservas provadas de petróleo no Brasil em 31/12/2009 ¹	2
Figura 3. Participação de países selecionados no consumo mundial de petróleo em 2009 ¹	4
Figura 4. Participação de países selecionados na capacidade total efetiva de refino em 2009 ¹	5
Figura 5. Evolução dos preços médios anuais no mercado spot dos petróleos dos tipos Brent e West Texas Intermediate de 2000 a 2009, segundo fonte: Platt's Crude Oil Marketwire.....	6
Figura 6. Distribuição percentual da produção de derivados de petróleo energéticos, em 2009 ¹	7
Figura 7. Distribuição percentual da produção de derivados de petróleo não-energéticos, em 2009 ¹	7
Figura 8. Evolução do volume importado e do dispêndio com a importação de petróleo, de 2000 a 2009 ¹	8
Figura 9. Distribuição percentual da importação de petróleo, segundo procedência, em 2009 ¹	9
Figura 10. Distribuição percentual de fornecedores de derivados de petróleo no Brasil, em 2009 ¹	10
Figura 11. Evolução do uso dos biocombustíveis nas últimas décadas no Brasil ⁵	14
Figura 12. Empreendimentos de biodiesel por região no Brasil.....	24
Figura 13. Reação de transesterificação em três etapas e a reação global.	30
Figura 14. Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleos vegetais ²⁷	31
Figura 15. Custos de venda do biodiesel a partir de custos de produção agrícola e demanda de matéria-prima para produção em três escalas industriais, na região Sudeste.	36
Figura 16. Reação de saponificação dos ácidos graxos dos ésteres alquílicos.	39

Figura 17. Fluxograma de produção de biodiesel via transesterificação.	55
Figura 18. Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodíeseis.	59
Figura 19. Analisador de densidade automático utilizado para determinação de densidade nos óleos e biodíeseis.	60
Figura 20. Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade nos óleos e biodíeseis.	61
Figura 21. Analisador de ponto de fulgor automático utilizado para determinação de ponto de fulgor nos biodíeseis metílicos e etílicos.....	63
Figura 22. Analisador de estabilidade oxidativa marca METROHM modelo 743.....	63
Figura 23. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para diesel.	73
Figura 24. Regressão linear simples da densidade versus temperatura para o diesel.	73
Figura 25. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de milho.....	74
Figura 26. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 25 do biodiesel etílico de milho.	75
Figura 27. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de milho.....	76
Figura 28. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 27 do biodiesel metílico de milho.	76
Figura 29. Regressão linear simples da densidade versus temperatura do biodiesel etílico e metílico de milho.....	78
Figura 30. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de milho. ...	78
Figura 31. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de milho.	79
Figura 32. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel metílico de milho.....	79
Figura 33. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico de milho.....	80
Figura 34. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de soja.....	81
Figura 35. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 34.....	82
Figura 36. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de soja.....	82

Figura 37. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 36.	83
Figura 38. Regressão linear simples da densidade versus temperatura do biodiesel etílico e metílico de soja.	84
Figura 39. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de soja.	84
Figura 40. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de soja.	85
Figura 41. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel metílico de soja.	85
Figura 42. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico de soja.	86
Figura 43. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de milho.	90
Figura 44. Rendimento do biodiesel etílico de milho observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.	92
Figura 45. Superfície de resposta para razão molar etanol:óleo vs concentração de catalisador.	93
Figura 46. Gráfico de contorno para a razão molar etanol:óleo vs a concentração de catalisador.	94
Figura 47. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja.	97

LISTA DE SIGLAS

ANP → Agência Nacional de Petróleo

ASTM → American Society for Testing and Materials

BEM → Biodiesel etílico de milho

BES → Biodiesel etílico de soja

BMM → Biodiesel metílico de milho

BMS → Biodiesel metílico de soja

CCD → deliamento composto central

d → Densidade final

d_0 → Densidade inicial

EN → norma européia

T → Temperatura final

T_0 → Temperatura inicial

GLP → Gás liquefeito de petróleo

P&D → Pesquisa e Desenvolvimento

OCDE → Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

CEI → Comissão Executiva Interministerial

GG → Grupo Gestor

PNPB → Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel

CNPE → Conselho Nacional de Política Energética

MDA → Ministério de Desenvolvimento Agrário

IEA → International Energy Agency

FOB → Free On Board

MAPA → Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

HDT → Unidades de Hidrotratamento

CEPEA → Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

RM → Razão Molar

RESUMO

Neste trabalho, obteve-se biodiesel através da transesterificação *via* rotas etílica e metílica, utilizando óleos de milho e de soja. Determinaram-se os coeficientes de dilatação térmica dos biodíeseis metílicos e etílicos, para os óleos de milho e de soja, e os correspondentes algoritmos matemáticos, para cada um dos biodíeseis. Há diferenças significativas entre os modelos matemáticos (algoritmos) estabelecidos, se comparados os tipos de biodiesel e, também, se confrontados com os resultados pressupostos pela norma EN 14214.

Otimizou-se o processo de transesterificação *via* rota etílica, com base nas variáveis estudadas: temperatura, rotação, tempo de reação, tipo de catalisador, concentração de catalisador e razão molar. As duas últimas, citadas, são as que revelaram maior importância operacional. A reação de transesterificação do óleo de milho, para a faixa de valores estabelecida para as variáveis, é um processo tecnologicamente robusto: pequenas variações quantitativas individuais das condições não afetam o rendimento global, em proporção significativa; para as variáveis de maior influência sobre a reação, a tolerância encontrada é de $1,56 \pm 0,25\%$ (m/m), para a concentração do catalisador, e de $10,9:1 \pm 1$, para a razão molar (etanol:óleo).

As condições encontradas de rendimento máximo para a transesterificação são: (i) tipo de catalisador: hidróxido de potássio; (ii) concentração do catalisador: 1,56% (m/m); (iii) razão molar (etanol:óleo): 10,9:1; (iv) temperatura: 55 °C; (v) tempo de reação: 60 minutos e (vi) rotação: 100 rpm.

ABSTRACT

This work dealt with the transesterification reaction as the chemical process to obtain biodiesel *via* either methyl or ethyl routes, using oils from corn or soybean grains. The thermal expansion coefficients were determined for both methyl and ethyl biodiesels, be from corn oil or soybean oil. Specific mathematical models were proposed to predict values of the thermal expansion for each of these biodiesels. It is remarkable the found difference between predictable values as obtained from the proposed mathematical model (algorithm) for the biodiesels, even if compared to the standard EN 14214 recommendation.

The optimal set of reaction conditions for the transesterification process *via* ethylic route was more specifically investigate by using the following variables: temperature, speed, reaction time, type of catalyst, concentration of catalyst and molar ratio. The latter two were found to be operationally more important. The transesterification reaction with corn oil was found to be a robust process, in the sense that small variations on its condition do not significantly affect the whole yield: the tolerated range of values for the catalyst concentration is $1.56 \pm 0.25\%$ (m/m) whereas for the molar ratio (ethanol: oil) it is $10.9:1 \pm 1$.

Conditions of maximum yield for this reaction are (i) type of catalyst: potassium hydroxide; (ii) catalyst concentration: 1.56 % (w/w); (iii) molar ratio (ethanol: oil): 10.9:1; (iv) temperature: 55 °C; (v) reaction time: 60 minutes and (vi) rotation: 100 rpm.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Reservas de Petróleo:

As reservas provadas mundiais de petróleo, Figura 1, atingiram a marca de 1,3 trilhão de barris no ano de 2009, crescimento de 0,1% em relação a 2008. As do Oriente Médio, região que concentra a maior parte das reservas de petróleo do mundo, com volume equivalente a 754,2 bilhões de barris ou 56,6% do total, tiveram aumento de 0,1%. Em contrapartida, as da Europa e da ex-União Soviética apresentaram a maior queda relativa, de 0,3%, em decorrência da redução das reservas de Itália, Noruega e Rússia. A América do Norte também registrou queda, de 0,2%, em consequência da diminuição das reservas do México, em 1,5%. As reservas das Américas Central e do Sul se mantiveram praticamente estáveis. As da região Ásia-Pacífico, que corresponderam a 3,2% das reservas provadas mundiais de petróleo em 2009, tiveram um incremento de 1,1% em função do crescimento das reservas da Indonésia em 17,5%. As da África tiveram um pequeno crescimento de 0,2% com relação a 2008.

As reservas provadas brasileiras, de 12,9 bilhões de barris de petróleo, tiveram um incremento de 0,4% e situaram o Brasil na 16ª posição no ranking mundial de reservas em 2009. As reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 21,1 bilhões de barris no fim de 2009, Figura 2, um acréscimo de 1,3% em comparação a 2008, refletindo uma taxa de crescimento anual de 5,6% nos últimos 10 anos. Já as reservas provadas aumentaram 0,4% e atingiram a marca de 12,9 bilhões de barris, volume que representou 60,8% das reservas totais. Em 2009, o Brasil ocupou a 16ª posição no ranking mundial quanto às reservas provadas de petróleo. Das reservas provadas, 92,8% se localizavam em mar, com destaque para o Rio de Janeiro, que deteve 87% das reservas provadas offshore e 80,7% do total, e 7,2% se situavam em terra. O maior crescimento foi registrado nas jazidas terrestres do Ceará, que aumentaram 46,8%, chegando a 15,3 milhões de barris¹.

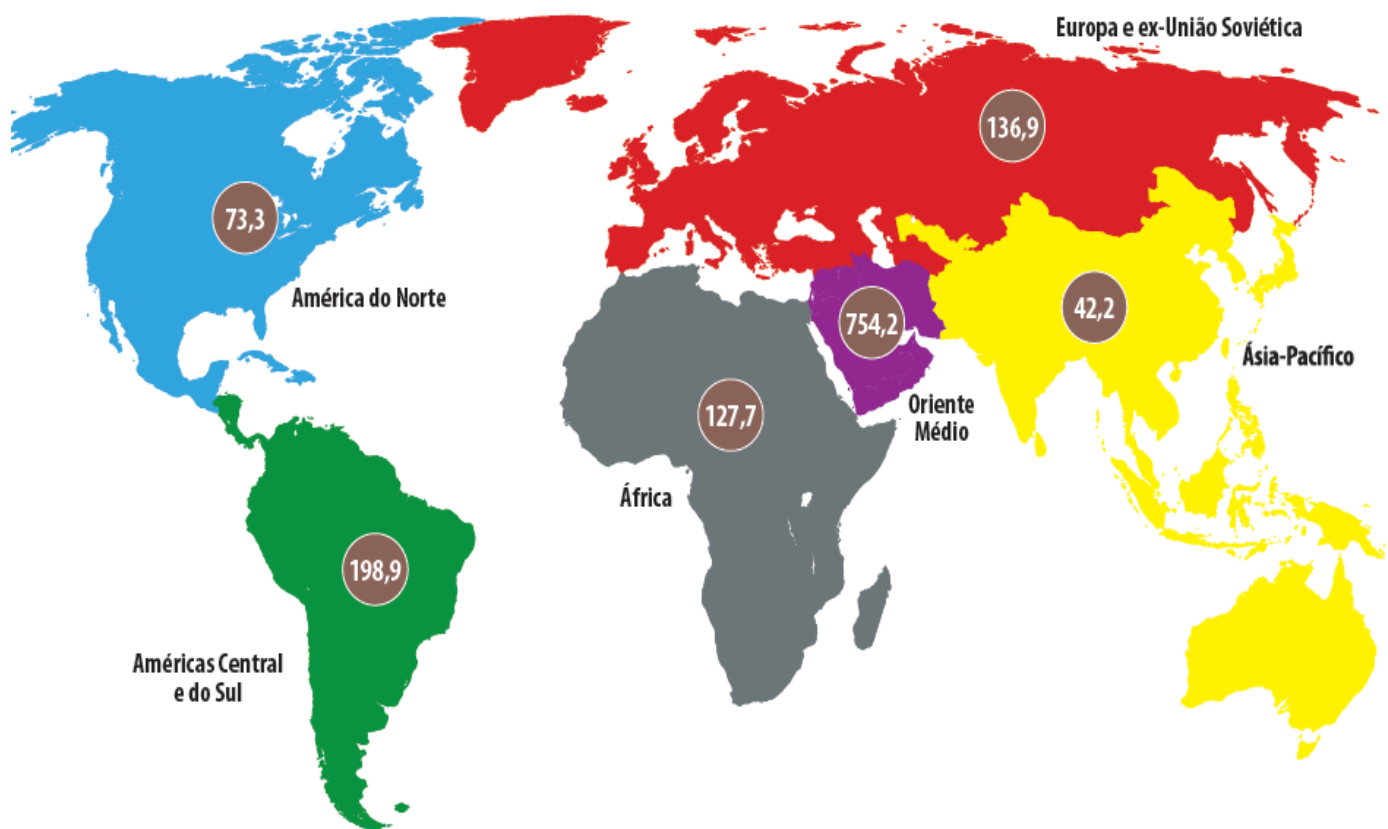


Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas em 31/12/2009 em bilhões de barris. Segundo Fonte: BP Statistical Review of World Energy, 2010².

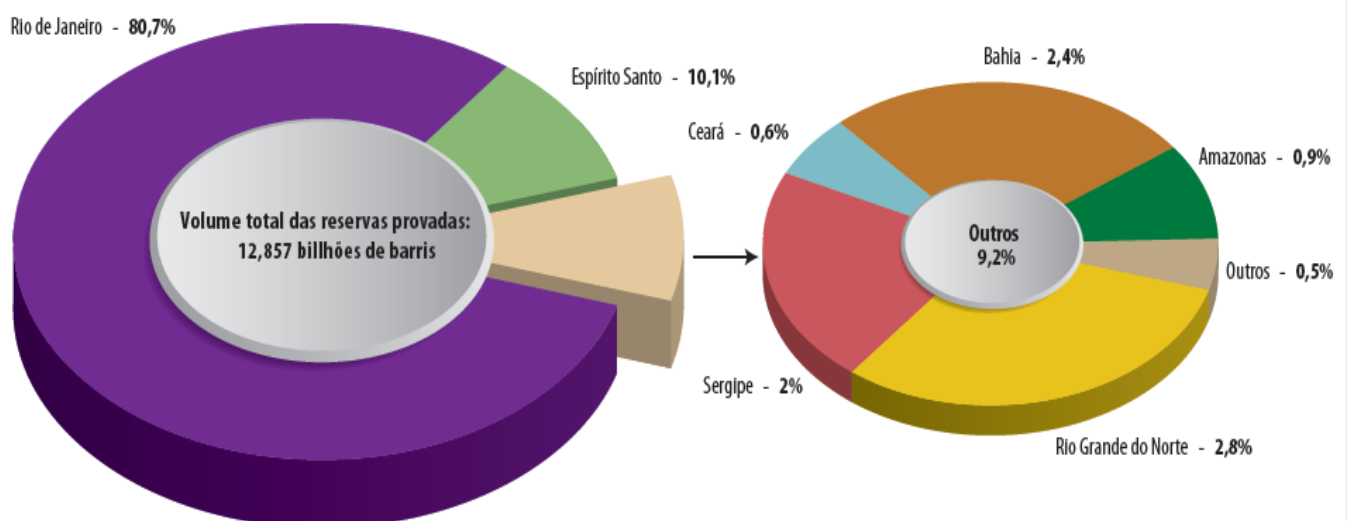


Figura 2. Distribuição percentual por UF das reservas provadas de petróleo no Brasil em 31/12/2009¹

Em 2009, o consumo mundial, Figura 3, de petróleo foi 0,5% inferior a 2008, totalizando 83,6 milhões de barris/dia. A região Ásia-Pacífico consumiu 26 milhões de barris/dia ou 31,1% do total e obteve crescimento de 2,6% em relação a 2008, com destaque para a China, cujo consumo foi de 8,6 milhões de barris/dia, 6,7% a mais que no ano anterior.

Já a América do Norte registrou diminuição de 3,9% no consumo, atingindo 22,8 milhões de barris/dia ou 27,3% do total, arrastada pelo desempenho de seus três países: Estados Unidos, Canadá e México, cuja queda no consumo foi de, respectivamente, 4,2%, 4% e 3,3%. Ainda assim, os Estados Unidos, maior consumidor mundial, representaram 22,4% do total ou 18,7 milhões de barris/dia. Europa e ex-União Soviética tiveram consumo 3,9% menor que em 2008, totalizando 19,4 milhões de barris/dia ou 23,2% do total.

O Oriente Médio, por sua vez, representou 8,5% do consumo total, com 7,1 milhões de barris/dia, um crescimento de 11,2% em relação a 2008. As Américas Central e do Sul também registraram queda em seu consumo, em consequência das diminuições de Chile, Argentina e Colômbia, de 6,6%, 5,2% e 2,6%, respectivamente. Com isso, o decréscimo de consumo da região foi de 4,7%, atingindo 5,2 milhões de barris/dia ou 6,2% do total mundial.

A África, por sua vez, apresentou alta de 7%, com um consumo de 3,1 milhões de barris/dia ou 3,7% do total mundial. Em 2009, o Brasil consumiu 1,9 milhão de barris/dia de petróleo – 2,3% do total mundial e 0,1% a mais do que o consumido em 2008 – ocupando a 11ª posição entre os consumidores de petróleo¹.

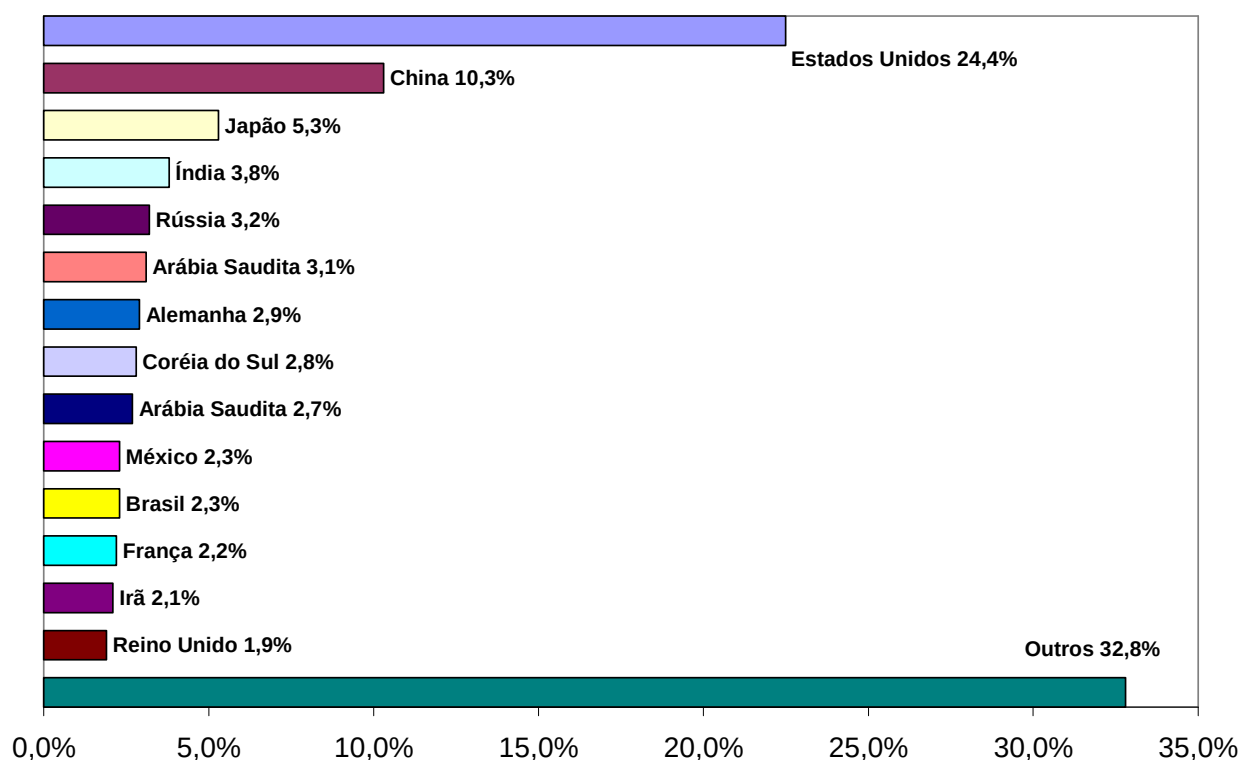


Figura 3. Participação de países selecionados no consumo mundial de petróleo em 2009¹

Em 2009, capacidade efetiva de refino, **Figura 4**, instalada no mundo foi de 90,7 milhões de barris/dia, para uma produção mundial de petróleo de 79,9 milhões de barris/dia. Os Estados Unidos mantiveram o primeiro lugar no ranking de capacidade mundial de refino (19,5% do total), seguidos de China (9,5%), Rússia (6,2%), Japão (5,1%) e Índia (3,9%). Juntos, estes cinco países responderam por 44,3% da capacidade mundial de refino, após um crescimento de 3,6% em relação a 2008. O Brasil alcançou o 10º lugar no ranking mundial de capacidade de refino, com 2,1 milhões de barris/dia ou 2,3% da capacidade mundial.

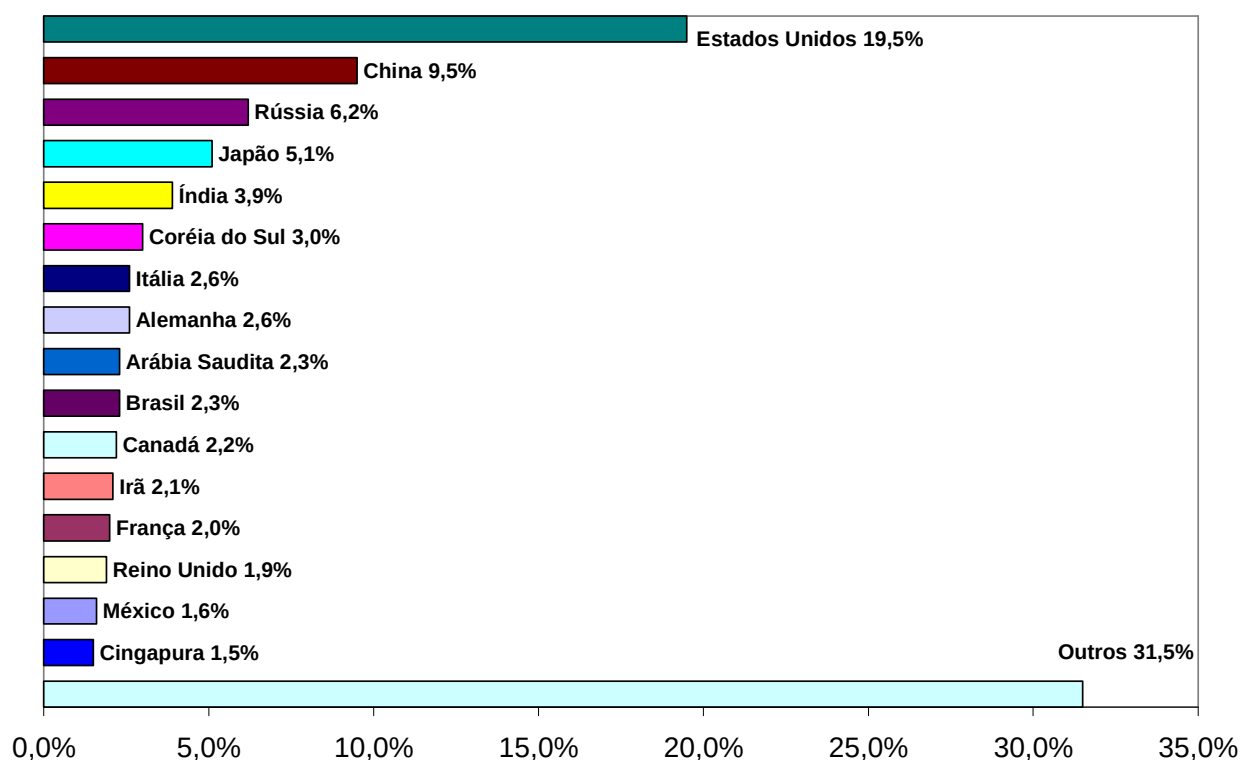


Figura 4. Participação de países selecionados na capacidade total efetiva de refino em 2009¹

Entre 2002 e 2008, os preços médios do petróleo no mercado internacional, Figura 5, seguiram uma tendência de alta: 25,8% de elevação média anual do petróleo Brent e 24,8% do West Texas Intermediate (WTI). Os acréscimos acumulados foram de 296% e 278%, respectivamente.

No final de 2008, o óleo do tipo WTI foi cotado no mercado spot a uma média anual de US\$ 99,6/barril. Em relação ao petróleo do tipo Brent, a cotação média registrada foi de US\$ 99/barril. Esta tendência foi revertida em 2009, quando o WTI e o Brent tiveram uma cotação média de US\$ 61,9/barril e US\$ 61,7/barril. Em 2009, houve um crescimento contínuo dos preços médios mensais do barril ao longo do ano. Dessa forma, o petróleo do tipo Brent passou de US\$ 43,7 em janeiro para US\$ 74,3 em dezembro. Já o petróleo do tipo WTI passou de US\$ 41,8 em janeiro para US\$ 74,2 em dezembro.

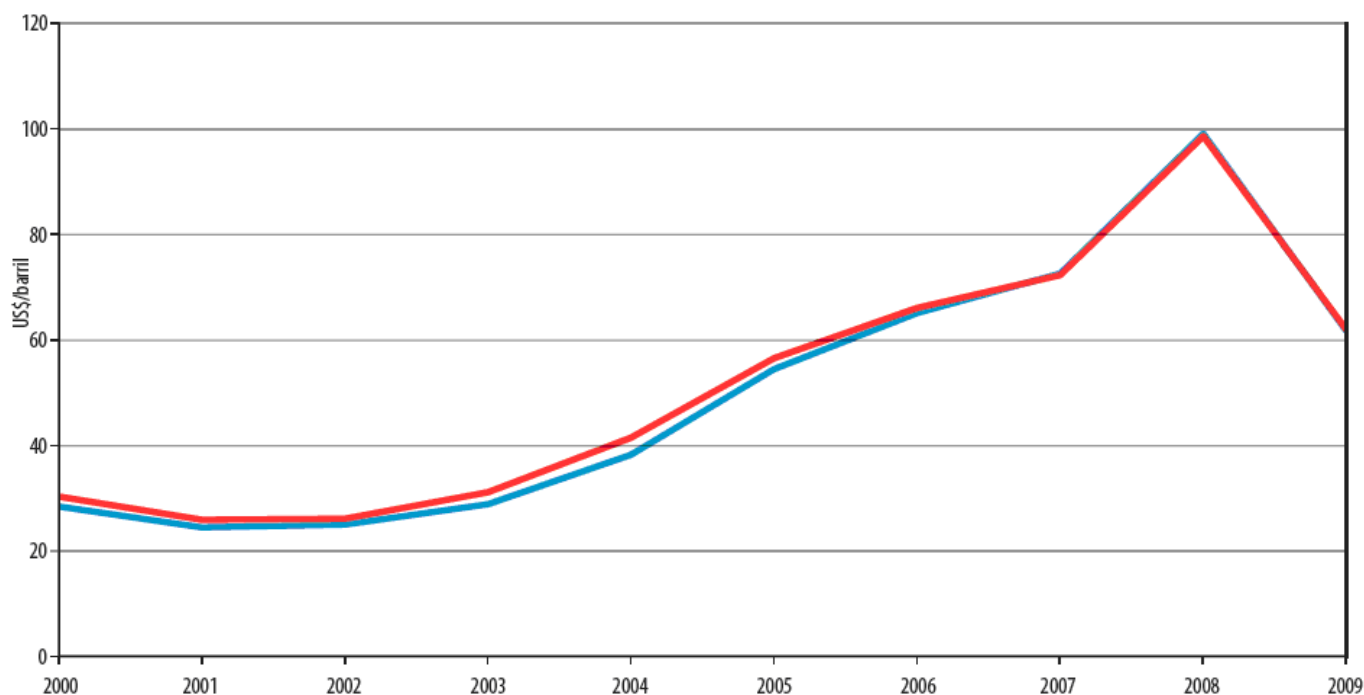


Figura 5. Evolução dos preços médios anuais no mercado spot dos petróleos dos tipos Brent e West Texas Intermediate de 2000 a 2009, segundo fonte: Platt's Crude Oil Marketwire

Em 2009, a produção brasileira de derivados de petróleo energéticos, Figura 6, e não-energéticos, Figura 7, foi de 109,8 milhões m³, 1,4% a mais que em 2008. Deste volume, 106,5 milhões m³ (97% do total) foram produzidos em refinarias; 1,8 milhão m³ (1,6%) em UPGNs; 1,2 milhão m³ (1,1%) em centrais petroquímicas; e 314 milhões m³ (0,3%) por outros produtores (formuladores). Estes valores não incluem o volume de derivados produzidos a partir do xisto betuminoso. Portanto, para obter-se o volume total de derivados produzido no País.

Os derivados energéticos corresponderam a 84,2% do total produzido, após terem sofrido um aumento de 1,1% em seu volume e atingido 92,4 milhões m³. A produção dos não-energéticos foi de 17,3 milhões m³, ou 15,8% do total produzido, após uma diminuição de 3,4% em comparação a 2008.

Do volume total de derivados produzido no Brasil, o óleo diesel teve participação de 39,1% ou 42,9 milhões m³, e a gasolina A de 19% ou 20,9 milhões m³. Entre os derivados não-energéticos, destacou-se a nafta, responsável por 7,7% da produção total de derivados e 48,5% da produção de não-energéticos¹.

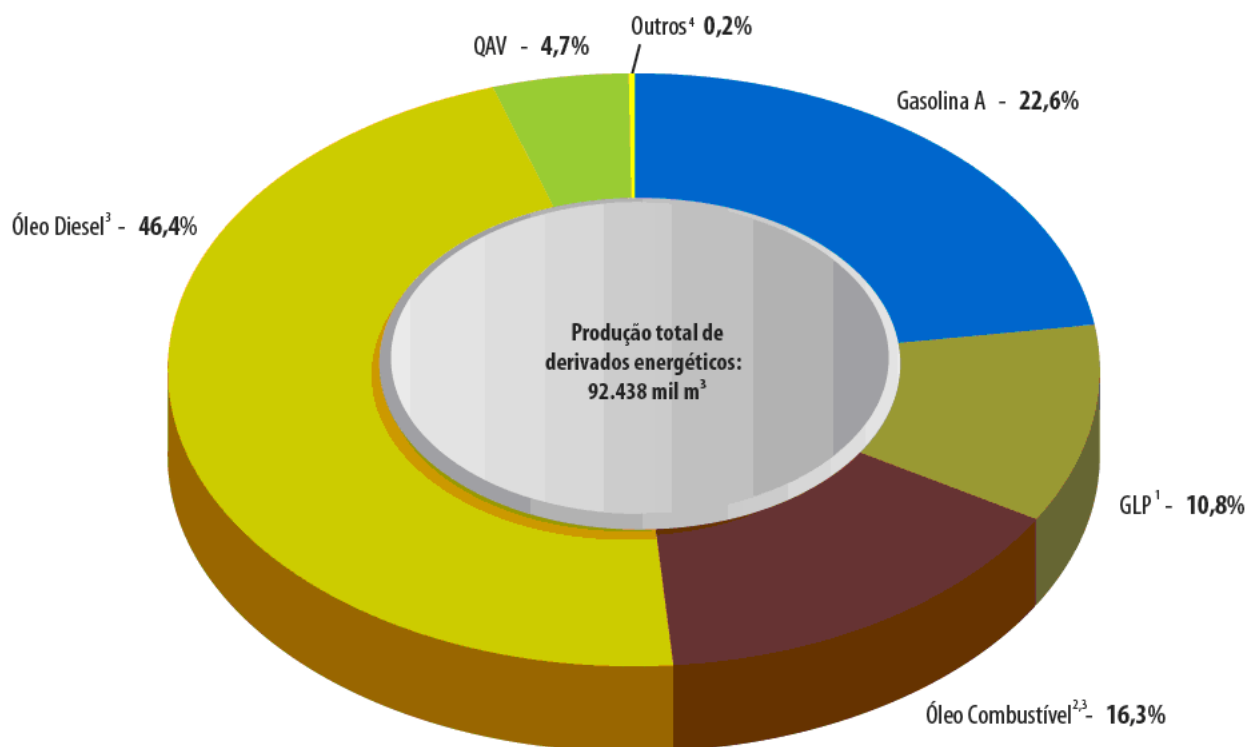


Figura 6. Distribuição percentual da produção de derivados de petróleo energéticos, em 2009¹

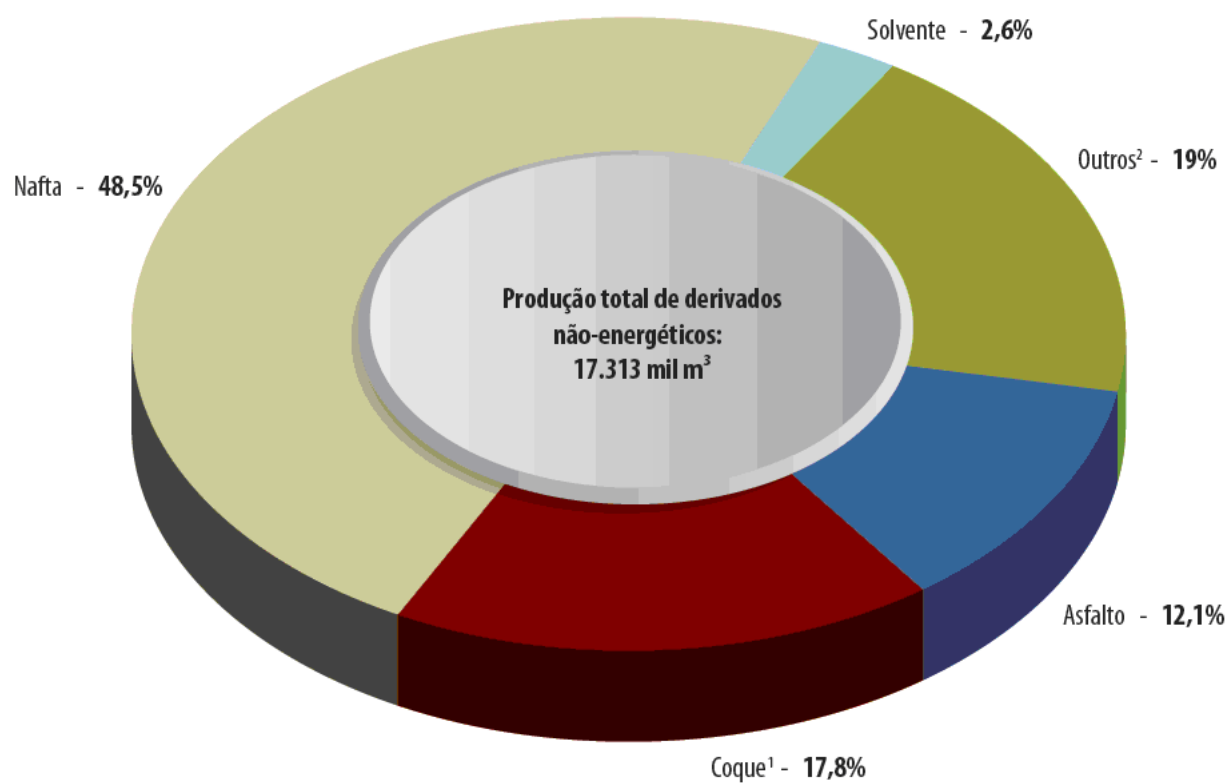


Figura 7. Distribuição percentual da produção de derivados de petróleo não-energéticos, em 2009¹

Para complementar o suprimento nacional, o Brasil importou, Figura 8, 143,5 milhões de barris de petróleo em 2009, 3,8% a menos que no ano anterior. No período entre 2000 e 2009, a taxa média de queda na importação foi de 0,1%. No entanto, em 2001, 2004 e 2007, houve aumento do volume importado. A principal região fornecedora foi a África, Figura 9, com 99,6 milhões de barris ou 69,4% do total importado pelo Brasil. Em seguida, veio o Oriente Médio, com participação de 37,2 milhões de barris de petróleo ou 25,9% do total. Da África destacaram-se Nigéria, Líbia e Argélia, que responderam, respectivamente, por 48,9%, 8,6% e 8% do total importado pelo Brasil. No Oriente Médio, os únicos países que exportaram para o Brasil foram Arábia Saudita e Iraque, com participação de 17,5% e 8,5% do total, nesta ordem.

Entre os países das Américas Central e do Sul que exportaram ao Brasil, a Argentina teve a maior participação, respondendo por 2,4% do total. O dispêndio com as importações caiu 44,5%, chegando a US\$ 9,2 bilhões, em vista do decréscimo do preço médio do barril do petróleo importado pelo Brasil. Em 2009, este atingiu a cifra de US\$ 63,88, valor 41,2% menor que o do ano anterior.

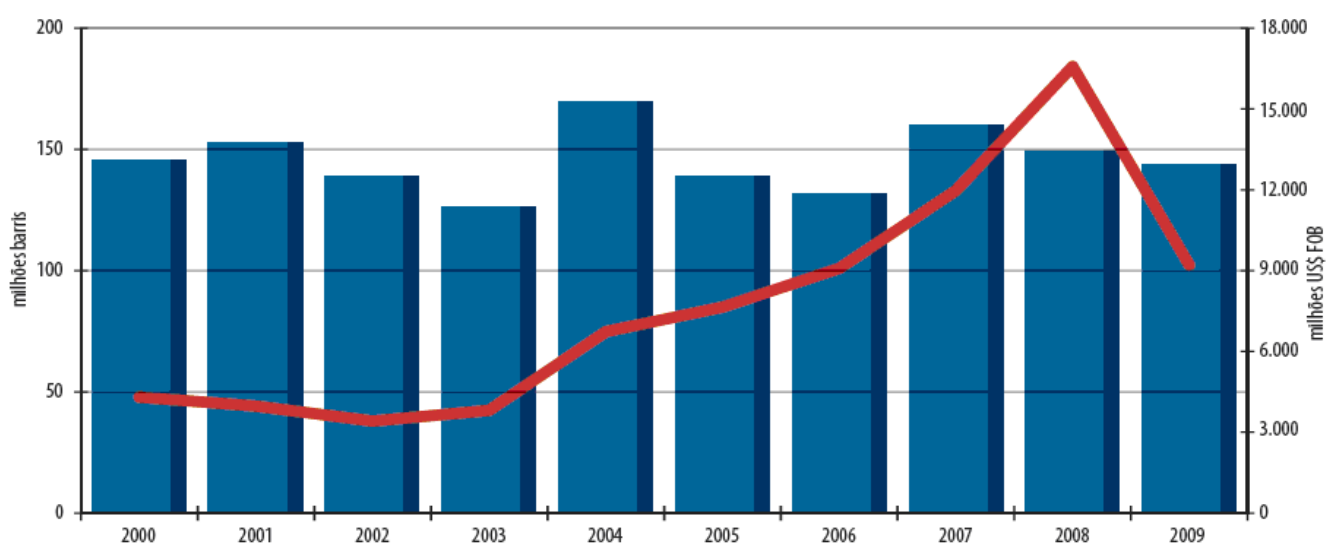


Figura 8. Evolução do volume importado e do dispêndio com a importação de petróleo, de 2000 a 2009¹

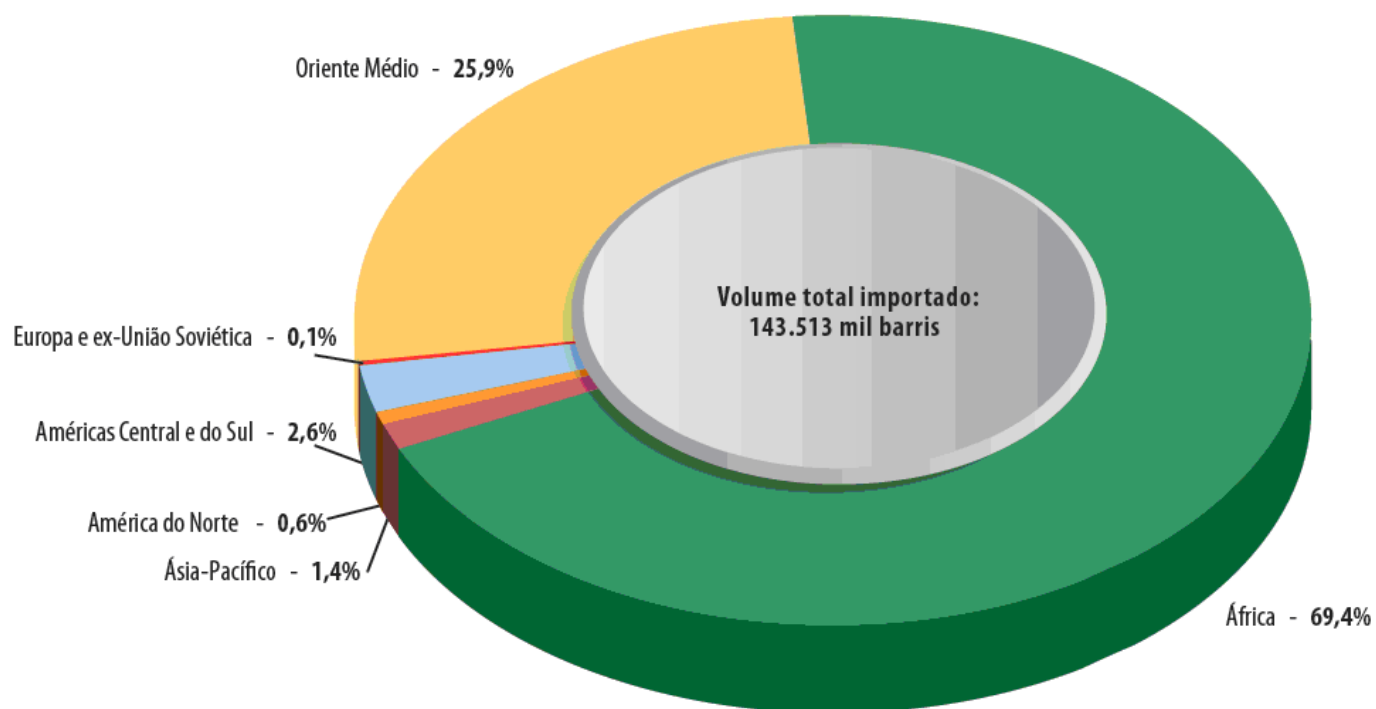


Figura 9. Distribuição percentual da importação de petróleo, segundo procedência, em 2009¹

Em 2009, as importações de derivados de petróleo totalizaram 15,9 milhões m³, volume 11% inferior ao registrado em 2008. Os derivados energéticos representaram 46,1% das importações, após uma diminuição de 24,3% em relação ao ano anterior. Já os não-energéticos tiveram crescimento de 4,7% e atingiram 8,6 milhões m³ ou 53,9% do total.

Os derivados energéticos importados em maior quantidade foram óleo diesel, coque e GLP com, respectivamente, 22,1%, 20,6% e 16% do volume total. Dentre os não-energéticos, a nafta se sobressaiu com 25,9%. O dispêndio com as importações de derivados somou US\$ 5,6 bilhões, sendo a nafta e o óleo diesel os principais responsáveis por este montante, com participações de 27,5% e 30%, respectivamente. Em 2009, houve um decréscimo de 50,1% no dispêndio total, como consequência da baixa generalizada dos preços dos derivados de petróleo no mercado internacional.

As importações originaram-se principalmente, Figura 10, das Américas Central e do Sul (36,1%), com destaque para a Argentina (20,6%); e da América do Norte (22,9%), com destaque para os Estados Unidos (22,3%). O óleo diesel teve como origem principal a Índia (31,4%), enquanto o coque teve os Estados Unidos (62,4%), e a nafta, a Argentina (45,1%)¹.

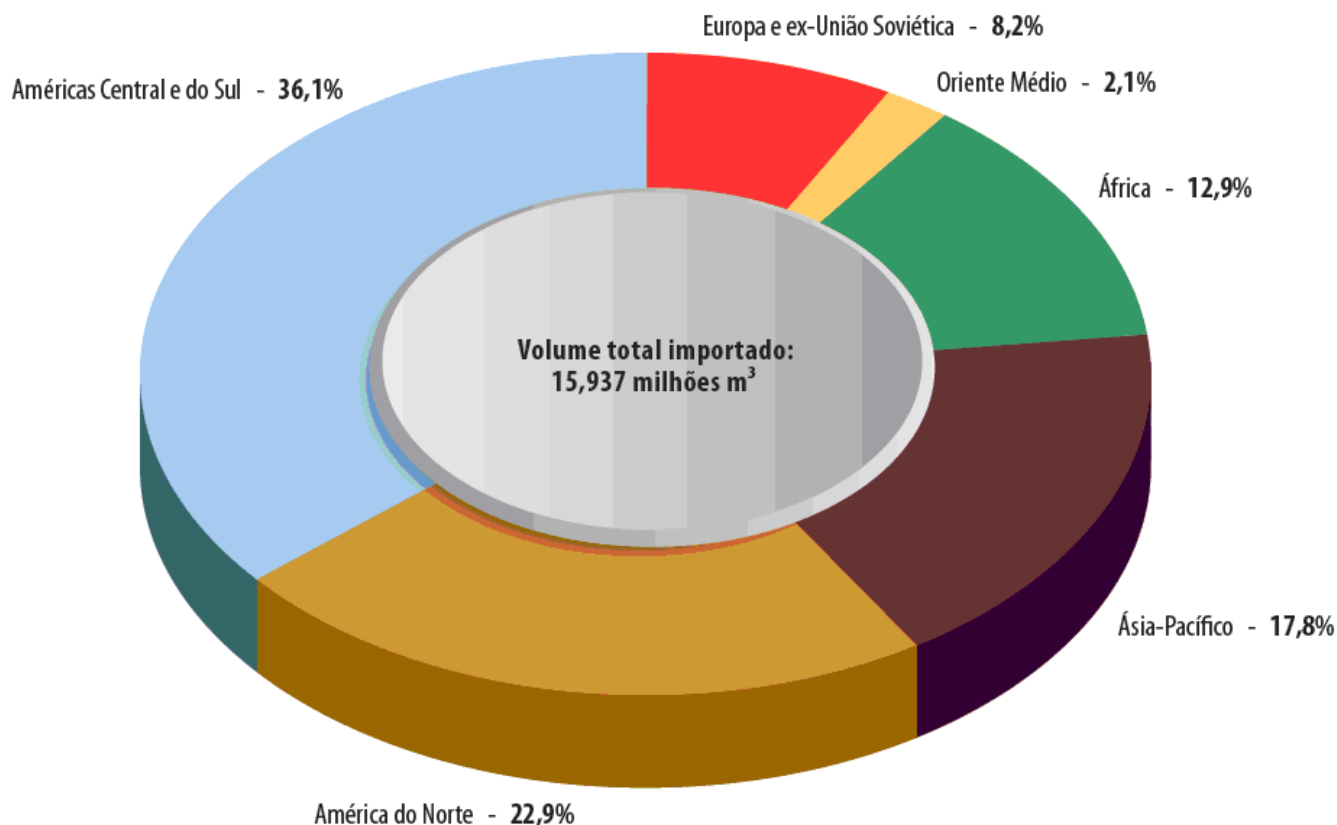


Figura 10. Distribuição percentual de fornecedores de derivados de petróleo no Brasil, em 2009¹

Há algumas décadas o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita à preservação do planeta. Estudos apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente, sob pena de impossibilitarmos a existência de vida em nosso planeta em poucas décadas ^{4, 5}. Em 1997, em ação coletiva mundial, muitos países inclusive os mais industrializados foram signatários do Protocolo de Kyoto, se comprometendo a reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa³. Entre as medidas propostas, o Brasil planejou intensificar o uso de energias limpas e renováveis. O país detém uma posição de vanguarda na tecnologia e na produção do etanol e tem vocação natural para agronegócios. Além disso, vem pesquisando a substituição parcial crescente do diesel por biodiesel. O mundo já despertou para o potencial do nosso país, sendo visível o aumento de investimentos em produção de biodiesel, em todo o território

nacional, com recursos nacionais e internacionais. O Brasil, por sua condição geográfica, encontra-se em situação privilegiada, já que detém clima tropical propício à produção de biomassa, exuberância de biodiversidade e detém um quarto das reservas superficiais e sub-superficiais de água doce. Começou no nível de profissionalização nas cadeias do agronegócio, principalmente relacionadas à bioenergia, como a cadeia de álcool sacarídeo e de grãos. Assim, o país apresenta reais condições para tornar-se um dos maiores produtores de bioenergia mundial, entre elas o biodiesel, o que além de assegurar o suprimento interno poderá se tornar uma importante fonte de divisas, por venda ao mercado internacional.

1.2 - Definição de biodiesel

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais, mais comumente tais como, soja, mamona, colza, palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Inclui-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura (cocção) ^{4, 5}. É utilizado em percentuais adicionados no óleo diesel, nos motores a combustão, dos transportes rodoviários e aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica ^{4, 6}.

O biodiesel compõe, junto com o etanol, importante oferta para o segmento de combustíveis. Ambos são biocombustíveis por serem derivados de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada para a produção de energia), menos poluentes e renováveis ⁶.

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira é⁵:

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

1.3- A importância do biodiesel

A intensa busca, sobretudo nos tempos mais recentes, por combustíveis alternativos de fontes renováveis, a partir da biomassa, tem suscitado o planejamento de pesquisas científicas de inspiração tecnológica, mais dirigidas à identificação de novas oleaginosas, da flora nativa, ou à melhoria do aproveitamento de culturas agrícolas tradicionalmente cultivadas, com potencial econômico, como fonte de óleo, para a produção industrial de biodiesel.^{7, 8} O programa governamental brasileiro, em amplas escalas de planejamento, tanto geográfica quanto em metas, recomenda e suporta os esforços, por investimentos material, financeiro e de especialistas, na geração de inovações, para uso em processos industriais de produção de biocombustíveis.⁹⁻¹²

Entre outras características favoráveis, o biodiesel é um combustível com biotoxicidade razoavelmente tolerável, de resíduos de combustão com impacto ambiental menor do que o diesel de petróleo e de fonte renovável, no sentido de que pode ser produzido a partir da biomassa, especificamente de resíduos de óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas.¹³⁻¹⁵ Quimicamente, biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeias longas, que incluem, por exemplo, ácidos láurico, esteárico, oléico e palmítico como nota-se na Tabela 1. O processo químico da conversão de óleos vegetais em biodiesel envolve reações de transesterificação, metílica ou etílica, de triacilglicerídeos, para se obterem ésteres metílicos ou etílicos, como produtos, e glicerol, como co-produto.^{16, 17} Óleos de diferentes fontes oleaginosas têm composições características em ácidos graxos, se considerados o tamanho das cadeias alifáticas, o número de ligações insaturadas, ou ramificações com outros grupos químicos funcionais, no arcabouço molecular.

As propriedades estruturais e químico-funcionais determinam diretamente a reatividade e as principais variáveis, que governam o processo químico-industrial de obtenção e a qualidade final do biodiesel. As estruturas dos ácidos graxos mais comuns estão simplificadaamente listadas na Tabela 1. As fontes renováveis de energia assumem importância no mundo contemporâneo, por algumas razões: 1) os cenários futuros apontam a possível finitude das reservas de petróleo; 2) a concentração de petróleo explorado atualmente está em áreas geográficas de conflito e de instabilidade política, o que impacta o preço e a regularidade de fornecimento do produto; 3) as novas jazidas em prospecção estão situadas geograficamente em áreas de elevado custo operacional de extração; e 4) as mudanças climáticas com as emissões de gases de efeito estufa liberados pelas atividades humanas e pelo uso intensivo de combustíveis fósseis, com

danosos impactos ambientais, reorientam o mundo contemporâneo para a busca de novas fontes de energia com possibilidade de renovação e que assegurem o desenvolvimento econômico sustentável ^{3, 18, 19}.

Alguns acontecimentos evidenciaram a necessidade de se buscar alternativas energéticas renováveis de menor custo e maior diversidade de matérias-primas. As crises do petróleo das décadas de 70 e 80, do século XX, ocasionadas pelo agravamento dos conflitos no Oriente Médio, provocaram insegurança no abastecimento e súbita elevação no preço do barril do petróleo ¹⁶. Além disso, os cientistas do IPCC (Intergovernmental Panel on Climatic Changes) vêm divulgando sobre as alterações climáticas decorrentes das emissões de gases estufa e seus impactos ambientais, fatores que se revelaram determinantes para a priorização do desenvolvimento de novas fontes renováveis de energia ¹⁷. Esse movimento foi empreendido mais fortemente pela Europa, EUA e Brasil, que apostaram em fontes renováveis para assegurar insumos energéticos com autonomia e regularidade de fornecimento, associados a menores custos ⁴.

A elevada dependência das importações de petróleo, no período 1970 – 1990, estimulou o Brasil a iniciar, de forma pioneira, o programa de produção de etanol combustível, o Programa Nacional do Álcool – Proálcool, instituído em 14 de novembro de 1975, pelo decreto federal 76.593. O Proálcool tinha como objetivo substituir parte da gasolina utilizada na frota nacional de veículos de passageiros (álcool hidratado em veículos com motores movidos a álcool) e, ainda, o álcool seria utilizado como aditivo à gasolina.

Surge, também no mesmo período, mas de forma tímida, algumas experiências voltadas à produção de biodiesel, que acabaram não evoluindo, naquela ocasião. Os estudos e as experiências da década de 80 foram realizados com as matérias-primas provenientes das culturas de mamona e de soja. A Europa, e em particular a Alemanha, intensificou as pesquisas e instituiu o biocombustível com a mistura no diesel de óleo à base de colza, denominado biodiesel. Atualmente, a Alemanha lidera a produção mundial de biodiesel com 42% e a União Européia domina 90% do mercado. Os EUA, por sua vez, estimularam a produção de álcool baseado no amido de milho. O esquema, da Figura 11, representa a evolução cronológica dos biocombustíveis no Brasil⁵.

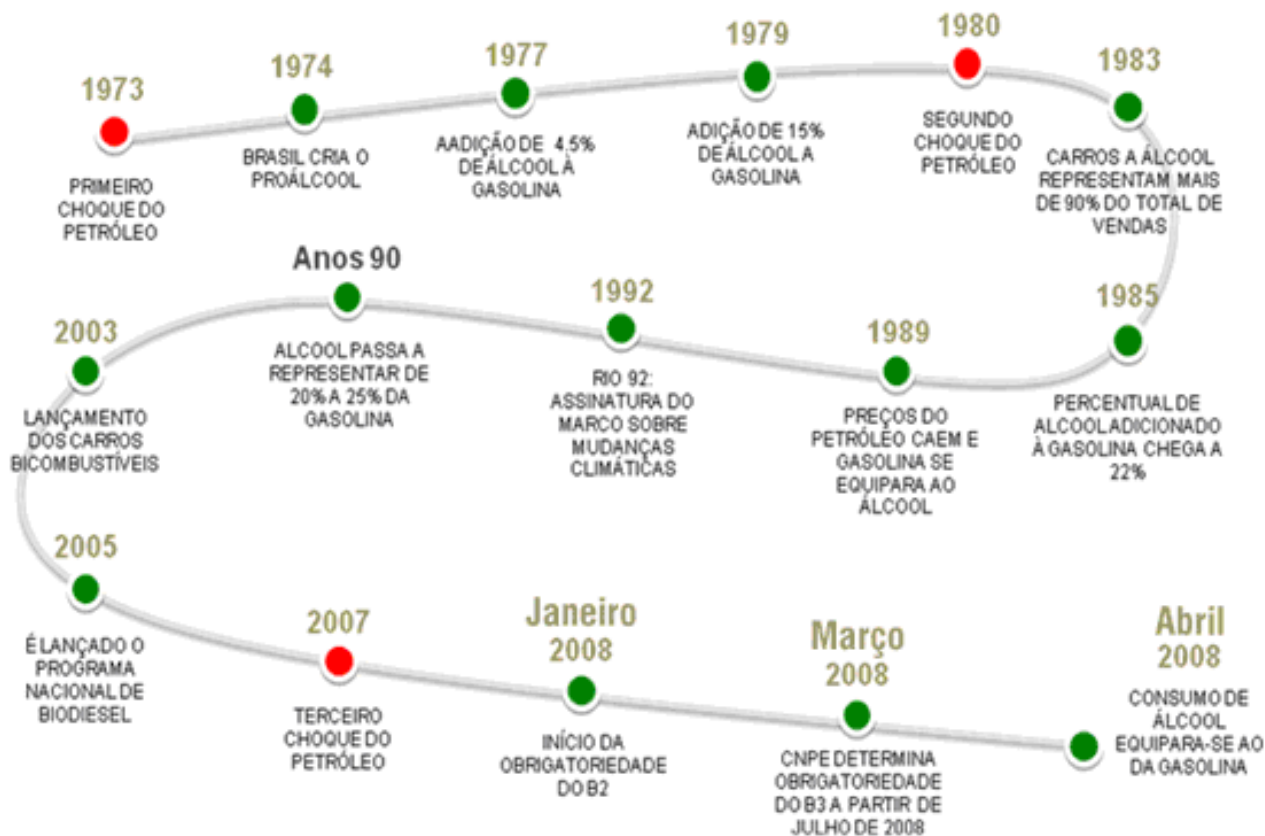


Figura 11. Evolução do uso dos biocombustíveis nas últimas décadas no Brasil⁵.

A década de 90 marcou importantes avanços da produção de biocombustíveis, com notável revolução da oferta de alternativas derivados de biomassa aos combustíveis de origem fóssil, não-renovável.

Atualmente, a União Europeia, os EUA e vários outros países já produzem o biodiesel comercialmente e estão empenhando significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias.

Acompanhando o movimento mundial e apoiado em suas experiências anteriores, o Brasil focou mais atenção no final dos anos 90, para os projetos destinados ao desenvolvimento do biodiesel. Essas iniciativas ficaram circunscritas às áreas de P&D, com especial destaque para as desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa⁵.

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol (álcool) obtido de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções

variáveis. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo.

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

Os relatórios da CEI e do GG subsidiaram a formulação do Programa Nacional de Produção. Uso do Biodiesel (PNPB), lançado em dezembro de 2004, cuja íntegra dos documentos estão disponíveis no site <http://www.biodiesel.gov.br/> (acessado em 13/11/2010)

As principais diretrizes do PNPB são:

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

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

O Brasil, a partir da década de 80 do século passado, conquistou presença marcante no mercado mundial, suas vantagens comparativas são significativas frente aos demais países. Um amplo território com climas tropical e subtropical, francamente favorável ao cultivo de grande variedade de matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel; uma vasta gama de empreendimentos existentes e potenciais ligados à

agroenergia com significativo incremento da renda, do campo à cidade, são as principais alavancas para o desenvolvimento sustentável.

1.4 - Como e quando surgiu o biodiesel no mundo e no Brasil

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. O motor com maior eficiência termodinâmica concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com óleo mineral ^{5, 6}.

Entretanto, segundo as citações contidas no Manual do Biodiesel¹⁸, no capítulo 2º, a utilização de óleo vegetal no motor a diesel foi testada por solicitação do governo francês, com a intenção de estimular a auto-suficiência energética de suas colônias do continente africano, minimizando os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo selecionado para os testes foi o de amendoim, cuja cultura era abundante nos países de clima tropical. O motor diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900. Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo com locomotivas movidas a óleo de mamona e a óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos ⁶.

Nos 30 anos seguintes, houve interrupção do uso de óleo vegetal como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas ¹⁹.

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

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 20 do século XX, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo⁵.

Em 1980, passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo inicial do programa seria promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Novamente aqui, a estabilização dos preços do petróleo e a entrada do Proálcool, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa.

1.5 - Marcos regulatórios no Brasil

A Lei nº 11.097/05, aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, introduz o biodiesel na matriz energética. Complementa o marco regulatório do novo segmento, com um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral^{5, 20}.

No mercado de biocombustível, convencionou-se adotar a expressão BXX na qual B significa Biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de biodiesel (B100), derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel, em 1 de janeiro de 2008 teve início no Brasil, no dia 01 de julho de 2008 passou para B3, após um ano a mistura que vigorou foi a B4 e o B5 que equivale a 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel teve início em 1 de janeiro de 2010. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP²¹.

A lei prevê a possibilidade de antecipação dos prazos estabelecidos, a ser determinada por resolução do Conselho Nacional de Política Energética. Para ser autorizada uma antecipação dos prazos pelo CNPE faz-se necessário que o segmento de biodiesel, e as demais áreas afins, atendam os seguintes critérios: a) a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel; b) a

participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas; c) a redução das desigualdades regionais; d) o desempenho dos motores com a utilização do combustível; e) as políticas industriais e de inovação tecnológica.

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou, por meio da Resolução nº 3, de 23 de setembro de 2005, o prazo para o atendimento do percentual mínimo intermediário de 2% ao diesel para o início de 2006, restringindo a obrigatoriedade ao volume produzido pelas empresas detentoras do “Selo Combustível Social”.

Com o objetivo de assegurar a efetiva participação de pequenos produtores no programa, o governo lançou o Selo Combustível Social por meio da Instrução Normativa nº. 02, de 30 de setembro de 2005, que dispõe sobre os critérios e os procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao Selo Combustível Social²²

O Selo de Combustível Social foi criado no âmbito do Programa Nacional de Produção de Biodiesel e é concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário para empresas juridicamente constituídas sob as leis brasileiras e que tenham projeto de produção de biodiesel, que:

1. aquisições mínimas de matéria-prima dos agricultores sejam realizadas de acordo com os seguintes parâmetros regionais: 50% (cinquenta por cento) para a região Nordeste e semi-árido, 30% (trinta por cento) para as regiões Sudeste e Sul e 10% (dez por cento) para as regiões Norte e Centro-Oeste;
2. contratos com os agricultores familiares de quem irá adquirir matérias-primas deverão ter a participação de pelo menos uma representação dos agricultores familiares, que poderá ser feita por a) Sindicatos de Trabalhadores Rurais, ou de Trabalhadores na Agricultura Familiar, ou Federações filiadas à Confederação Nacional dos Trabalhadores na Agricultura – Contag; b) Sindicatos de Trabalhadores Rurais, ou de Trabalhadores na Agricultura Familiar, ou Federações filiadas à Federação dos Trabalhadores da Agricultura Familiar – Fetraf; c) Sindicatos de Trabalhadores Rurais ou de Agricultores Familiares ligados à Associação Nacional dos Pequenos Agricultores

– ANPA; e d) outras instituições credenciadas pelo MDA (Ministério do Desenvolvimento Agrário);

3. apresentem um plano de assistência e capacitação técnica dos agricultores familiares compatível com as aquisições a serem feitas da agricultura familiar e com os princípios e diretrizes da Política Nacional de Assistência Técnica e Extensão Rural do MDA, desenvolvido diretamente pela equipe técnica do produtor de biodiesel ou por instituições por ele contratadas.

1.6 - Visão de mercado do biodiesel no Brasil e no mundo ⁵

As projeções mundiais previstas para 2020 pela IEA – International Energy Agency²³ – assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de colza, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel ¹⁷. Os fatores ambientais e a elevação dos preços do petróleo favorecem a expansão do mercado de produtos combustíveis derivados da biomassa no mundo todo, predominando o etanol, para uso em automóveis, e biodiesel, para caminhões, ônibus, tratores, transportes marítimos, aquaviários e em motores estacionários para a produção de energia elétrica, nos quais o óleo diesel é o combustível mais utilizado ³. Países que integram a União Européia e os EUA já produzem e utilizam o biodiesel comercialmente. Outros países também, tais como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil. A busca pelo aumento da capacidade de produção de biodiesel vem sendo pautada pelas expectativas de consumo crescente nos próximos anos.

A estimativa da Oil World²⁴ para 2007 é a produção de 16,7 milhões de m³, contra os 10 milhões de m³ produzidos em 2006. O acréscimo significativo da produção mundial será dado pela União Européia e os Estados Unidos, detentores das maiores capacidades de produção no mundo.

A União Européia produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Atualmente, conta com 120 plantas industriais e com uma produção de 6.069 milhões de toneladas métricas ou equivalente a 6.894 milhões de m³ (dados de 2006). Essas plantas estão localizadas na Alemanha, na França, na Itália, na Áustria e na Suécia, sendo a Alemanha o país com maior concentração de usinas. Em 2006, a Alemanha foi responsável por 44% da produção de biodiesel da União Européia, seguida da Itália com 14% e da França com 13%. A principal matéria-prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a colza, e em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol. Além daqueles que já operam com bases produtivas mais expressivas, o ano de 2005 é marcante pelo aumento significativo de pelo menos mais 10 países ofertando biodiesel em diversas escalas. Outro importante produtor de biodiesel são os Estados Unidos da América, com 105 plantas industriais operando com produção de 864 milhões de galões, equivalente a cerca de 3.272,8 milhões de m³. A perspectiva do biodiesel nos EUA para 2007 é de ampliar a produção com a construção de mais 77 plantas ou expansão das plantas atuais para atingir uma produção de 1,7 bilhão de galões, equivalente a 6.545,6 milhões de m³, dobrando a oferta de biodiesel em relação a 2006. A produção de biodiesel nos EUA é realizada principalmente com o óleo de soja, e em menor proporção com óleos variados e reciclagem de óleos de fritura⁵.

Todos os países relacionados dispõem de programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel. Os programas, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao diesel. Os percentuais de mistura do biodiesel ao óleo diesel variam de 2% a 30%. Somente a Alemanha oferta o biodiesel B100 para o consumidor definir o seu uso puro ou na proporção que lhe convém, distribuído em pelo menos 10% dos 16 mil (2003) postos de abastecimento de combustível.

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, introduziu, a partir de 2005, o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e a produção regulamentadas pela Lei nº. 11097, de 13 de janeiro de 2005²⁰. As estimativas de volumes previstas são de 800 milhões de litros anuais (800 mil m³), de 2005 a 2007, com o B2 (mistura de 2% de biodiesel e 98% de óleo diesel), na forma autorizativa; de 1 bilhão de litros anuais de B2 (1 milhão de m³), na forma obrigatória nos intervalos seguintes de 2008 a 2012; e de 2,4 bilhões anuais (2,4 milhões de m³) de B5 (mistura de 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel) a partir de 2013.

O biodiesel, como um sucedâneo do óleo diesel, tem seu mercado potencial determinado pelo mercado dos derivados de petróleo, do qual o óleo diesel representa 49,9 %, segundo as estatísticas de vendas de derivados de petróleo elaboradas pela ANP para o ano de 2006. O maior uso do diesel se dá no transporte rodoviário, que representa 75% do total, seguido do uso em sistemas mecânicos da atividade agropecuária, com 14%; e 5% para geração de energia elétrica nos sistemas isolados.

Em termos regionais, o consumo de diesel, considerados óleo diesel e biodiesel (B2), apresenta os seguintes percentuais: região Sudeste, 37%; Sul, 16%; Nordeste, 30%; Centro-Oeste, 9% e Norte 8%. A produção de óleo diesel no país foi de 38,7 milhões de m³ em 2006, acrescidos de 9% importados, para suprir a demanda interna.

Embora as importações brasileiras de óleo diesel apresentem um decréscimo contínuo nos últimos seis anos, em razão do aumento da produção interna, o Brasil dispendeu, em 2006, US\$ FOB 1,7 bilhão de dólares para 3,5 milhões de m³, pagando por m³ o dobro do que pagava em 2000. Se o consumo de óleo diesel for mantido nos mesmos patamares de 2006, é perfeitamente factível que a produção de biodiesel prevista assegure uma importante economia de divisas, uma vez que a produção de biodiesel planejada equivale ao volume em m³ das importações de óleo diesel feitas pelo Brasil.

Contudo, para que as previsões se confirmem, é necessário buscar equacionar fatores como: garantia de investimentos para as plantas industriais; oferta de crédito e assistência técnica para os agricultores, principalmente para os de pequeno porte, recursos para pesquisas de novas oleaginosas e para tecnologias de processo e avanços na oferta de motores automotivos que possam operar com biocombustíveis acima do B5.

A introdução do biocombustível no mercado brasileiro começou timidamente, em 2005, e se expande ao longo de 2006 com previsão otimista para os próximos anos, desde que superados os desafios impostos para a consolidação do mercado. As aquisições de biodiesel são realizadas pela ANP, que se vale do mecanismo de leilões, nos quais participam como ofertantes as usinas produtoras de biodiesel. Foram realizados, até agora, cinco leilões nos quais foram comercializados 865 milhões de litros de biodiesel (865 mil m³) com preços por litro variando entre R\$ 1,746 e R\$ 1,904. Informações mais detalhadas podem ser obtidas no site www.anp.gov.br (acesso em 13/11/2010). Atualmente, a produção de biodiesel aponta para uma curva crescente. Em

2006, a produção foi de 68.520 m³ de B100; e as vendas acumuladas ao longo do ano foram de 2.261.665 m³ de B2.

Em 2007, a capacidade nominal de produção no Brasil de biodiesel (B100) foi cerca de 2,5 milhões m³. Entretanto, a produção efetiva do Brasil foi de pouco mais de 400 mil m³, correspondendo a apenas 16,2% da capacidade de produção. A unidade com a maior produção foi a Granol de Anápolis (GO), que produziu 67,9 mil m³, correspondente a 55,6% de sua capacidade nominal de produção de 122,1 mil m³. As seis unidades da Brasil Ecodiesel localizadas em Floriano (PI), Iraquara (BA), Crateús (CE), São Luís (MA), Porto Nacional (TO) e Rosário do Sul (RS), com 621 mil m³ de capacidade conjunta, tiveram uma produção total de 211,9 mil m³, correspondente a 34,1% de suas capacidades nominais. A unidade de maior capacidade nominal de produção (247,2 mil m³), Biocapital de Charqueada(SP) produziu 30,9 mil m³, volume equivalente a 12,5% de sua capacidade⁵.

1.7 - Matérias-primas utilizadas no Brasil ⁵

O Brasil é um país que por sua extensa área geográfica, clima tropical e subtropical favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Destacam-se, dentre as principais matérias-primas cotejadas para o biodiesel, as oleaginosas, como o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pequi, macaúba, baru, pinhão manso e soja. São também consideradas matérias-primas para biocombustíveis os óleos de descarte, gorduras animais e óleos já utilizados em frituras de alimentos²⁷⁻²⁹.

Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas de produtividade da percentagem de óleo obtida. A produtividade obtida também está diretamente associada às condições de clima, às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento industrial praticadas.

O zoneamento agrícola de risco climático é realizado para cada cultura e apresentado em notas técnicas, elaboradas por instituições técnicas ligadas à agricultura e editadas em portarias pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Essas portarias são revisadas anualmente e publicadas no Diário Oficial da União a cada

ano-safra, com informações separadas para cada cultura. As notas técnicas que as acompanham são elaboradas por cultura e por estado, com as indicações dos tipos de solo, por aptidão ao cultivo, períodos de semeadura, cultivares indicadas bem como a relação de municípios no estado que dispõem de solos e clima mais adequados para o cultivo da oleaginosa, disponíveis no site www.mapa.gov.br (acessado em 11/11/2010).

O zoneamento agrícola de risco climático é uma ferramenta técnicocientífica de auxílio à gestão de riscos climáticos, para agricultura, e serve de apoio para a concessão de crédito de custeio agrícola e de seguro, além de orientação aos produtores.

Embora o Brasil apresente excelentes perspectivas de cultivos para várias oleaginosas, nem todas as regiões dispõem de estudos sobre zoneamento agrícola. O pinhão manso, a macaúba e o babaçu não estão contemplados nesse importante estudo, assim como o dendê não está incluído no estudo feita para o estado do Pará; muitas outras oleaginosas indicadas como prováveis fornecedoras de óleo vegetal para a produção do biodiesel também não estão ainda avaliadas para as regiões potencialmente produtoras.

1.8 - Algumas possibilidades de cultivo consorciado ⁵

O cultivo consorciado e a rotação de culturas têm sido uma prática de manutenção da qualidade do solo e de redução dos custos de adubação e de suprimentos de alimentos, além de impactar positivamente a renda do pequeno produtor.

Os cultivos consorciados das oleaginosas indicadas para o biodiesel permitem várias composições: mamona e feijão caupí, mamona e amendoim, mamona e dendê, dendê e pimenta, girassol e milho, soja e braquiária e sorgo.

Como as possibilidades de cultivos consorciados são múltiplas é importante que as seleções das culturas a serem consorciadas sejam compatíveis com o clima e o solo de cada região, para que se obtenha a melhor produtividade com menor custo.

Recomenda-se consulta pelos produtores aos órgãos técnicos, por exemplo, a Embrapa, que ofereceu orientação técnica, sobre quais são as culturas de oleaginosas que podem ser consorciadas na região, bem como indicar os locais para a obtenção das cultivares.

1.9 - Capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil ⁵

A abertura do mercado para o segmento do biodiesel estimulou a instalação de 27 empreendimentos, nos mais diversos estados. Esses empreendimentos construídos e mais as usinas-piloto têm capacidade para processar, anualmente, 751,4 mil m³ de biodiesel. As oleaginosas mais utilizadas como matérias-primas são: soja, palma, mamona, girassol, nabo forrageiro, colza, dendê e pinhão manso. Em construção há mais 18, Figura 12, unidades com capacidade para mais 1.187 mil m³ anuais, e mais 32 empreendimentos que somam à capacidade produtiva instalada mais 1.953,7 milhões de litros anuais.

Regiões	Nº. de empreendimentos segundo estágio e capacidade produtiva por região						
	Construídos	Usinas piloto	Em construção	Planejados	Total	Capacidade produtiva milhões de l/ano %	
Norte	1	1	1	1	4	152,90	4
Nordeste	3	8	4	7	22	954,46	25
Centro-Oeste	9	1	5	10	25	1.375,43	35
Sudeste	12	1	2	9	24	720,90	19
Sul	2	2	6	5	15	688,46	18
Total	27	13	18	32	90	3.892,14 ⁽¹⁾	100

Fonte: Mapa do Biodiesel 1º semestre de 2007 – site www.biodieselbr.com

Figura 12. Empreendimentos de biodiesel por região no Brasil.

Pelos levantamentos realizados, observa-se uma tendência futura de adensamento do segmento de biodiesel para as regiões centro-oeste, sudeste e sul, correspondente a 72% dos empreendimentos instalados e planejados. Identificam-se pelos menos dois fatores que condicionam a concentração dos empreendimentos de biodiesel nas três regiões citadas: 1) muitos desses empreendimentos estão vinculados ao agronegócio da soja; 2) proximidade com a parcela mais expressiva do mercado consumidor. Juntas essas regiões representam 62% da demanda total de óleo diesel.

1.10 - Desafios e perspectivas do biodiesel no Brasil ⁵

A entrada do biocombustível derivado da biomassa oleaginosa e denominado biodiesel na matriz energética brasileira é de significativa importância ambiental, social e econômica, além de configurar um curso histórico no Brasil de investimentos em energias mais limpas tais como o álcool e as hidrelétricas.

Aspectos ambientais – do ponto de vista ambiental, reduz de forma drástica a emissão de gases poluentes, contribuindo em benefícios imediatos principalmente nos grandes centros urbanos. Vários estudos científicos realizados pela União Européia indicam que o uso de 1 kg de biodiesel colabora para a redução de 3 kg de CO₂, um dos gases que provocam o efeito estufa.

Aspectos sociais e econômicos – dos pontos de vista social e econômico, possibilita melhor aproveitamento da agricultura, com aumento da renda do agronegócio para os produtores de pequeno porte – agricultura familiar, como para os grandes empreendimentos, particularmente nos processos agroindustriais articulados com pequenos empreendimentos, além de promover significativa economia de divisas para o país.

Outro aspecto de importância no processo de implementação do segmento do biodiesel diz respeito a sua regionalização, que pode promover o desenvolvimento socioeconômico pela oferta de empregos com aumento da renda local, principalmente no Nordeste.

O Brasil tem natural vocação histórica e condições naturais para a atividade agropecuária, que permitem o cultivo de grande variedade de oleaginosas, além de apresentar grande rebanho de suínos e bovinos, fontes de matérias-primas para o biodiesel.

Sob o olhar do potencial de geração de emprego e renda, além da produção de matéria-prima, deve-se ter em conta as oportunidades que emergem ao longo da cadeia de fornecimento para o campo, assim como para o complexo industrial.

Podemos citar alguns dos setores que fornecem bens e serviços para o complexo agroindustrial, tais como fabricantes de implementos agrícolas, adubos e sementes,

produtos para adequação do solo, serviços de manutenção de equipamentos agrícolas, serviços de software para controle de produção e gestão, serviços técnicos de assistência agrícola, entre outros, que serão impactados positivamente.

No aspecto de projetos e empreendimentos rurais e industriais é essencial avaliar a viabilidade econômica, considerando o volume mínimo de produção; a assistência técnica; os fornecedores de equipamentos e serviços; as distâncias da produção agrícola em relação às respectivas unidades de processamento (usinas) a viabilidade logística e custos correspondentes, a disponibilidade de recursos financeiros para os investimentos fixos e capital de giro, os limitantes tecnológicos, as condições de clima, o solo e a adaptação das espécies vegetais, no caso de cultivo de oleaginosas, com atenção para o zoneamento agrícola que, além de indicar os locais mais adequados, favorece a obtenção de financiamentos da área agrícola. Outros aspectos poderão também ser avaliados conforme o tipo de empreendimento.

Os números mostram as perspectivas de crescente investimento no país para produção de biodiesel, sendo essa também uma tendência mundial. Os principais desafios estão ligados ao fato de ser um mercado nascente com um complexo agroindustrial em implantação. Fatores de toda ordem são de igual importância tais como disponibilidade de recursos para investimentos fixos e custeio da produção agrícola, assistência técnica contínua que assegure produtividade e regularidade da produção, e desenvolvimento de pesquisas de novas oleaginosas e de processos tecnológicos que minimizem custos de produção. Por último, mas também de igual importância, a manutenção e a adoção de políticas de estímulo ao uso e produção do biodiesel que possibilite o setor de biodiesel se consolidar com confiança perante o mercado consumidor.

1.11 - Tecnologias aplicadas ao processo de produção de biodiesel

A biomassa, óleos vegetais e gorduras são promissores como biocombustíveis, por apresentarem propriedades comparáveis com o diesel e poderem ser utilizadas em máquinas de ignição por compressão sem qualquer modificação. A tendência desses biocombustíveis de solidificarem a temperaturas baixas, como no inverno do sul do país, é um fator que limita o uso de óleos vegetais e gorduras de animais como combustível em motores diesel²⁵. Os óleos vegetais e gorduras animais contêm, além dos triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Estes

compostos conferem propriedades especiais a essa matéria prima, que impede o seu uso diretamente como combustível ²⁶. Esses problemas podem ser superados com algumas modificações químicas, como a transesterificação do óleo bruto ²⁷, chamada também de alcoólise. A reação de produção de biodiesel forma ésteres alquílicos e glicerol ^{33, 34}, sendo que a camada de glicerol é mais densa do que os ésteres e se deposita no fundo do recipiente da reação ²⁷. O processo baseia-se na reação estequiométrica do álcool glicerol com álcool em presença de um catalisador. Vários trabalhos discutem este processo²⁷⁻³⁰. Na literatura, alguns processos de produção de biodiesel são descritos tais como a transesterificação alcalina, esterificação ácida e outros processos ^{4, 14, 18, 20, 21}. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monos e os diacilgliceróis são os intermediários ^{16, 22-25,31}.

Existem três tecnologias que podem ser aplicadas para a obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais (puros ou de cocção) e sebo animal: a tecnologia de transesterificação, esterificação e a tecnologia de craqueamento.

A tecnologia para a produção de biodiesel predominante no mundo é a rota tecnológica de transesterificação metílica, nas quais óleos vegetais ou sebo animal são misturados com metanol que, associados a um catalizador, produz o biodiesel. A opção pelo metanol, principalmente em outros países, se deu pelo alto custo do etanol ^{21, 26, 27}.

No Brasil, os empreendimentos que estão em operação adotam a tecnologia denominada transesterificação com predominância da rota tecnológica metílica, mas já há empreendimentos que adotam a rota etílica.

"A transesterificação é o processo de separação do glicerol do óleo vegetal. A molécula de óleo vegetal é formada por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicídio. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo sua viscosidade."

Álcoois tais como metanol, etanol, propanol ou butanol podem ser utilizados na transesterificação e os monoésteres são chamados respectivamente metil, etil, propil e butil ésteres ^{13, 32-34}. Na reação de transesterificação são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triacilglicerol. Na prática, utiliza-se um excesso de álcool de modo a

aumentar o rendimento em ésteres (deslocando a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, utiliza-se um catalisador, como por exemplo, NaOH ou KOH^{18, 29}. A catálise utilizada para transesterificação dos triacilgliceróis pode ser ácida, básica, homogênea, heterogênea ou enzimática³¹.

Alguns óleos e algumas gorduras, que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, têm altos teores de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos livres dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea³². Nesse sentido, catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triacilgliceróis e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos³³. Além disso, tais catalisadores apresentam as vantagens inerentes à catálise heterogênea, como reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de serem reutilizados e viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo³³. Schuchardt e colaboradores³⁴ pesquisaram uma família de bases não-iônicas, as guanidinas, inicialmente usadas para catálise homogênea e que, posteriormente, foram heterogeneizadas e utilizadas em reatores contínuos. Atualmente, esse grupo desenvolve catalisadores heterogêneos ácidos, como, por exemplo, zircônia sulfatada sintetizada por um método que não utiliza solvente preparação e utilização de uma série de catalisadores ácidos heterogêneos baseados em fósforo e metais trivalentes. Outros sistemas catalíticos^{18, 23, 30, 32-34} também têm sido desenvolvidos para a transesterificação de óleos vegetais³¹.

A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de triacilgliceróis com alto conteúdo de ácidos graxos, a esterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas no processo, com rendimentos de no mínimo 90%, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável^{7, 13, 27, 38-40}. Neste tipo de catálise não ocorrem reações colaterais de formação de subprodutos, o que reduz gastos com a posterior purificação. Algumas enzimas necessitam de co-fatores: íons metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas). Esses co-fatores irão influenciar na atividade do catalisador biológico¹³. As vantagens do processo são: inexistência de rejeito aquoso alcalino, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos, que motivam a realização de pesquisas que visam

diminuir a principal desvantagem da metodologia que é o alto custo das enzimas puras. O custo elevado dos processos de extração e purificação das macromoléculas e sua instabilidade em solução representam um obstáculo à recuperação do biocatalisador após sua utilização¹³. Uma desvantagem comum ao uso de processos enzimáticos é o elevado custo. A imobilização de enzimas permite a re-utilização de uma mesma enzima mais de uma vez, barateando o processo. No caso de biocatálise em meios não aquosos, a imobilização também resulta em melhoria na atividade da enzima. Assim, muitos processos de transesterificação empregando lípases imobilizadas têm sido desenvolvidos^{35,31, 36}.

A transesterificação com metanol supercrítico tem sido considerada muito efetiva, produzindo uma alta, conversão de 60-90% em apenas 1 min (15) e mais de 95%, em 4 minutos. As melhores condições para a reação são: temperatura de 350°C, pressão de 30 MPa e razão entre metanol e óleo de 42:1 para 240 segundo. O tratamento supercrítico de lipídios com o solvente adequado como o metanol depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas tais como constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade^{8, 37}. O processo é atraente por superar problemas como o desperdício de óleo/gordura rico em ácidos graxos livres e também o problema de utilização de água que muitas vezes favorece a formação de sabão. Visando a solução desses problemas, Imahara e colaboradores³⁸ desenvolveram um processo de produção de biodiesel em um único passo, com metanol supercrítico, porém esse processo requer temperaturas elevadas e alta pressão, 350°C e 20 a 50 MPa. He e colaboradores³⁹ desenvolveram um reator tubular em um sistema contínuo, para transesterificação de óleo vegetal com metanol supercrítico, e concluíram que aumentando a proporção de metanol, a pressão e a temperatura de reação e o rendimento aumentam. Porém, reações colaterais envolvendo os ésteres insaturados acontecem quando a temperatura de reação for superior a 300°C, resultado em perda de material. Também há um valor crítico de tempo de residência sob temperatura alta, acima do qual o rendimento diminui. A condição ótima de reação sob temperatura constante foi 40:1 da relação de molar de álcool:óleo, 25 minutos de tempo de residência, 35 MPa e 310°C. com o desenvolvimento do reator tubular foi possível fazer um aquecimento prévio no reagente chegando a um rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos de 96%^{31,}

O processo de produção de biodiesel por catálise é mais rápido do que o processo de catálise ácida ¹⁵. No Brasil, o KOH é mais caro que NaOH, fazendo com que esse último seja mais usado ⁷. Esse é o procedimento mais recomendado quando se tem óleos de baixa acidez (menos de 2% de ácidos graxos livres). Se os óleos e gorduras tiverem quantidade de ácidos graxos livres acima de 2%, é recomendado um pré-tratamento ácido (esterificação rápida) com álcool e ácido sulfúrico ⁴, seguido de uma transesterificação básica normal ¹³.

Mecanismo do processo de transesterificação alcalina

A transesterificação é em geral um termo usado para descrever a importante classe de reações orgânicas nas quais um triacilglicerol reage com álcool em meio catalítico e se transforma em éster e glicerol ²⁷. Este processo é também chamado de alcoólise.

A alcoólise é uma reação em equilíbrio e a transformação ocorre com a mistura dos reagentes. Portanto, a presença de um catalisador (uma base ou um ácido forte) e álcool em excesso acelera ⁴ consideravelmente a reação de formação do éster ²⁹. O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais, os mono e diacilgliceróis são formados como intermediários de reação ⁴⁰, conforme Figura 13.

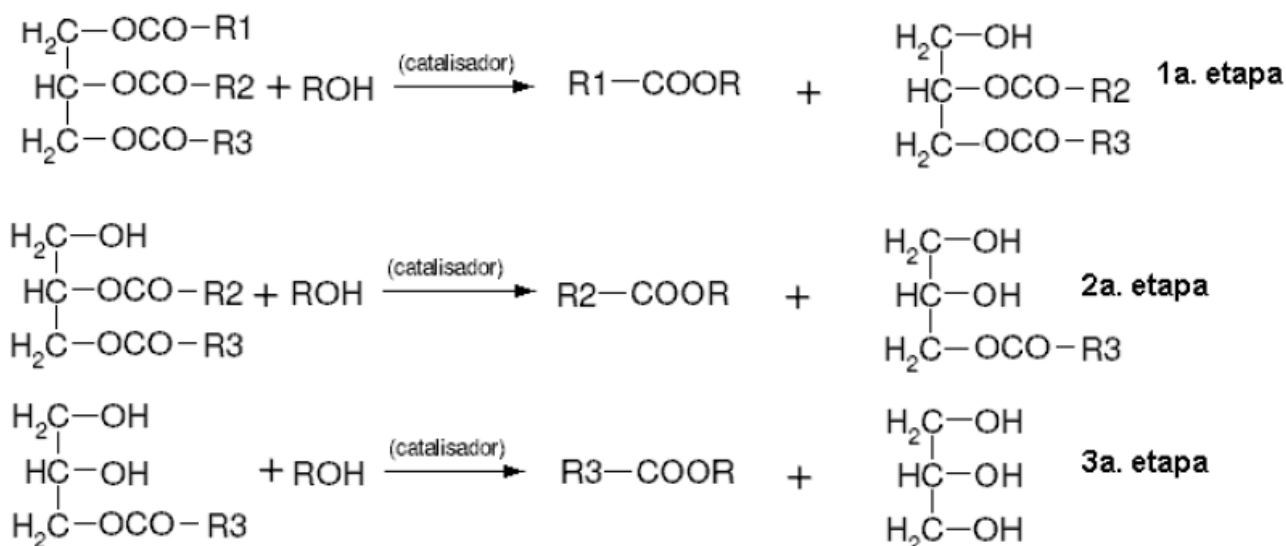


Figura 13. Reação de transesterificação em três etapas e a reação global.

A aplicabilidade da transesterificação alcalina não é restrita a escala laboratorial, várias processos industriais⁴¹ utilizam esta reação para produzir diferentes tipos de compostos. O mecanismo de transesterificação com catálise básica de óleos vegetais e gorduras animais é mostrado na Figura 14.

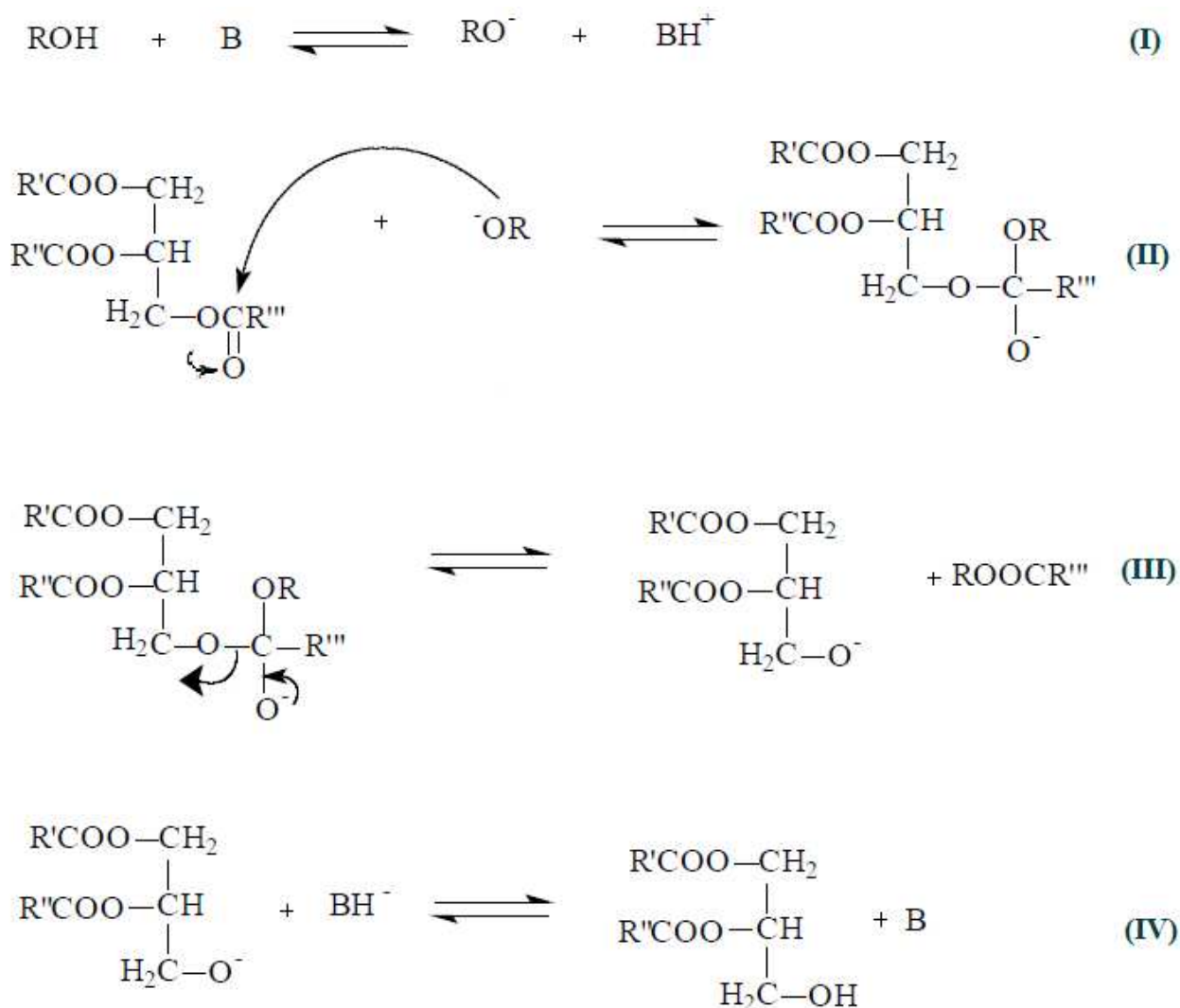


Figura 14. Mecanismo da catálise básica na transesterificação de óleos vegetais²⁷.

Na Figura 14 mostra um esquema do mecanismo da transesterificação básica, onde inicialmente o álcool reage com a base para formar o alcóxido (I). Na segunda etapa (II) temos um ataque do nucleofílico (alcóxido) no grupo carbolina do triglicerídeo (óleo) formando um intermediário tetraedro^{27,42}, que logo em seguida forma o éster e o ânion correspondente ao diglicerídeo (III). Na quarta etapa (IV) o catalisador é desprotonado, regenerando a base, reagindo posteriormente com uma segunda molécula de álcool para um novo ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos em éster e glicerina de forma análoga.

1.11.1.1 – Rota Metílica

A produção de biodiesel por meio da rota metílica é de domínio mundial, sendo largamente praticada através das indústrias localizadas na Europa e nos Estados Unidos⁴³. A matéria-prima utilizada é a colza, ou rapeseed, na Europa, e soja, nos EUA, o que permite bom padrão de qualidade do biodiesel comercializado e oriundo de apenas duas fontes vegetais. A gordura animal também é utilizada, porém sua comercialização é restrita na forma pura (B100) ^{7, 44-46}.

As vantagens da produção de biodiesel utilizando-se o metanol são muitas: a separação da fase éster (biodiesel) da glicerina acontece de forma instantânea e a recuperação do álcool é completa, podendo ser retornado ao processo, sem prejuízo. Todo subproduto é recuperado em etapas sucessivas, gerando insumos para a indústria química ou retornando ao processo como reagente.

A produção de biodiesel por catalise básica usando a rota metílica é mais atrativa sob o ponto de vista industrial, por ser mais rápida e econômica do que as demais. Os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os catalisadores ácidos ^{15, 47} e os mais usados são os hidróxidos de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). No Brasil, o KOH é mais caro do que o NaOH, entretanto tem a vantagem de menor formação de sabão⁷.

O Brasil optou pela rota etílica, mas não pode ser ignorado que no caso de eventual exportação de biodiesel, em primeiro momento, o metílico será preferido pela maior similaridade ao produto europeu e americano. Portanto, as plantas industriais a serem “tropicalizadas”, no Brasil, deverão ser tecnicamente viáveis também para a produção do biodiesel metílico.

1.11.1.2 – Rota Etílica

É reconhecida como a mais ecologicamente correta, pois ambas as matérias-primas, óleo e álcool, são renováveis. Para os países tropicais será sempre a primeira escolha, considerando a possibilidade de produção de álcool próxima à unidade de produção do biodiesel. A produção de éster etílico é um pouco mais complexa, exigindo maior número de etapas e de uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres. A Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais⁴⁸

(CETEC) propõe o uso de indutores para facilitar a decantação da glicerina sem necessidade da destilação.

É importante que as matérias-primas tenham baixos teores de ácidos graxos livres, umidade e fósforo. Quanto mais álcool adicionado ao óleo, mais rápido é a conversão em éster. No entanto, o álcool recuperado não poderá ser reutilizado no sistema, devido ao teor de umidade próximo de 2%, adquirido durante o processamento. Em sistema de cooperativas industriais, esse subproduto poderá ser hidratado e utilizado em veículos Flex Fuel, tornando-se mais um atrativo em plantas produtivas de pequena capacidade.

Existe a necessidade de se investir em projetos tecnológicos para adaptação de sistemas de produção de álcool anidro para os de pequeno porte, com a finalidade de atender à demanda dos empreendimentos, localizados fora das regiões produtoras de álcool. Obviamente a produção de álcool deverá ser estimulada da mesma forma.

No processo de catálise ácida, a esterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente os ácidos sulfônicos ou sulfúricos. O rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento ^{7, 47, 49, 50}. Além disso, é necessário usar grande excesso de álcool para garantir a reação. A catálise ácida é satisfatório para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e água. Neste caso o processo é de esterificação dos ácidos livres e não transesterificação do triacilglicerol.

A rota tecnológica alternativa à transesterificação é a de craqueamento do bio-óleo. No Brasil, o processo está sendo desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária⁵¹ (Embrapa) em parceria com a Universidade de Brasília. O protótipo comercial desse equipamento já se encontra em fase de desenvolvimento pela empresa Global Energy and Telecommunication (GET), com apoio da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

No entanto, a rota de transesterificação é a realidade em curso das usinas em funcionamento em todo o país, mesmo apresentando algumas questões técnicas a superar, em especial, para a rota etílica. Essa rota é mais vantajosa para o Brasil por questões de relativamente baixo custo de produção do etanol.

A tecnologia de craqueamento, não obstante o potencial para as pequenas escalas, ainda está em vias de ser utilizada comercialmente, após a validação científica.

O processo H-BIO foi desenvolvido para inserir o processamento de matéria-prima renovável no esquema de refino de petróleo e permitir a utilização das instalações existentes. O óleo vegetal ou animal é misturado com frações de diesel de petróleo para ser convertido em Unidades de Hidrotratamento (HDT), que são empregados nas refinarias, principalmente para a redução do teor de enxofre e melhoria da qualidade do óleo diesel, ajustando as características do combustível às especificações da ANP.

Foram realizados testes com até 30% de óleo vegetal na carga do HDT, em mistura com frações de diesel, tendo gerado um produto que tem as mesmas características do diesel de petróleo. Porém o uso dessa alta proporção de óleo vegetal, nas unidades industriais de HDT existentes, encontra restrições operacionais e limitações de alguns equipamentos que não foram dimensionados para tal no seu projeto original.

No desenvolvimento dessa tecnologia, foram testados diferentes óleos vegetais tais como soja e mamona, em diferentes condições de operação, que evidenciaram as vantagens do processo, onde se destaca o alto rendimento em diesel sem a geração de resíduos. Diante disso, a área de refino do abastecimento está realizando testes industriais usando até 10% em volume de óleo de soja na carga do HDT, que demonstram a adequação e a flexibilidade da tecnologia.

A produção de biodiesel (B100) pela tradicional rota por transesterificação e a produção de diesel com uso de óleo vegetal em unidade de HDT produzem combustíveis de naturezas químicas diferentes. O biodiesel tem especificação própria legislada pela ANP. Porém, tanto a mistura B2 quanto o diesel produzido pelo processo H-BIO deverão atender a resolução da ANP exigida para a comercialização de óleo diesel.

Até o segundo semestre de 2007, a Petrobras considera a possibilidade de implantar a tecnologia H-BIO em três refinarias, alcançando um consumo de óleo vegetal da ordem de 256.000 m³ por ano, o que equivale à cerca de 10% de óleo vegetal exportado pelo Brasil em 2005. Para 2008 está prevista a implantação do processo H-BIO em mais duas refinarias, o que deverá elevar o processamento de óleo vegetal para cerca de 425.000 m³ por ano.

A tecnologia H-BIO da Petrobras introduz uma nova rota para a produção de biocombustíveis complementar ao Programa Brasileiro de Biodiesel, em pleno desenvolvimento, para no futuro ampliar a utilização de biomassa na matriz energética do país.

1.12 - Custos de Produção

Ainda são bastante escassos estudos que tratam dos custos de produção do biodiesel⁵². Utilizaremos como base pesquisa realizada pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), da Universidade de São Paulo que utiliza os coeficientes técnicos da Dedini S.A.

Os cálculos foram feitos para plantas industriais de biodiesel de três escalas de produção: 10, 40 e 100 mil toneladas de biodiesel por ano. Independentemente da escala, o estudo considerou unidades industriais integradas, que realizam a extração de óleo e o processamento de biodiesel.

A pesquisa do CEPEA, Figura 15, considera os custos e receitas dos subprodutos das duas etapas (esmagamento e elaboração do biodiesel) na contabilidade total, positivos ou negativos, não incluindo margem de comercialização. Isto significou que o valor do biodiesel pode aumentar/diminuir para compensar/assimilar os prejuízos/lucros dos subprodutos⁵³.

	10.000 t/ano/biodiesel			40.000 t/ano/biodiesel			100.000 t/ano/biodiesel		
	Soja	Amen- doim	Girassol	Soja	Amen- doim	Girassol	Soja	Amen- doim	Girassol
Custo do biodiesel - PVU (R\$/Lt)	1,25	1,21	1,25	1,15	1,11	1,14	1,10	1,06	1,09
Custo do biodiesel - PVU (R\$/t)	1.437,70	1.395,52	1.432,13	1.319,11	1.277,38	1.313,60	1.262,80	1.221,91	1.257,39
Valor mínimo de venda do BD (R\$/t)	1.569,01	1.990,94	1.903,14	1.432,83	1.850,37	1.763,48	1.362,68	1.771,72	1.686,60
Valor mínimo de venda do BD PVU (R\$/Lt)	1,37	1,73	1,66	1,25	1,61	1,53	1,19	1,54	1,47
Custo Total - subprodutos + B100 (R\$)	4.025,71	2.885,39	2.757,67	3.867,44	2.739,01	2.612,61	3.754,58	2.649,20	2.525,36
Necessidade de matéria-prima agrícola (t)	55.402	25.063	26.991	219.298	99.206	106.838	537.057	242.954	261.643
Área necessária (ha)	20.519	7.161	14.995	81.222	28.345	59.354	198.910	69.416	145.357

PVU – valor final na usina (sem impostos). Fonte: dados da Pesquisa do Cepea.

Figura 15. Custos de venda do biodiesel a partir de custos de produção agrícola e demanda de matéria-prima para produção em três escalas industriais, na região Sudeste.

1.13 – Fatores que influenciam a reação de transesterificação alcalina

A transesterificação dos óleos ou gorduras pode ser afetada por vários fatores, os mais importantes são¹⁶: presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar de álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação²⁵ e, principalmente, a intensidade da agitação^{15, 36, 63}, que interfere na viscosidade desses óleos^{29, 31}.

O teor de ácidos graxos livres e a umidade são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais e principalmente de gorduras animais, uma vez que estas são resíduos de processamento de alimentos, ou qualquer outro tipo de matéria-prima apropriada para transesterificação básica. Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões⁵⁴. Ma e colaboradores¹⁵ estudaram a transesterificação do sebo bovino, catalisado por NaOH com presença de ácidos graxos livres (AGL) e água. Observaram que a presença de ácidos graxos livres (adicionados ou pré-existent) e água reduzem sensivelmente o rendimento do processo de transesterificação alcalina.

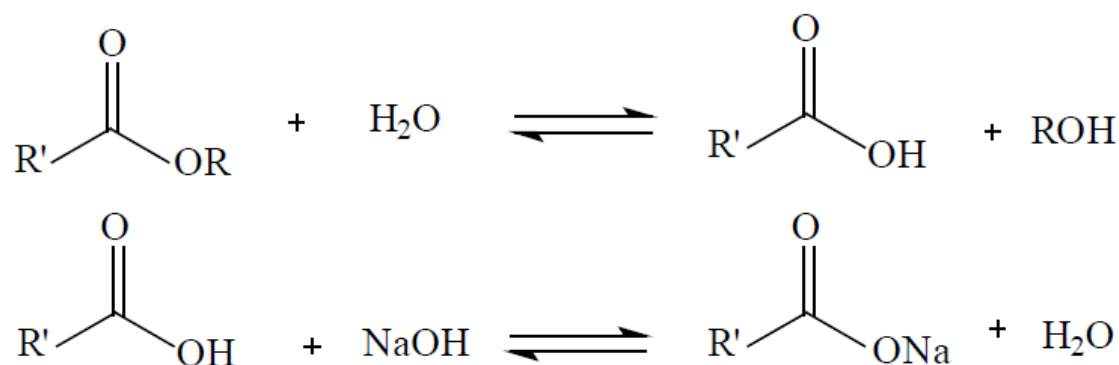
Quando sebo ou óleo vegetal for utilizado para produção de biodiesel e tiverem um alto teor de ácidos graxos livres, os mesmos podem ser purificados por saponificação, usando uma solução de NaOH para remover os ácidos graxos livres. O processo de catálise ácida também pode ser usado para esterificação prévia destes ácidos⁵⁵. A adição de catalisador em grande quantidade pode compensar uma acidez alta, por outro lado, pode formar sabões resultando em um aumento na viscosidade ou a formação de géis, que interferem na reação e na separação do glicerol. Quando as condições da reação não satisfizerem as exigências anteriores, os rendimentos de ésteres são reduzidos. Turck e colaboradores⁵⁶ investigaram as influências negativas da transesterificação via catálise básica de triacilgliceróis, com quantidades significativas de ácidos graxos livres. Os ácidos reagiram com o catalisador, elevando a quantidade de sabões. Como resultado, uma parte do catalisador foi neutralizada, e como consequência ocorreu diminuição de catalisador disponível para a transesterificação. A quantidade mínima de catalisador, relativa a 1000 g do óleo a ser processado, requerida para esse processo deve ser calculada como uma função do índice de acidez e da massa molar média do óleo/gordura³¹.

A razão molar de álcool/óleo é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de ésteres na reação de transesterificação. Uma razão estequiométrica de três moles de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Porém, a transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para direcionar a reação na formação de ésteres. Para uma máxima conversão de ésteres, a relação molar deve ser maior ou igual a 6:1²⁷. A relação molar não interfere no índice de acidez, no índice de peróxido, no teor de sabões e no índice de iodo dos ésteres metílicos produzidos. Porém uma razão molar alta de álcool:óleo interfere na separação da glicerina, pois ocorre aumento da solubilidade. Quando a glicerina permanece em solução, favorece o equilíbrio da reação para os reagentes, diminuindo então o rendimento em ésteres⁵⁷. Encinar e colaboradores³⁰ estudaram as relações molares entre 3:1 e 15:1 transesterificando o óleo de *Cynara cardunculus* com etanol, observando um aumento no rendimento de ésteres com o aumento da razão molar até um valor de 12:1. Os melhores resultados apresentados foram entre 9:1 e 12:1. Para razões abaixo de 6:1, a reação ficou incompleta. Para razão molar de 15:1, a separação da glicerina se tornou difícil e o rendimento aparente dos ésteres diminuiu, na medida em que parte do glicerol permanece na fase do biodiesel. Portanto uma razão de 9:1 mostrou ser a mais apropriada para a reação¹⁶. A produção de ésteres etílicos via catálise básica torna-se mais difícil comparada com a produção de ésteres metílicos, pela formação de emulsão

estável indesejadas durante a etanólise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídios à temperatura ambiente, sendo os meios reacionais comumente mantidos sob agitação mecânica para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém, nas metanólises, essas emulsões formam facilmente, duas camadas: uma inferior (glicerol) e outra superior, rica em ésteres; na etanólise as fases são mais estáveis dificultando a separação e purificação dos ésteres; os diacilgliceróis, que possui grupos hidroxilas e cadeias de hidrocarbonetos não polares, agentes superficiais fortemente reativos, que, em concentrações elevadas, impedem a transferência de massa esperada, de acordo com a cinética da reação homogênea. O grupo não polar, que é maior no etanol, em relação ao metanol, é o suposto fator crítico, que estabiliza as emulsões ^{27, 31}.

A transesterificação via catálise básica de um triacilglicerol, ocorre mais rapidamente do que a catalisada por um ácido⁴⁶. Por essa razão, e pelo fato de serem menos corrosivos do que os ácidos, os catalisadores alcalinos são mais usados em processos industriais. Os catalisadores mais utilizados são os alcoóxidos ^{46,58}, hidróxidos ⁵⁹ e carbonatos de sódio ou de potássio. Os alcoóxido de cátions alcalinos (como CH₃ONa, para metanólises) são os catalisadores mais reativos, visto que apresentam rendimentos elevados (>98%) em um pequeno tempo de reação (30 min), mesmo em concentrações molares baixas (0,5 mol × L⁻¹). A maior eficiência do catalisador CH₃ONa em relação ao NaOH é descrita por Freedman e colaboradores ^{16, 46} que obtiveram uma conversão semelhante de óleo com concentrações de 1% de NaOH e 0,5% de CH₃ONa. Enquanto que no trabalho desenvolvido por Ma e colaboradores ¹⁵, o NaOH apresentou melhor rendimento em éster do que o CH₃ONa na transesterificação de sebo bovino. Vicente e colaboradores ⁴² relataram bons rendimentos obtidos com catalisador metóxido, mas a taxa de conversão mais alta foi obtida com NaOH e a mais baixa com CH₃OK a 65°C, em uma razão de metanol/óleo de 6:1 e uma concentração de catalisador de 1%. Devido à diferença de pesos moleculares das substâncias, a quantidade de metóxido necessária por mol de triacilglicerol pode diferir para uma mesma concentração molar e não na concentração em peso. Hidróxidos de cátions alcalinos (KOH e NaOH) são mais acessíveis, em preço do que os respectivos alcoóxidos mas são menos reativos. Ainda assim, são uma boa alternativa dando uma mesma conversão, desde que suas concentrações sejam aumentadas em 1 a 2% em relação aos alcoóxidos. Entretanto, se a mistura usada álcool/óleo tiver alguma umidade, ou mesmo um pouco de água, que é produzida pela reação do hidróxido com álcool, leva conseqüentemente a formação de sabão, Figura 16, que é indesejável reduzindo o rendimento de ésteres e dificultando a recuperação do glicerol devido a emulsões formadas ⁴⁶. Os catalisadores básicos podem

ser utilizados tanto com álcool metílico como etílico. Kucek e colaboradores⁶⁰ estudaram a etanólise do óleo de soja refinado, através de um planejamento experimental de 2³, levando em consideração os seguintes fatores: razão molar de etanol/óleo (RM) de 6:1 e 12:1, concentrações de NaOH de 0,3 e 1% em relação a massa de óleo, e temperaturas de reação de 30 e 70°C³¹.



R'= Cadeia carbonica de de ácidos graxos.

R= grupo alquilico do álcool

Figura 16. Reação de saponificação dos ácidos graxos dos ésteres alquílicos.

A razão molar (RM) etanol:óleo e a concentração de base (NaOH) tiveram influência praticamente equivalente no rendimento da reação, enquanto que a influência do aumento da temperatura de reação foi muito limitada. Mais altas concentrações de catalisadores conduziram a maiores perdas no rendimento, devido à formação de sabões. Os ésteres etílicos tiveram rendimento de 97,2%, quando foram obtidos a 70°C e uma RM 12:3 e 0,3% em peso de NaOH e KOH, sob as mesmas condições baixaram o rendimento de éster. De forma idêntica, obtiveram um rendimento máximo de 96%, com uma relação molar de 12:1 e sem influência da temperatura de reação. Somente foi alcançado um rendimento em éster além de 98%, quando depois de completada a etapa de etanólise, foi retirado o álcool, por evaporação, e a camada de glicerina e incluída uma segunda etapa semelhante à primeira no processo^{31, 60}.

A taxa de conversão aumenta com o aumento do tempo de reação. Freedman et al⁴⁶ transesterificaram os óleos de amendoim, semente de algodão, soja e girassol usando como condição de estudo a razão molar metanol:óleo, 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e 60°C. Foi observado um rendimento aproximado de 80%, após 1 minuto, para os óleos de soja e de girassol. Após 1 hora, obtiveram quase o mesmo

rendimento para os quatro óleos (93-98%). Ma e colaboradores ¹⁵ estudaram o efeito do tempo de reação na transesterificação de sebo bovino com metanol. A reação se apresentava muito lenta durante o primeiro minuto devido à agitação e dispersão de metanol no sebo bovino. De 1 a 5 min, a reação se processou muito rapidamente. A máxima produção de ésteres metílicos de sebo bovino foi alcançada em um tempo de aproximadamente 15 min. Para a transesterificação do óleo refinado com metanol (6:1) e 1% de NaOH, a reação foi estudada em três temperaturas¹⁵. Após 6 min, o rendimento de éster foi de 94, 87 e 64% para temperaturas de 60, 45 e 32°C, respectivamente. Após 1h, o rendimento para 60 e 45°C foi o mesmo; para 32°C foi ligeiramente³¹.

A agitação do meio reacional é um dos fatores mais importantes no processo de transesterificação. A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídios da fase do óleo para a interface com o metanol, pois a mistura da reação é heterogênea, consistindo em duas fases, nesse caso quanto maior a agitação maior a transesterificação de massa ⁶¹. Ma e colaboradores ¹⁵ acrescentaram NaOH-MeOH ao sebo bovino derretido em um reator, após um tempo de reação sem agitação, observaram que nada ocorreu, sugerindo a necessidade de agitação para a reação ter início³¹.

1.14 - Matérias-primas tipos e composição química usadas na produção de biodiesel

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

Dentre as oleaginosas já investigadas para a produção de biodiesel, figuram a soja, o girassol, a mamona, o milho, a colza, o babaçu, o buriti, o dendê e o amendoim⁷¹⁻⁷⁹. Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também são utilizados como matérias-primas alternativas¹⁵. No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e, também à composição química do produto final para fins combustíveis^{47, 69}.

No entanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agronômicos, tais como, (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) a atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) a sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo às diferentes condições edafoclimáticas⁶⁶⁻⁶⁹. Avaliações como essas têm sido consideradas absolutamente fundamentais para a compilação da análise do ciclo de vida do biodiesel, fato hoje da maior importância para um país que pretende explorar os seus recursos naturais (biomassa), de forma comprovadamente sustentável, para aplicações no setor energético^{9, 74}.

Da mesma forma, como foram definidos alguns aspectos agronômicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos industriais também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: (a) à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolípidos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, antioxidantes, proteína solúvel e fibras de alto valor comercial⁹.

Óleos de várias oleaginosas, que ainda se encontram em fase de avaliação e desenvolvimento de suas cadeias produtivas, podem ser empregados para a produção do biodiesel. Algumas dessas oleaginosas já tiveram as suas respectivas competitividades técnica e sócio-ambiental demonstradas para a produção de biodiesel, restando apenas a implementação de projetos de ampliação de escala e a condução de estudos agronômicos mais aprofundados que venham a garantir a disponibilidade da matéria-prima nos momentos de maior demanda⁶²

A distinção entre gorduras e óleos está baseada nas suas propriedades físicas. Na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. Dois principais fatores determinam se um lipídio é uma gordura ou um óleo, o seu grau de insaturação e seu ponto de fusão. Assim, um lipídio contendo alto grau de ácidos graxos saturados será sólido em temperatura ambiente, com moderado grau de insaturação pode torna-se sólido no refrigerador, enquanto que uma alta insaturação possibilita-lhe permanecer líquido no congelador³¹.

O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes. O desempenho dos ésteres de ácidos graxos, como biocombustíveis, sofre forte influência do ponto de fusão, especialmente em regiões onde se registram baixas temperaturas. Outro aspecto a ser considerado na caracterização de óleos e gorduras, é o índice de saponificação, através do qual é possível estimar o peso molecular da gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações³¹. A Tabela 1 apresenta a composição típica de alguns óleos e gorduras, em termos de ácidos graxos.

Tabela 1. Estrutura química dos ácidos graxos mais comuns^{28, 76}.

Ácido graxo	Nomenclatura Química
Láurico	Dodecanóico (C12:0)
Mirístico	Tetradecanóico (C14:0)
Palmítico	Hexadecanóico (C16:0)
Esteárico	Octadecanóico (C18:0)
Oléico	Cis-9 octadecenóico (C18:1)
Linoléico	cis-9, cis-12 octadecadienóico (C18:2)
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico (C18:3)
Araquídico	Eicosanóico (C20:0)
Behênico	Docosanóico (C22:0)
Erúcico	Cis-13-Docosenóico (C22:1)
Lignocérico	Tetracosanóico (C24:0)

A produção de biodiesel de origem animal, resíduos industrial de baixo valor agregado, é um processo complexo, devido às características e a disponibilidade da matéria-prima (em especial o índice de acidez). Como este resíduo pode ser formado por misturas de diferentes gorduras e com diferentes tempos de armazenamento, a consequência pode ser um elevado teor de ácidos graxos livres. Ainda precisa ser considerado o fato de que o sebo é formado basicamente por ácidos graxos de cadeias saturadas o que leva à solidificação do material, em baixas temperaturas. Quando o teor de acidez se torna elevado, o processo de formação do biodiesel muitas vezes precisa ser realizado em duas fases: (i) esterificação inicial dos ácidos graxos livres, usando de

catalisadores ácidos, e (ii) transesterificação adicional dos triacilgliceróis usando um catalisador alcalino³.

1.15 – Qualidade do biodiesel

Em função da importância do biodiesel e da regulamentação para sua utilização no país, a preocupação da ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis) é assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, através do estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel, e garantir os direitos dos consumidores preservando o meio ambiente. A Lei federal 11.097/2005 estabelece no país a introdução de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel, como também o monitoramento dessa inserção. A partir de janeiro de 2005 ficou autorizado o uso de 2% de biodiesel na mistura e sua obrigatoriedade a partir de janeiro de 2008. Também nesta data autoriza-se a adição de 5%, com a obrigatoriedade desse percentual a partir de janeiro de 2013. A especificação brasileira do biodiesel é similar à européia e à americana, com alguma flexibilização, para atender as características de matérias-primas nacionais. Essa especificação, editada em portaria pela ANP, é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive os já observados na Europa. A ANP vem nos últimos anos elaborando normas com relação ao biodiesel, entre elas destacam-se as resoluções 15, 41 e 42. A resolução nº 15 da ANP⁶³ de julho de 2006, estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. Nessa resolução, as especificações para diesel e mistura B2 foram revisadas e foram definidos apenas 8 parâmetros de controle de qualidade: estabilidade à oxidação, composição em ésteres, volatilidade, viscosidade, combustão, corrosão ao cobre, contaminantes e lubricidade. A Resolução⁶⁴ nº 41 institui a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP para o exercício da atividade de produção de biodiesel, estabelecendo normas para o produtor de biodiesel (empresa, cooperativa ou consórcio de empresas autorizado pela ANP a exercer a atividade de produção de biodiesel). A Resolução nº 42 da ANP⁶⁵ estabelece a especificação de biodiesel (B100) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução. Este B100 poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporções definidas em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional³¹. Qualquer óleo

vegetal pode ser utilizado como combustível para motores de ciclo diesel, entretanto alguns óleos têm melhor desempenho em função de suas propriedades termodinâmicas ⁶.

As principais características usadas para especificar o biodiesel estão resumidas a seguir:

Observação visual do biodiesel formado, devendo o mesmo apresentar-se límpido e isento de material precipitado.

A massa específica (densidade) é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos, é dependente da matéria-prima. O excesso de álcool diminui a massa específica³¹.

A viscosidade (medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível, depende da eficiência do processo de esterificação (redução da viscosidade da matéria-prima). A viscosidade atinge níveis elevados com processos de polimerização e/ou degradação térmica ou oxidativa.

O ponto de fulgor (temperatura em que um óleo queima durante um de 5 segundos) corresponde à menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Mede o poder de auto-ignição do combustível e é determinante para estocagem, manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Normalmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor superior ao diesel. O baixo ponto de fulgor é comumente vinculado ao elevado resíduo de álcool³¹.

Água e sedimentos no biodiesel são, comumente mais elevados que no diesel. O biodiesel é higroscópico e a água pode gerar uma reação indesejada, produzindo ácidos graxos livres, desenvolvimento de microorganismos, corrosão e problemas de funcionamento do motor ³.

A contaminação total é oriunda principalmente da matéria-prima, de sabões formados durante o processo e também dos insaponificáveis como cera, hidrocarbonetos, carotenóides, vitaminas e colesterol (origem animal e óleos usados). Os insaponificáveis apresentam ponto de ebulição mais elevado criam resíduos em motores e os sabões com seus cátions produzem cinzas sulfáticas resultando em abrasão.

O teor de ésteres é a principal propriedade, pois indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção usado. Depende da quantidade de insaponificáveis na matéria-prima e de variáveis do processo (tempo, temperatura, velocidade de agitação, razão molar, concentração de catalisador, tipo de catalisador, água, ácidos graxos livres, álcool). O baixo teor de ésteres indica um baixo rendimento da reação de transesterificação, ou seja, grande parte dos triacilgliceróis não reagiu, o que pode acarretar dificuldades na combustão e carbonização dos cilindros do motor³¹.

O Resíduo de carbono indica a tendência de um combustível formar depósito de carbono em motores. Esses resíduos depositam-se nos injetores e em outras partes do motor, reduzindo sua vida útil. Correspondem à quantidade de triacilgliceróis, sabões, sobras de catalisador e insaponificáveis, presentes no biodiesel final.

Cinzas sulfatadas provocam saturação de filtros e desgaste em diversas partes do motor e podem estar presentes sob a forma de sólidos abrasivos, sabões metálicos solúveis e resíduos de catalisador.

O teor de enxofre gera emissões tóxicas, afeta o desempenho do sistema de controle de emissões do veículo e é oriundo da matéria-prima.

Cátions metálicos do grupo I (Na + K) e grupo II (Ca + Mg): esses metais na forma de íons provocam formação de depósitos de sabões insolúveis, bem como catalisam reações de polimerização. São provenientes dos catalisadores empregados no processo de produção de biodiesel, na forma de KOH, NaOH e/ou CH_3ONa ou CH_3OK . Cálcio e magnésio podem também estar presentes como impurezas no NaOH ou KOH usados³¹.

O fósforo pode danificar os conversores catalíticos empregados em sistemas de controle de emissão do motor. Provém principalmente da matéria-prima e, eventualmente, de resíduos do ácido fosfórico, utilizado na neutralização.

Corrosividade ao cobre devido os compostos com enxofre, bem como ácidos graxos livres podem trazer problemas de corrosão nos tanques de armazenagem e em algumas peças do motor. Como os ácidos estão contemplados neste parâmetro, guarda uma relação com índice de acidez.

O número/índice de cetano mede a qualidade de ignição do combustível, baixo índice de cetano indica ignição mais pobre, podendo formar depósito e desgaste nos pistões além de apresentar maior consumo de combustível. Depende da matéria-prima,

bem como do teor de oxigenados presentes no biodiesel. O número de cetanos é medido com o auxílio de um motor especial e o índice de cetanos é calculado. O índice de cetanos é uma ferramenta útil para estimar o número de cetanos de acordo com padrão ASTM. Os valores de índice de cetanos (IC) calculados são usualmente semelhantes ao número de cetanos (± 2 unidades), especialmente na faixa de 30-60 cetanos como mencionado na ASTM D 976, a qual calcula o IC em função do ponto de ebulição médio e da densidade. Na América do Norte, os níveis de cetanos são considerados baixos, pois a especificação mínima para eles é de 40, enquanto na maior parte do mundo o mínimo é de 45. Um valor médio típico nos EUA para o diesel está em torno de 45. Na prática, o índice de cetano depende da curva de destilação do combustível. A curva de destilação exerce uma influência direta na evolução da combustão. Uma das características do diesel convencional é apresentar uma faixa de ponto de ebulição relativamente larga devido às diferenças de volatilidade de seus constituintes. O biodiesel, que é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos, tende a apresentar propriedades físicas semelhantes aquelas dos ésteres alquílicos puros. Conseqüentemente é esperado que a mistura destes compostos apresente volatilidade e pontos de ebulição semelhantes com uma faixa de destilação estreita³¹.

Ponto de entupimento é a temperatura na qual a formação de ceras e cristais pode interromper o fluxo do combustível provocando entupimento de filtro. Influência no transporte e armazenagem do combustível. É uma propriedade importante, pois indica a possibilidade de solidificação do biodiesel. O valor aceito depende da região e da sua temperatura média. Pode ser necessário o uso de aditivos, especialmente nos estados mais frios (região sul do Brasil, por exemplo).

O índice de acidez pode aumentar ou acelerar a corrosão do motor, também mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos e está relacionado à qualidade do processo. Em sistemas de injeção que trabalham com temperaturas mais elevadas, pode ocorrer degradação mais rápida do biodiesel, aumentando o nível de acidez e acarretando problemas nos filtros.

O conteúdo de glicerina ligada e livre como também mono, di e triacilgliceróis, reflete a qualidade do biodiesel. Um alto conteúdo dos mesmos pode causar problemas que vão desde a formação de cristais, crostas no interior do tanque de armazenamento do combustível, contribuindo para a formação ou depósitos de resíduos nos pistões, injetores, válvulas, anéis (de segmentos) filtros, e entupimentos nos bicos injetores diminuindo a vida útil do motor. Esses produtos indesejáveis são intermediários do

processo que não terminaram de reagir. A glicerina livre (subproduto) depende da eficiência do processo de separação dos ésteres/glicerina.

A presença do álcool residual no biodiesel pode ocasionar corrosão em peças de alumínio e zinco, também influencia o ponto de fulgor, reduzir o número de cetano e diminuir a lubricidade do motor³¹.

O índice de iodo está relacionado à viscosidade e ao número de cetano, e indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel.

Pela estabilidade a oxidação é que se determina a degradação do biodiesel, e das misturas. Está relacionada ao tempo necessário para degradar o biodiesel. Determina a estabilidade na armazenagem e distribuição e pode implicar em degradação do biodiesel e da mistura, podendo ser evitado com aditivação natural ou sintética. Além das propriedades citadas, outros parâmetros também podem ser importantes e dizem respeito diretamente à matéria-prima usada na produção do biodiesel: o teor de sabões, a faixa de ebulição dos ésteres, o índice de peróxido (expressa o grau de oxidação do óleo), a filtrabilidade (expressa a dificuldade com que o óleo é filtrado antes da injeção no motor) e o teor de gomas, que expressa a quantidade de gomas formadas pela polimerização dos componentes insaturados do óleo durante a combustão³¹. A importância no controle de qualidade acarreta efeitos nos motores (veículos estacionários), conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor³¹

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da “limpeza”	Reação com éster; Crescimento microbiano; Formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio; Indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos.

Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material protéico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolípidios metais de óleos usados.	Danos ao motor; Entupimento de injetores;
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação.	Depósitos de carbonos no motor.
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, transesterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor.
Mono, di, triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor; Formação de sabão.
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão; Resíduos

1.16 - Coeficiente de dilatação térmica e o biodiesel

Entende-se por propriedades térmicas, aquelas relacionadas com a resposta ou reação dos materiais à aplicação de calor, são consideradas como propriedades térmicas: a capacidade calorífica, a expansão térmica e a condutividade térmica^{66, 67}.

Cada material reage diferentemente a uma variação de temperatura. Alguns materiais apresentam uma grande variação nas suas dimensões com o aumento da temperatura, enquanto outros praticamente não mudam suas dimensões^{66, 68}.

Os líquidos apresentam somente volume definido; enquanto os sólidos tem forma própria e volume definido. Dessa forma, o estudo da dilatação térmica em líquidos é feito somente em relação à dilatação volumétrica, sendo por isso, importante o conhecimento do coeficiente de expansão térmica⁶⁹.

Existe uma boa correlação entre o coeficiente de expansão térmica e a energia de ligação química entre os átomos. Os materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam o coeficiente de expansão térmica baixo. Isso porque a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia (ou força) de ligação com a distância entre

os átomos. Durante o aquecimento, os átomos do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as de atração, a distância média entre os átomos também aumenta⁷⁰.

Portanto, o coeficiente de dilatação térmica (β) também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica. Indica a variação de volume (V) provocada pela variação da temperatura (T), enquanto a pressão (P) permanece constante, sendo definido como^{91, 92}:

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \right) \times \frac{\partial V}{\partial T} \quad \text{Equação 1}$$

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a densidade, porém, o valor diminui com o aumento das duplas ligações. O biodiesel apresenta maior densidade do que o diesel mineral.

Com a inclusão do biodiesel na matriz energética do Brasil faz-se necessário conhecer um algoritmo matemático para a correção da densidade. No Brasil, a medida de volume dos combustíveis para gerar o faturamento em transações comerciais é feita a 20,0 °C (temperatura de referência), como as operações de carga e descarga ocorrem à temperatura ambiente, faz-se necessária a conversão do volume ambiente para o volume na temperatura de referência. O algoritmo matemático é de extrema importância no cálculo do faturamento do biodiesel nas indústrias e/ou bases de carregamento .

A norma europeia EN 14214 traz a equação para essa conversão, entretanto o biodiesel dessa região é em sua maioria obtidos com matérias-primas diferentes das utilizadas no Brasil e grande parte por rota metálica.

1.17 – Produção e otimização de biodiesel

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair maior número de informações e resultados analíticos estatisticamente parametrizados. Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser caracterizada em algumas áreas de aplicação como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de

experimentos, conhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada e métodos de inteligência artificial⁷¹.

Planejamentos experimentais são usados para obter um método com características desejáveis de maneira eficiente. Isso significa entender o efeito dos fatores (experimentos para triagem) e modelar a relação entre as matrizes **X** e **Y** (metodologia de superfície de resposta)⁷².

Um experimento para triagem é realizado com o interesse de determinar-se as variáveis experimentais e as interações entre variáveis que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse.

Após selecionar as variáveis que são possíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo...). As variáveis que não forem selecionadas devem ter seus valores fixados durante todo o experimento.

Em uma etapa seguinte, deve-se escolher qual planejamento usar para estimar a influência ou efeito das diferentes variáveis no resultado realizando um número reduzido de experimentos. No estudo de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais) e de segunda ordem, obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários, são de extrema importância para a compreensão do comportamento do sistema⁷².

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores (variáveis) significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfície de resposta pode ser feita para otimização do experimento. Nesse sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores.

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar, ou seja, modelar e deslocar o sistema até sua otimização.

Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes exigindo poucos experimentos e

fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste⁷²

O presente trabalho avaliou o rendimento da reação no processo de transesterificação, em escala de bancada, sob condições controladas de algumas variáveis críticas de processo: (i) tempo; (ii) velocidade de rotação; (iii) razão molar etanol:triglicerídeo; (iv) tipo de catalisador; (v) concentração do catalisador, em relação à massa do óleo e (vi) temperatura, para obtenção de biodiesel etílico, a partir dos óleos de milho e soja, cujas composições média em ácidos graxos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos, para os óleos de milho e soja^{40, 73}.

Ácido Graxo	Estrutura	Valor de Referência (massa%)	
		Soja	Milho
	C<14	< 0,1	< 0,3
Ácido lignocérico	C24:0	-	< 0,5
Ácido mirístico	C14:0	< 0,5	< 0,1
Ácido palmítico	C16:0	7,0 – 14,0	9,0 - 14,0
Ácido palmitoleico	C16:1	< 0,5	< 0,5
Ácido esteárico	C18:0	1,4 – 5,5	0,5 - 4,0
Ácido oléico (ômega 9)	C18:1	19,0 – 30,0	24,0 - 42,0
Ácido linoléico (ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0	34,0 - 62,0
Ácido linolênico (ômega 3)	C18:3	4,0 – 11,0	< 2,0
Ácido araquídico	C20:0	< 1,0	< 1,0
Ácido eicosenóico	C20:1	< 1,0	< 0,5
Ácido behênico	C22:0	< 0,5	< 0,5

Compreende também como objetivo deste trabalho determinar o coeficiente de expansão térmica a partir de dados experimentais de densidade em função da temperatura e determinar o algoritmo matemático para correção da densidade do biodiesel metílico e etílico de milho e de soja.

2 - OBJETIVOS

- 1) Caracterização físico-química do óleo de milho e soja adquiridos no mercado local.
- 2) Obtenção de biodiesel a partir das oleaginosas milho e soja pelas rotas metílicas e etílicas.
- 3) Caracterização físico-química dos biodiéseis metílicos e etílicos de milho e soja.
- 4) Determinação os coeficientes de expansão térmica dos biodiéseis metílicos e etílicos de milho e soja.
- 5) Determinação do melhor modelo (algoritmo matemático) para correção de densidade para os biodiéseis de milho e soja metílicos e etílicos.
- 6) Estudo das variáveis de processo para a reação de transesterificação etílica utilizada catálise básica homogênea a partir do óleo de milho e soja.
- 7) Otimização para o rendimento da reação de transesterificação alcalina via rota etílica com óleo de milho aplicando o método de superfície de resposta.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes e Materiais

Foram utilizados óleos refinados de milho e de soja de uso doméstico adquiridos no mercado local (Uberlândia-MG), álcool etílico absoluto P.A. (Dinâmica, 99,8%), metanol P.A (Dinâmica, >99%) e hidróxido de potássio P.A. (Vetec, 85%) para a reação de transesterificação alcalina. A caracterização dos óleos e dos biodíeseis foram realizadas usando um titulador potenciométrico automático (Metrohm) modelo 808; refratômetro (Fisaton) modelo ABBE; titulador coulométrico de Karl Fischer (Metrohm) modelo 831 KF; densímetro (Kyoto) modelo DA-500; viscosímetro (ISL) modelo VH2; fulgorímetro (Tanaka) APM-7 e um Rancimat modelo 743.

3.2- Reação de Transesterificação

Os biodíeseis foram obtidos a partir do óleo de milho e de soja, conforme procedimentos descritos na literatura^{18, 54, 56, 67}, pelas as seguintes rotas:

3.2.1 – Rota Metílica

Para se obter o biodiesel de milho na rota metílica foram utilizados 20 g de álcool metílico, 1 g de KOH e 100 g de óleo, razão molar (1:6). O mesmo procedimento foi realizado para com o óleo de soja para obter o biodiesel de soja metílico.

Os biodíeseis de milho e de soja na rota metílica foram obtidos da seguinte forma: misturou-se 20g de álcool metílico com 1g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 100g de óleo, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente, para ocorrer a reação de transesterificação.

Ao término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observou-se nitidamente duas fases: uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina

Depois de 24 horas de decantação, a fase rica em glicerina foi recolhida, ficando apenas a fase rica em biodiesel, que foi submetida a um processo de lavagem com HCl $0,1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$. Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada.

O biodiesel foi obtido separando a água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de aquecimento na estufa à 100°C , durante 80 minutos. A partir desse produto, foram feitas as caracterizações físico-químicas dos biodíeseis.

3.2.2 – Rota Etílica

Para se obter o biodiesel de milho na rota etílica foram utilizados 30g de álcool etílico, 1g de KOH e 100g de óleo, razão molar (1:6). O mesmo procedimento foi realizado para com o óleo de soja para obter o biodiesel de soja etílico.

Os biodíeseis de milho e soja na rota etílica foram obtidos da seguinte forma: misturam-se 30g de álcool metílico com 1g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o etóxido de potássio. Com o etóxido de potássio formado, acrescentou-se 100g de óleo, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 80 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente para ocorrer a reação de transesterificação.

Ao término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina

O biodiesel foi purificado, pelo processo de lavagem e secagem, como já descrito no processo da rota metílica. Na Figura 17 apresenta-se um fluxograma de produção de biodiesel via transesterificação. A partir disso, foram feitas as caracterizações físico-químicas dos biodíeseis.

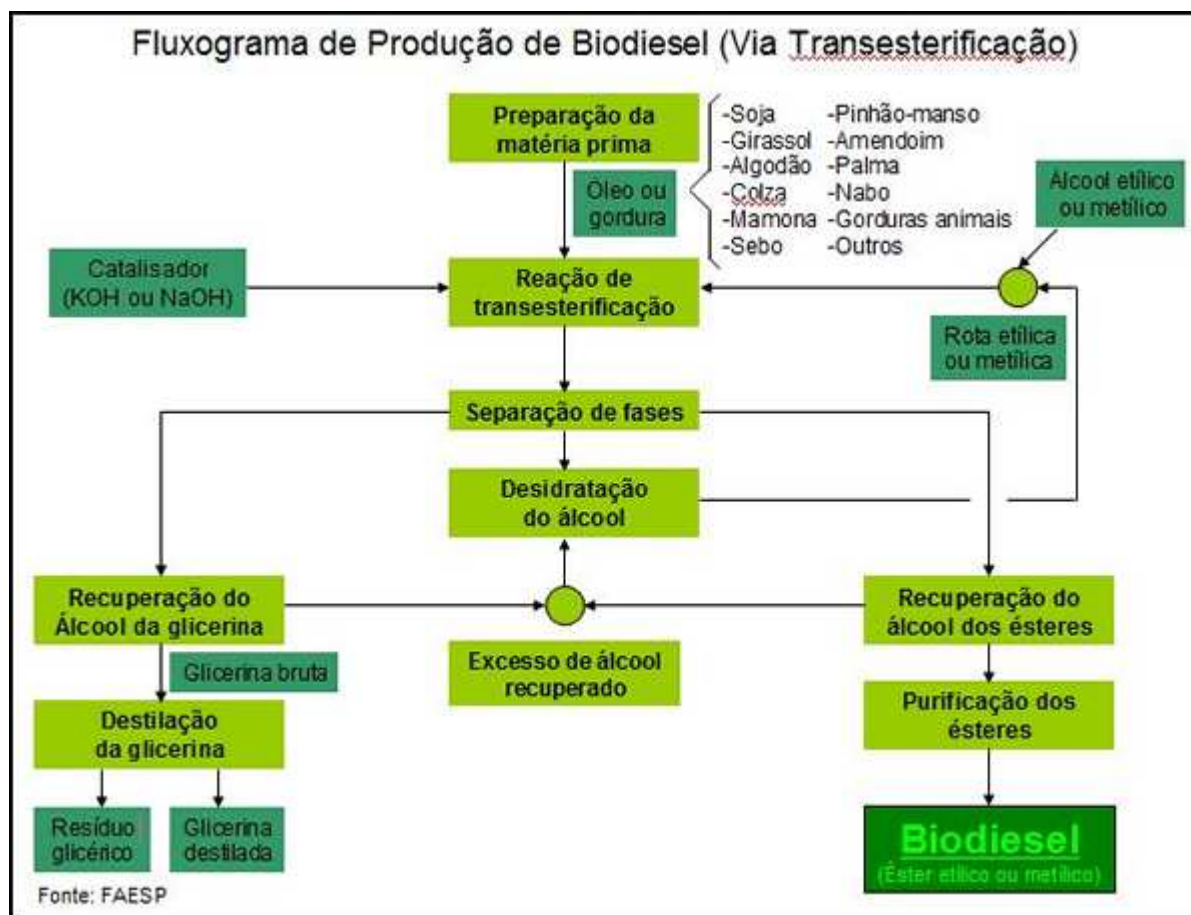


Figura 17. Fluxograma de produção de biodiesel via transesterificação.

3.3 Metodologia de Análise Físico-Química para os Óleos de Milho e Soja e os seus Respectivos Biodíeseis Metílicos e Etílicos

Os óleos foram analisados de acordo com normas da AOCS (American Oil Chemists Society⁷⁴). As análises dos biodíeseis de milho e soja foram realizadas de acordo com normas da American Society of Testing and Materials⁷⁵ (ASTM).

3.3.1 – Índice de Peróxidos

O índice de peróxido dos óleos de milho e de soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinado com base no método AOCS.

Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida e contida em erlenmeyer de 500 mL de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa e na ausência de luz.

Preparou-se uma mistura com proporção 3:2 em volume, respectivamente de ácido acético e clorofórmio. Mediu-se aproximadamente 5g de amostra de óleo em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio (3:2 em volume) agitando-se até a dissolução da amostra. Um volume de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio foi adicionado ao erlenmeyer permanecendo o sistema em descanso por 1 minuto com agitação ocasional, após o qual foi acrescido com 30 mL de água destilada e titulado com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N até atingir uma coloração alaranjada. Um volume de 0,5 mL de solução aquosa de amido a 1% m/v de amido foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente.

Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 2.

$$IP = [(V_b - V_a) \times N \times f \times 1000] / m_a \quad \text{Equação 2}$$

IP: índice de peróxidos em meq/1000g de amostra

V_b: volume em mL da solução titulante gasta para a amostra

V_a: volume em mL da solução titulante gasta para o branco

N: normalidade da solução titulante

f: fator de correção da solução de tiossulfato de sódio

m_a: massa de amostra em gramas

3.3.2 – Índice de Saponificação

O índice de saponificação dos óleos de milho e soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinado com base no método da ASTM D-5558.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de potássio a 4% m/v. em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda,

durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rósea. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação 3:

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{P} \quad \text{Equação 3}$$

IS: índice de saponificação

V: é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações

f: é o fator de correção do ácido clorídrico

P: é a massa em miligramas da amostra

3.3.3 - Índice de Acidez

O índice de acidez dos óleos de milho e soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinado com base no método da ASTM D-664.

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade dissolveu-se 2g de amostra com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de solução 1% m/v de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 N até coloração rósea persistente. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 4.

$$I.A = [N \times V \times E \times f] / m \quad \text{Equação 4}$$

I.A: índice de acidez em mg KOH / g óleo

N: normalidade da solução titulante

V: volume gasto da solução titulante

E: equivalente-grama da base

f: fator de correção da solução titulante

m: massa da amostra em gramas

3.3.4 - Teor de Água

O teor de água dos óleos de milho e soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinado com base no método da ASTM D-6304.

Uma alíquota de amostra foi injetada dentro do vaso de titulação de um aparelho Karl Fischer Coulométrico, Figura 18, na qual o Iodo para a reação Karl Fischer é gerado coulometricamente no anodo. Quando toda água foi titulada, excesso de iodo é detectado por um detector de ponto final eletrométrico e a titulação finalizada, de acordo com a configuração do aparelho. Baseado na estequiometria da reação, 1 mol de iodo reagem com 1 mol de água. Então, a água é quantificada de acordo com a Lei de Faraday, da eletrólise. A lei diz que o avanço de uma reação em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa por ele. Para a alteração química de cada mol é dada pela Equação 5:

$$m = (Q/F) \times (M/z) \rightarrow Q = i \times t \quad \text{Equação 5}$$

m: massa da substância alterada no eletrodo

Q: carga elétrica total passada através da substância

F: 96485 C mol^{-1} = Constante de [Faraday](#)

M: massa molar da substância

z: número da valência iônica da substância

i: corrente elétrica

t: tempo

Registrou-se o resultado em mg kg^{-1} .



Figura 18. Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodíeseis.

3.3.5 - Densidade

A densidade dos óleos de milho e soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinada com base no método da ASTM D-4052.

Ajustou-se os parâmetros de trabalho do analisador, Figura 19, (temperatura do teste, unidade de medida, etc.) de acordo com as instruções do fabricante. Inseriu-se um volume de amostra na célula do analisador suficiente para preenchê-la completamente, usando um amostrador automático. Assegurou-se através de inspeção visual, de que a amostra no interior da célula esteja livre de bolhas de ar. Aguardou-se a estabilização da leitura. Registrou-se a leitura de acordo com as instruções do fabricante.



Figura 19. Analisador de densidade automático utilizado para determinação de densidade nos óleos e biodíeseis.

3.3.6 -Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade dos óleos de milho e soja e dos biodíeseis metílicos e etílicos destes óleos foi determinada com base no método da ASTM D-445.

Viscosidade cinemática: É a medida da resistência ao escoamento sob ação da gravidade de certa massa de fluido em relação ao seu volume, ou seja, é a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido. A amostra foi homogeneizada no frasco original e, após, foi filtrada através de uma peneira de 75 μ m (200mesh). Em seguida, amostra foi analisada de acordo com o guia rápido do fabricante do equipamento, Figura 20.



Figura 20. Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade nos óleos e biodíeseis.

3.3.7 – Índice de Cetano

O índice de cetano dos biodíeseis de milho e soja metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D-976

Calculou-se o índice de cetano utilizando-se os dados da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto. A equação utilizada foi desenvolvida pela ASTM, consta no método D976, e é representada abaixo:

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

D = densidade a 15 °C, (g/cm³)

B = temperatura da destilação de 50% do produto, (°C)

3.3.8 – Índice de Refração

O índice de refração dos óleos de milho e soja metílicos e etílicos foi determinado com base no método da AOCS.

Ajustou-se previamente o refratômetro de Abbe com água, circulando uma corrente de água a 40°C pelo aparelho. Deixou-se estabilizar a temperatura de 40°C. Colocou-se no prisma algumas gotas da amostra. Deixou-se por 1 a 2 minutos até que a amostra atingir a temperatura de 40°C. Ajustou-se o instrumento e a luz para obter a leitura mais distinta possível e, então, determinou-se o índice de refração.

3.3.9 - Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor dos biodíeseis de milho e soja metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D-93.

Homogeneizou-se a amostra no recipiente original; condicionou-se a temperatura da amostra para, no mínimo, 18 °C abaixo do ponto de fulgor esperado. Transferiu-se uma alíquota para a cuba do aparelho, preenchendo até a marca de enchimento; colocou-se a tampa na cuba e ajustou-se no aparelho; acendeu-se a chama de teste e ajustou-se para 4 mm de diâmetro; anotou-se a temperatura do ponto de fulgor, quando aconteceu um lampejo no interior da cuba ao aplicar-se a chama. Corrigiu-se o ponto de fulgor observado, conforme a Equação 6, pois a pressão barométrica difere de 101,3 kPa (760 mm Hg),

$$\text{Ponto de Fulgor corrigido} = C + 0,25 (101,3 - K) \quad \text{Equação 7}$$

C: Ponto de fulgor observado, em °C.

K: Pressão barométrica, em kPa.

Reportou-se o resultado de ponto de fulgor após a correção barométrica, com aproximação de 0,5 °C.



Figura 21. Analisador de ponto de fulgor automático utilizado para determinação de ponto de fulgor nos biodíeseis metílicos e etílicos.

3.3.10 - Estabilidade à Oxidação

A estabilidade à oxidação dos biodíeseis de milho e soja metílicos e etílicos foi determinada com base no método da EN 14112.

Empregou-se 3 gramas de amostra, temperatura de 110°C e fluxo de ar de 10 Lh^{-1} . A curva de condutividade elétrica vs tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, em que o período de indução foi determinado em horas. Foi utilizado o Rancimat, marca METROHM, modelo 743, Figura 22.



Figura 22. Analisador de estabilidade oxidativa marca METROHM modelo 743.

3.4- Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica

Foram utilizadas amostras de biodiesel obtidas através da transesterificação alcalina pela rota etílica e metílica, usando óleos de milho e de soja refinados como matéria-prima. Para a determinação das densidades foi utilizado o equipamento modelo DA-500 do fabricante Kyoto, de acordo com a norma ASTM D-4052, na faixa de temperatura de 10 a 50 °C com intervalos de 5 °C. Utilizando a regressão linear simples de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$, calculou-se o coeficiente angular da reta o que é numericamente igual ao coeficiente de expansão térmica dos biodíeseis. Utilizando a regressão linear simples determinaram-se os algoritmos matemáticos para correção de densidade dos biodíeseis etílicos e metílicos de milho e soja.

3.5– Otimização

Visando determinar as condições experimentais, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação, realizou-se uma triagem entre as variáveis: tempo de reação, velocidade de rotação, razão molar (etanol:óleo), tipo de catalisador, concentração do catalisador e temperatura, através do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} resultando em 16 experimentos codificados em -1 (nível baixo) e +1 (nível alto). Após identificar as variáveis mais significativas um planejamento composto central (CCD) foi usado para determinar os valores críticos para essas variáveis, otimizando o experimento. Os modelos foram construídos usando o programa Statistica 7.0.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização físico-química dos óleos utilizados na transesterificação alcalina pela rota metílica e etílica

Na avaliação da qualidade do óleo de milho e o de soja comercial utilizado, foi realizada análise determinando-se algumas de suas propriedades físico-químicas conforme mostra a Tabela 4 e Tabela 5. Utilizou-se óleos refinados afins de reduzir o número de variáveis relacionados a qualidade do óleo que poderiam afetar o rendimento da reação de transesterificação alcalina. Essas propriedades estão diretamente relacionadas ao rendimento e a qualidade dos biodíeseis produzidos.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do óleo de milho utilizado na transesterificação metílica e etílica.

Propriedades	Unidades	Valor	Desvio Padrão (cinco réplicas)
Índice de Peróxido	meq kg ⁻¹	1,2	0,3
Índice de Refração (25 °C)	-	1,4720	0,0006
Índice de Refração (40 °C)	-	1,4670	0,0006
Índice de Saponificação	Ácido oléico g (100g) ⁻¹	190	3
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,118	0,003
Umidade	mg kg ⁻¹	733	15
Densidade	kg m ⁻³	918,5	0
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	34,0	0,2
Estabilidade Oxidativa	horas	12,52	0,06

Tanto o óleo de milho como o de soja apresentam baixo índice de peróxido o indica que se tem uma pequena quantidade de substância passíveis de oxidação pelo iodo⁷⁶ e os valores encontra-se próximos dos citados na literatura^{77, 78}.

O valor de referencia para o índice de refração dado pela ANVISA⁷³ para óleo de milho e soja refinados são respectivamente 1,470 – 1,473 e 1,465 – 1,475, o que

demonstra de acordo com os valores encontrados que ambos os óleos apresentam alto grau de pureza.

O índice de saponificação encontra-se dentro dos limites de especificação para óleo refinado⁷³ sendo que o óleo de milho e o de soja apresenta valores muito próximos um do outro.

Dario Frascari e colaboradores⁴¹ citaram valores (0,07 mg KOH/g) de índice de acidez muito próximo do encontrado na Tabela 4 e Tabela 5 em outras oleaginosas. Na especificação da ANVISA⁷³ para óleo refinado o índice de acidez tem de ser menor que 0,3 mg KOH/g.

A densidade do óleo de soja difere um pouco da citada por Sinha e colaboradores¹⁶ que é 933,0 kg m⁻³. A umidade do óleo de milho e soja encontra-se em valores considerados bons para a reação de transesterificação alcalina⁷⁹.

Em relação à viscosidade, o óleo de soja tem maior viscosidade quando comparado com o óleo de milho. Tais valores são compatíveis com o encontrado nas referências^{19, 39, 92}.

O óleo de soja em sua constituição, Tabela 3, apresenta mais compostos insaturados quando comparamos com o óleo de milho, e tal característica confere uma menor estabilidade oxidativa, e conforme nota-se pelos valores encontrados nas Tabela 4 e Tabela 5. Entretanto, tais óleos comerciais têm a presença de antioxidantes que dificultam maiores conclusões a respeito^{87, 88}.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do óleo de soja utilizado nas transesterificações, metílica e etílica.

Propriedades	Unidades	Valor	Desvio Padrão (cinco réplicas)
Índice de Peróxido	meq kg ⁻¹	3,2	0,4
Índice de Refração (25 °C)	-	1,4712	0,0002
Índice de Refração (40 °C)	-	1,4694	0,0002
Índice de Saponificação	Ácido oléico g (100g) ⁻¹	186	4
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,060	0,007
Umidade	mg kg ⁻¹	742	30
Densidade	kg m ⁻³	919,6	0

Viscosidade Cinemática	mm ² /s	30,6	0,02
Estabilidade Oxidativa	horas	10,23	0,07

Embora não exista especificação oficial para a produção de biodiesel a partir de óleos de plantas, relata-se que altas taxas de acidez e umidade podem reduzir o rendimento da reação e que os valores aceitáveis para a produção de biodiesel são 2,0 mg KOH/g ^{79, 80} e teor de água menor que 5000 mg kg⁻¹ ^{12, 79, 80}. Na caracterização dos óleos de milho e de soja, obtiveram-se índices de acidez de 0,118 mg KOH g⁻¹ e 0,060 mg KOH g⁻¹ respectivamente e teor de umidade de 733 mg kg⁻¹ e 742 mg kg⁻¹ respectivamente, portanto, nestes valores tais propriedades não afetarão o rendimento da reação.

4.2 – Caracterizações físico-químicas dos produtos obtidos na transesterificação alcalina

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	58	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	875,1	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg kg ⁻¹	470,2	Max. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,50	Max. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		51,5	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	6,0	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	horas	7,75	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	180	mín. 100	ASTM D-93

Para o biodiesel, não existe especificação para a propriedade índice de saponificação e os valores encontrados no biodiesel metílico e etílico são próximos entre si.

A densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquil éster, maior será a densidade, entretanto esse comportamento não foi observado para os biodíeseis etílico e metílico de milho, o que pode indicar a presença de impurezas no biodiesel como, por exemplo, o álcool residual⁸¹. O parâmetro densidade⁸² encontra-se no limite aceito pela ANP tanto para o biodiesel etílico como para o metílico de milho.

A umidade é um parâmetro muito importante para a qualidade do biodiesel, pois a água pode gerar uma reação indesejada (hidrólise) produzindo ácidos graxos livres, o que pode ocasionar o desenvolvimento de microorganismos, corrosão e problemas no motor. Conforme os resultados obtidos tanto para o biodiesel metílico e etílico de milho atendem a especificação da ANP²¹.

O índice de acidez e a umidade são propriedades intimamente correlacionadas, devido o processo de hidrólise que os ésteres podem sofrer, e ambas encontram-se no

limite de especificação para os biodíeseis metílico e etílico, o que reforça essa correlação e os valores encontram-se próximos dos citados na literatura⁷⁹.

O índice de cetano é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível e os valores encontrados atendem a especificação⁸²

A viscosidade e a estabilidade oxidativa dos biodíeseis de milho e de soja aproximam-se dos valores citados por Atadashi e colaboradores⁸².

O ponto de fulgor do biodiesel metílico foi menor que o do biodiesel etílico provavelmente devido ao comprimento da cadeia carbônica ser menor; o valor encontrado está próximo ao do citado por Dantas e seus colaboradores^{82, 83}

Tabela 7. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	52	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	879,8	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg kg ⁻¹	450,6	máx. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,40	máx. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		48,5	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	5,9	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	h	7,35	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	160	mín. 100	ASTM D-93

Tabela 8. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	46	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	892,4	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg kg ⁻¹	490,4	máx. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,20	máx. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		47,5	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,4	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	h	3,39	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	148	mín. 100	ASTM D-93

Densidade é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e é dependente da matéria-prima. O valor encontrado para o biodiesel metílico de soja não atende à especificação ANP. Entretanto da literatura, existe citação de densidade 910,0 kg m⁻³ para esse biodiesel⁸⁴.

Os valores para umidade e ponto de fulgor atendem à especificação ANP²¹ e ficam próximos dos valores encontrados na literatura¹⁰¹

Índice de acidez do biodiesel etílico de soja foi menor que o do biodiesel metílico de soja, o valor encontrado na literatura é de 0,2 mg KOH/g ⁸⁴.

O número de cetano encontrado tanto para o biodiesel de soja metílico e etílico encontra-se próximo de 45 que é o valor citado na literatura⁴⁰. A mesma situação se tem para a viscosidade, em que o valor⁴⁰ citado na literatura é de 4,5 mm²s⁻¹

Tabela 9. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	44	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	904,9	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg kg ⁻¹	440,4	máx. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,30	máx. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		49,0	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,1	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	h	3,12	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	136	mín. 100	ASTM D-93

Comparando as características dos biodíseis de milho e de soja, verifica-se que o biodiesel metílico e etílico de milho apresenta menor densidade o que pode ser explicado pela característica do óleo (menor densidade).

Na transesterificação, um dos principais objetivos é redução da viscosidade para valores próximos do diesel, pois essa propriedade é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e para o sistema de bombeamento de combustível. Tanto o biodiesel de milho quando o de soja atendem à especificação, sendo que o biodiesel de soja valores de viscosidade são mais próximo do diesel.

O biodiesel de soja não apresentou uma boa estabilidade oxidativa, o que pode ser corrigido com adição de antioxidante ou através da mistura com outro biodiesel (blend), que neste caso poderia ser o biodiesel de milho, pois o mesmo apresenta uma boa estabilidade oxidativa.

As características físico-química encontradas para o biodiesel de milho¹⁰¹ e o biodiesel de soja^{39, 109-112} encontram-se muita próximas de resultados encontrados por outros pesquisadores.

4.3 – Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático

4.3.1 - Diesel

Na Tabela 10 são mostrados valores de densidade em função da temperatura retirados da tabela do Conselho Nacional de Petróleo. Esses dados servirão de base para comparação entre o coeficiente de dilatação do diesel com os biodíeseis de milho e soja e a comparação dos algoritmos matemáticos.

Tabela 10. Valores de densidades em função da temperatura do diesel

T, °C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Diesel, (kg m ⁻³)	862,1	858,6	855,1	851,6	848,0	844,5	840,9	837,4	833,8

Aplicando integral em ambos os lados da Equação 1, substituindo a variável volume por densidade e operando o ajuste por regressão linear, obtem-se a Figura 23, onde o coeficiente de expansão térmica é numericamente igual ao coeficiente angular da reta, o que para o diesel é de $8,36 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,06 \times 10^{-4}$, com 95% de confiança. A porcentagem da variância explicada para este modelo foi de 99,99% demonstrando uma ótima correlação do modelo linear com os dados experimentais, sendo $F_{\text{calculado}} = 1,25 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto a regressão foi estatisticamente significativa, ao nível de 95% de confiança.

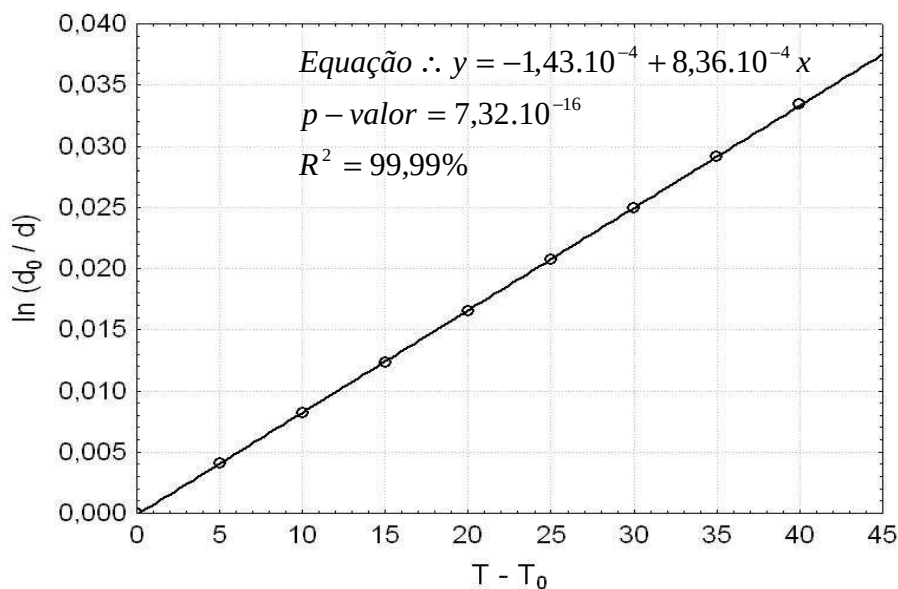


Figura 23. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para diesel.

A partir dos dados da Tabela 10 foi preparada a Figura 24, onde nota-se que a densidade é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a sensibilidade da densidade para a temperatura sendo que o diesel apresentou o valor, $-0,7077 \pm 0,0018 \text{ kg m}^{-3} \text{ T}^{-1}$. O coeficiente de determinação para o diesel é respectivamente 0,9999, o que demonstra uma excelente correlação entre os dados e o modelo. O valor de $F_{\text{calculado}}$ é $9,3 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, o que indica uma regressão estatisticamente significativa para o diesel.

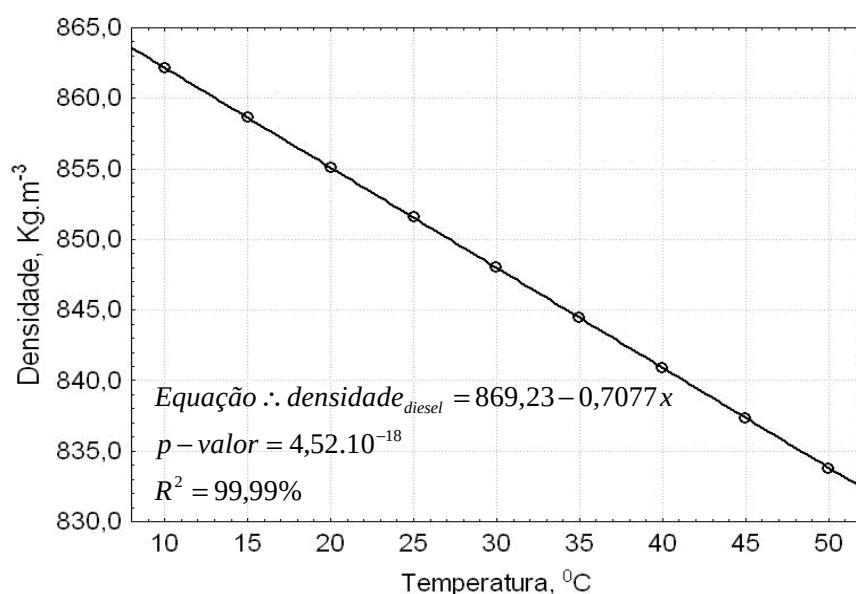


Figura 24. Regressão linear simples da densidade versus temperatura para o diesel.

4.3.2 - Biodiesel de Milho

Na Tabela 11 são mostrados os resultados de densidades variando a temperatura de 10 – 50 °C, com incremento de 5 °C em amostras de biodiesel de milho metílico (BMM) e etílico (BEM), conforme norma ASTM D-4052.

Tabela 11. Valores medidos das densidades em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de milho, BMM e BEM, respectivamente

T, °C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
BEM, (kg m ⁻³)	882,5	878,8	875,1	871,5	867,8	864,4	860,5	856,7	853,3
BMM, (kg m ⁻³)	887,2	883,5	879,8	876,1	872,5	868,8	865,2	861,5	857,9

Aplicando integral em ambos os lados da Equação 1 e substituindo a variável volume por densidade, utilizando a regressão linear obtêm-se a Figura 25, onde o coeficiente de expansão térmica é numericamente igual ao coeficiente angular desta reta, o que para o biodiesel etílico é de $8,43 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,09 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança. A porcentagem da variância explicada para este modelo foi de 99,98% demonstrando uma ótima correlação do modelo linear com os dados experimentais, sendo $F_{\text{calculado}} = 5,10 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto a regressão foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

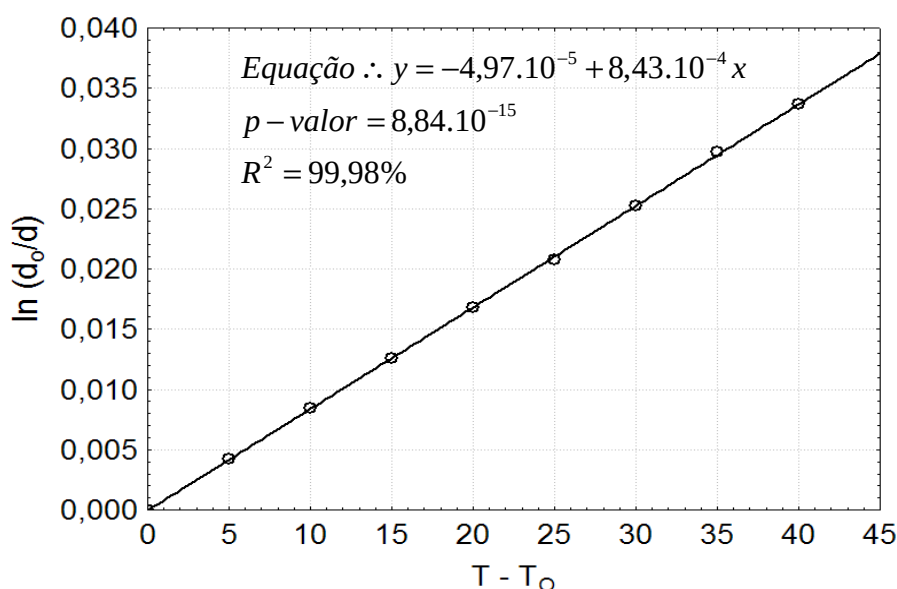


Figura 25. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de milho.

Observa-se na Figura 26 que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

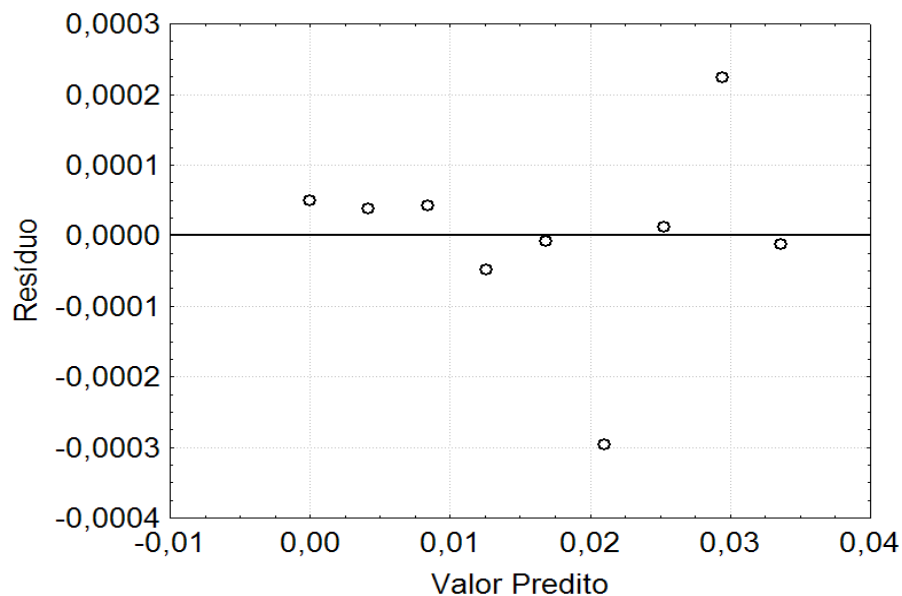


Figura 26. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 25 do biodiesel etílico de milho.

Na regressão linear dos dados do biodiesel metílico, Figura 27, a porcentagem da variação explicada foi de 99,99%, melhor que a encontrada para o biodiesel etílico de milho, demonstrando uma correlação ainda melhor entre os o modelo e os dados experimentais, o que é refletido em um alto $F_{\text{calculado}} = 8,03 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$. O coeficiente de expansão térmica para o biodiesel metílico é de $8,39 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,03 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança.

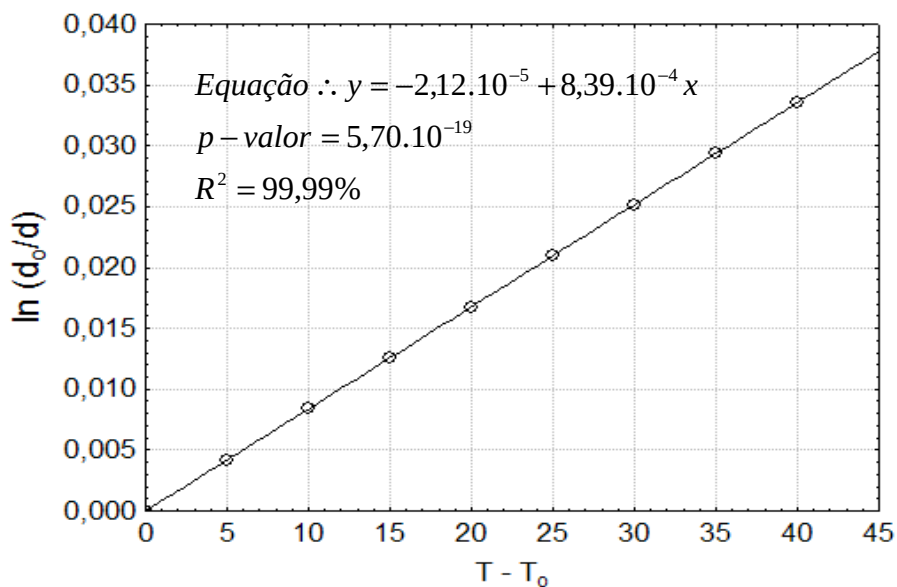


Figura 27. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de milho.

Na Figura 28, observou-se que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

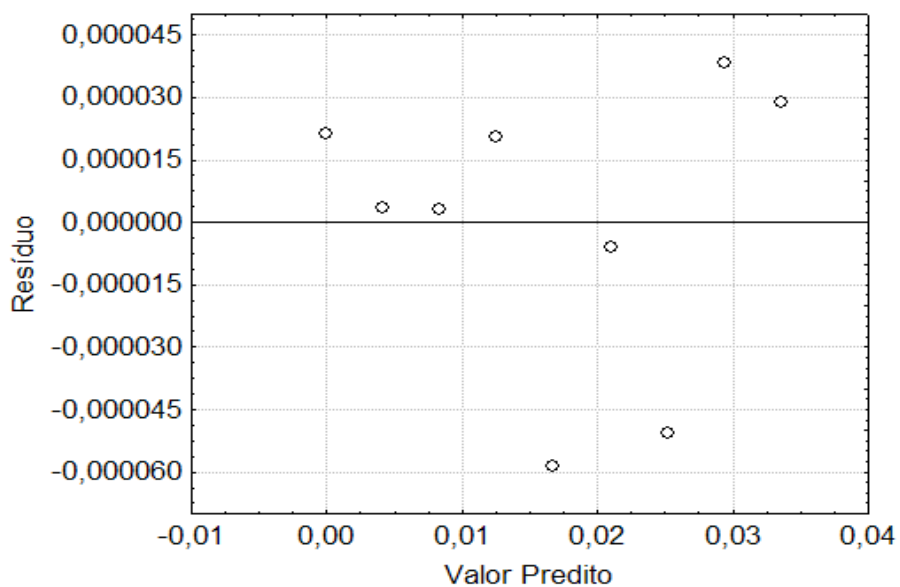


Figura 28. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 27 do biodiesel metílico de milho.

A utilização de dados experimentais de densidade em função da temperatura associada a alguns conceitos da termodinâmica permitiu prever o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico. O estudo da dilatação térmica permite determinar a variação do volume em relação à temperatura. Considerando que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico é $8,43 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e de $8,39 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente.

Para um aumento de temperatura de $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o aumento no volume do biodiesel é da ordem de 8,0 litros para cada mil litros. Sendo assim o volume ocupado pelo biodiesel no interior de tanques ou caminhões sofre forte influência da temperatura. Então, para viabilizar o comércio destes produtos, valorizarem todas as operações comerciais e estabelecer os preços com os volumes referidos à temperatura de $20,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de referência no Brasil, se faz necessário corrigir o volume à temperatura ambiente para a temperatura de referência, sendo necessário para isso determinar o algoritmo matemático dessa correção.

A partir dos dados da Tabela 11 foi preparada a Figura 29, onde nota-se que a densidade é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a sensibilidade da densidade para a temperatura sendo que o biodiesel metílico (BMM) e o biodiesel etílico (BEM) apresentaram respectivamente os valores, $-0,7323 \pm 0,0025 \text{ kg m}^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $-0,7313 \pm 0,0069 \text{ kg m}^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Os coeficientes de correlação para o biodiesel etílico e o metílico são respectivamente 0,9999 e 0,9999. Os valores de $F_{\text{calculados}}$ são também respectivamente $6,2 \times 10^4$ e $4,8 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$ para ambos, o que indica uma regressão estatisticamente significativa para o biodiesel etílico e metílico de milho.

Os valores de coeficiente angular do biodiesel metílico e o etílico de milho diferem do citado pela norma EN 14214 e por Yoon e colaboradores⁶⁶.

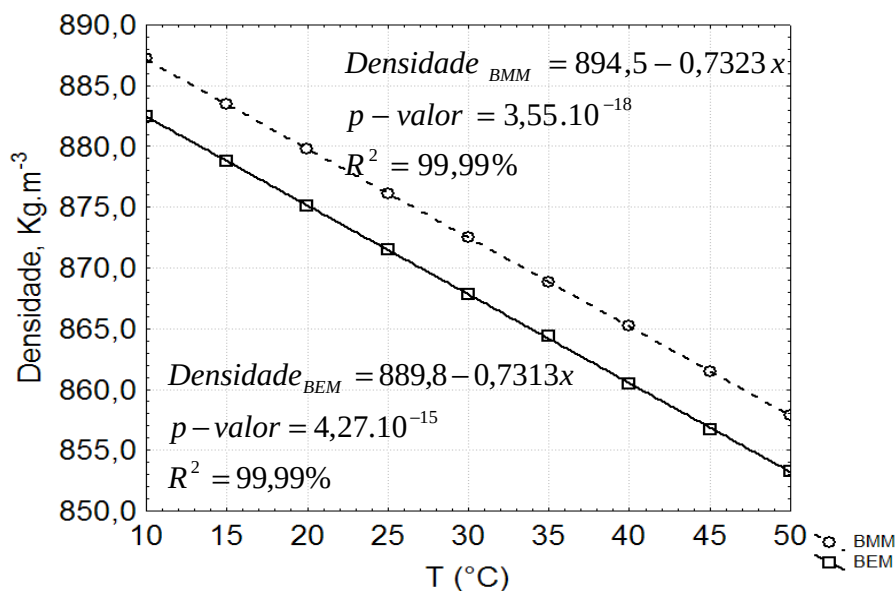


Figura 29. Regressão linear simples da densidade versus temperatura do biodiesel etílico e metílico de milho.

Observa-se na Figura 30 e na Figura 31, que não existe padrão de comportamento para os resíduos, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante.

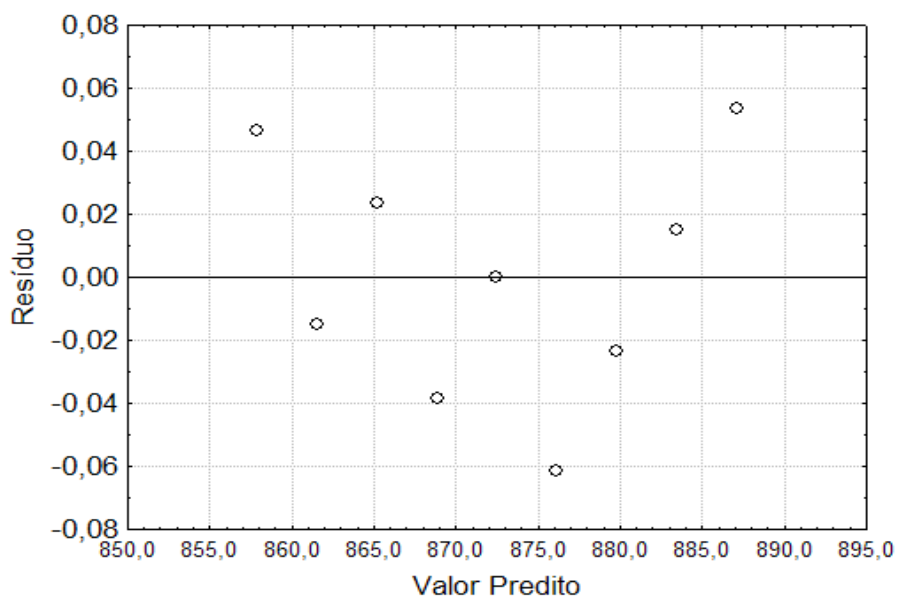


Figura 30. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de milho.

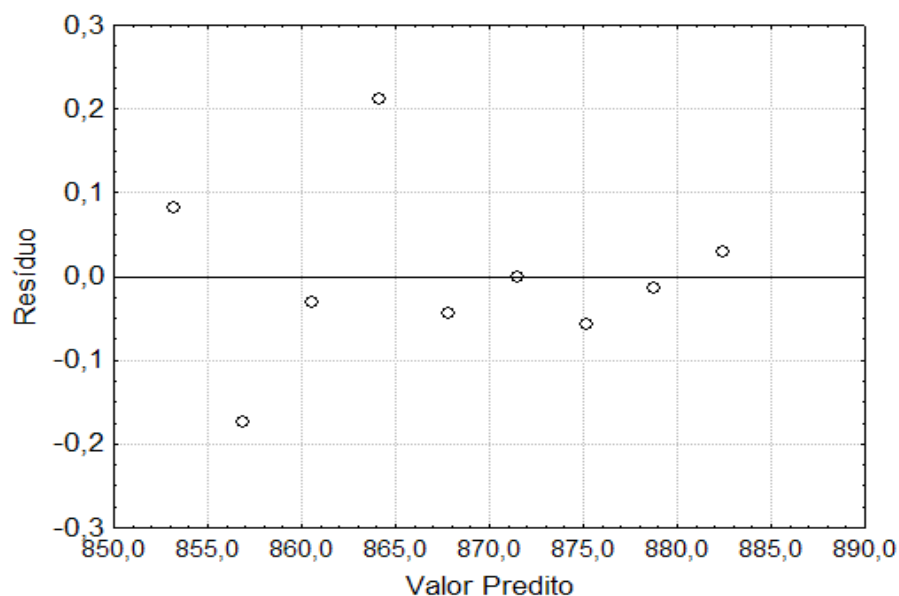


Figura 31. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de milho.

Os dados do biodiesel metílico e etílico apresentam um comportamento próximo de uma distribuição normal, de acordo com a Figura 32 e Figura 33, respectivamente.

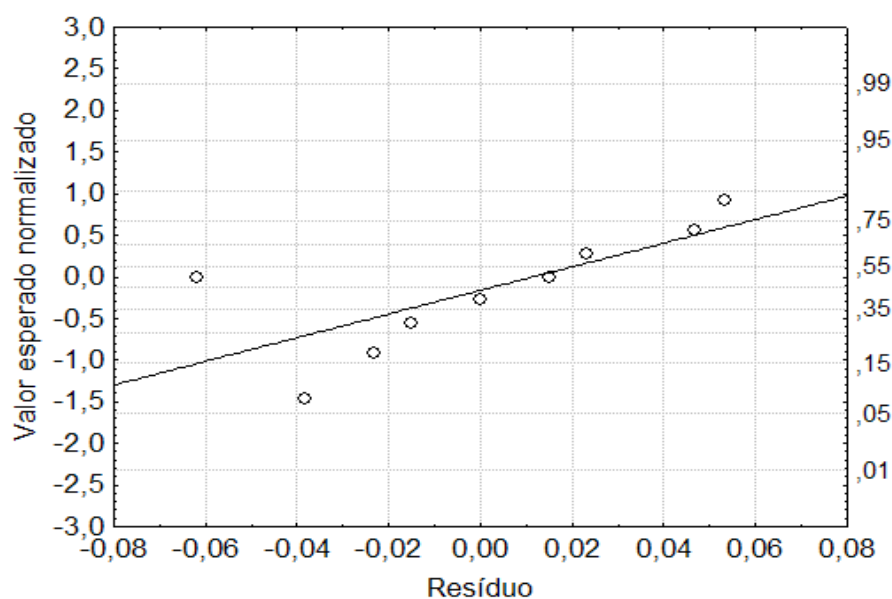


Figura 32. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel metílico de milho.

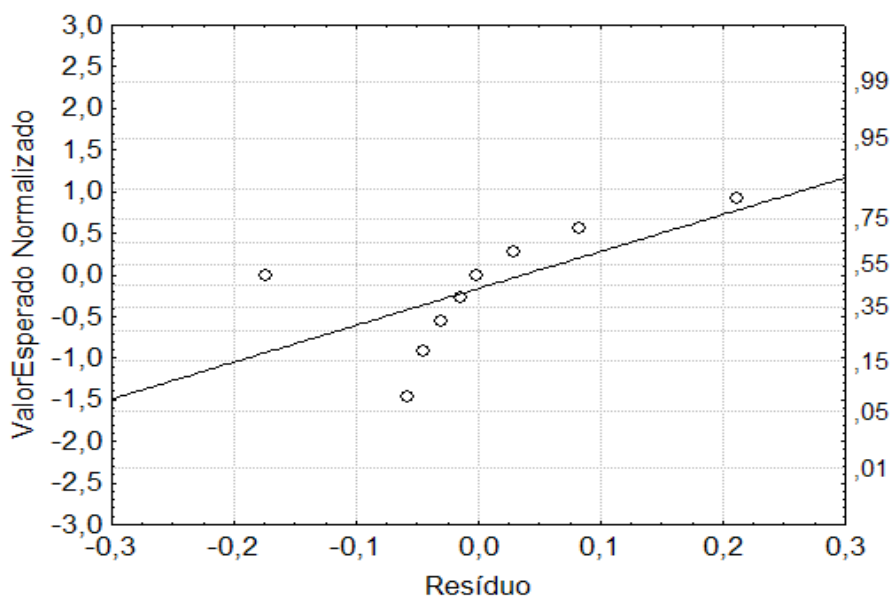


Figura 33. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico de milho.

O coeficiente linear representa fisicamente a densidade inicial, portanto, adotando como algoritmos de correção da densidade do biodiesel de milho metílico e etílico, para a faixa de temperatura estudada, as seguintes funções respectivamente^{3, 68}:

$$d_T = d_{medida} - 0,7323 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 8}$$

$$d_T = d_{medida} - 0,7313 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 9}$$

4.3.3 - Biodiesel de Soja

Na Tabela 12 são mostrados os resultados de densidades do biodiesel de soja metílico (BMS) e etílico (BES) conforme norma ASTM D-4052 variando a temperatura de 10 – 50 °C, com incremento de 5 °C.

Tabela 12. Valores medidos das densidades em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de soja, BMS e BES, respectivamente

T, °C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
BES, (kg m ⁻³)	899,9	896,2	892,4	888,6	884,7	881,0	877,1	873,5	869,0
BMS, (kg m ⁻³)	913,0	908,8	904,9	901,2	897,6	893,9	890,4	886,8	883,3

Na Figura 34, a porcentagem da variância explicada para o biodiesel etílico foi de 99,96% sendo $F_{\text{calculado}} = 1,59 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto temos uma regressão linear estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança. O coeficiente de expansão térmica para o biodiesel etílico soja é numericamente igual ao coeficiente angular desta reta que é de $8,66 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,16 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança.

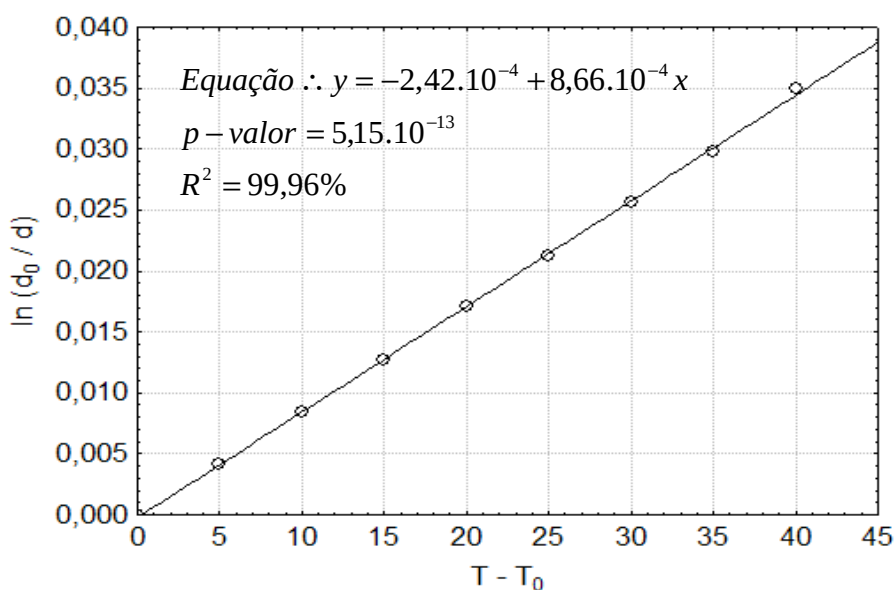


Figura 34. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel etílico de soja.

Observa-se na Figura 35 que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos no experimento.

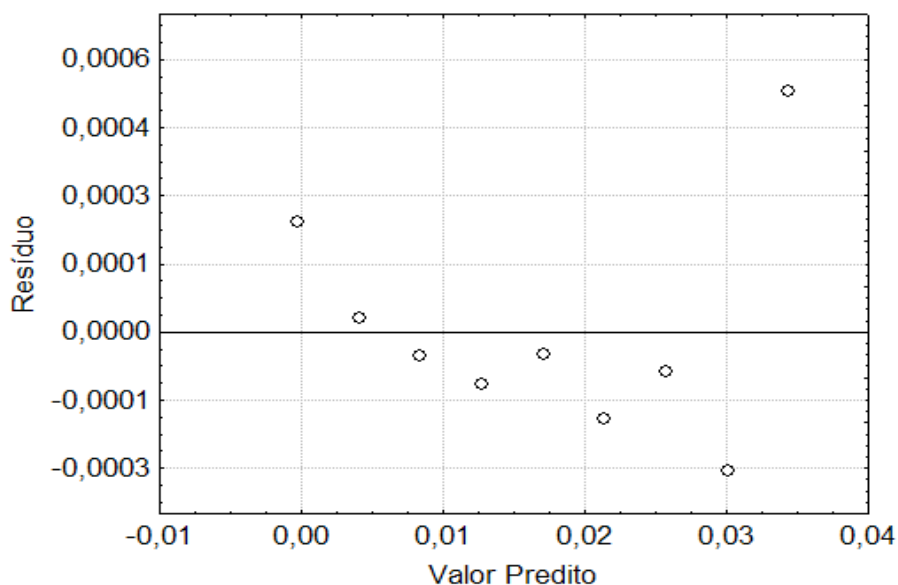


Figura 35. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 34.

Para o biodiesel metílico de soja a porcentagem da variação explicada também foi de 99,96% sendo $F_{\text{calculado}} = 1,7 \times 10^4 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$ e o coeficiente de expansão térmica para o biodiesel metílico é de $8,21 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,15 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança, o que se observa na Figura 36 uma excelente correlação entre os dados experimentais.

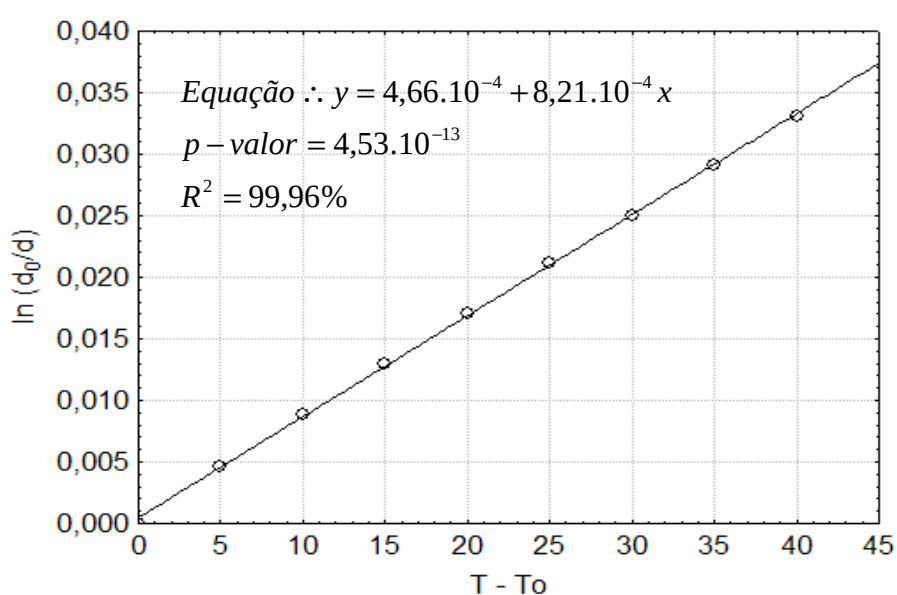


Figura 36. Gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T-T_0)$ para biodiesel metílico de soja.

Observa-se na Figura 37 que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos no experimento.

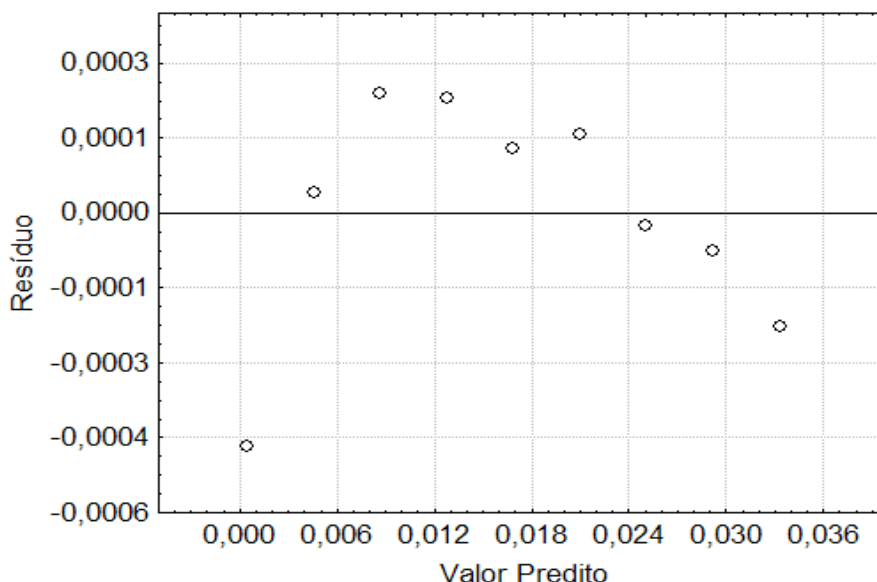


Figura 37. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 36.

A partir dos dados da Tabela 12 foi preparada a.Figura 38 nota-se que a densidade é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a sensibilidade da densidade para a temperatura sendo que o biodiesel metílico de soja (BMS) e o biodiesel etílico de soja (BES) apresentaram respectivamente os valores, $-0,7370 \pm 0,0164 \text{ kg m}^{-3} \text{ T}^{-1}$ e $-0,7663 \pm 0,0119 \text{ kg m}^{-3} \text{ T}^{-1}$. Os coeficientes de correlação para o biodiesel etílico e o metílico são respectivamente 0,9997 (BES) e 0,9994.(BMS) O valores de F são também respectivamente $2,3 \times 10^4$ (BES) e $1,1 \times 10^4$ (BMS) ambos maiores que o $F_{\text{tabelado}} = 5,59$ sendo a regressão estatisticamente significativa.

Os valores de coeficiente angular do biodiesel metílico e o etílico de soja diferem do citado pela norma EN 14214 e por Yoon e colaboradores⁶⁶. O que demonstra a existência de diferença de modelo quando comparado ao diesel e ainda quando comparado com biodiesel de origem diferente (oleaginosa).

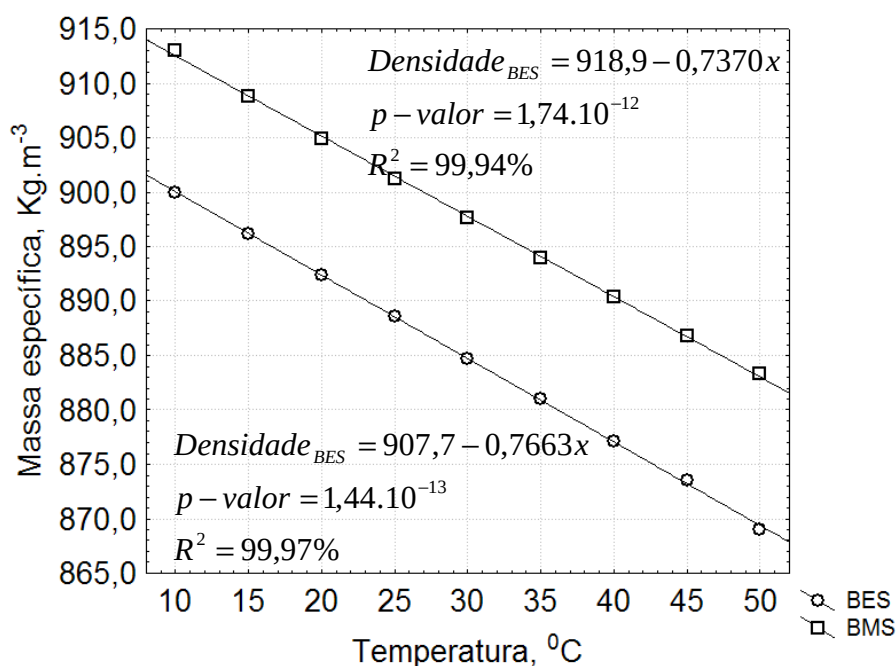


Figura 38. Regressão linear simples da densidade versus temperatura do biodiesel etílico e metílico de soja.

Observa-se na Figura 39 e Figura 40 que não existe padrão de comportamento para os resíduos, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante.

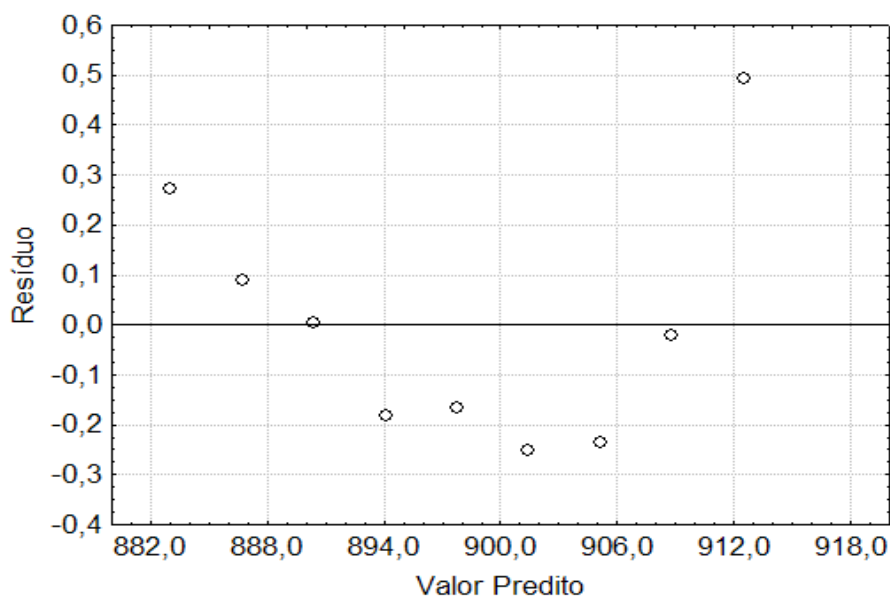


Figura 39. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de soja.

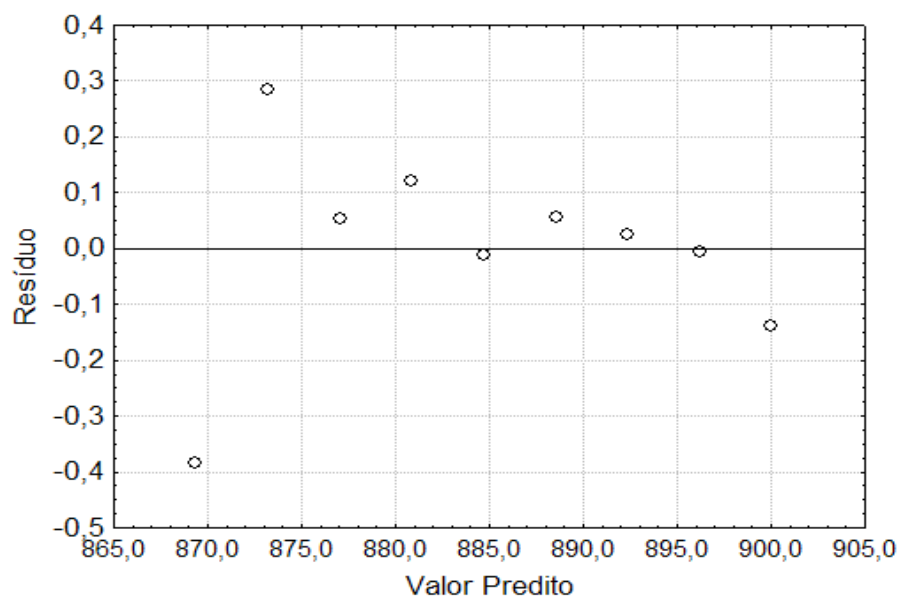


Figura 40. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de soja.

Os dados do biodiesel metílico e etílico apresentam um comportamento próximo de uma distribuição normal, de acordo com a Figura 41 e Figura 42, respectivamente.

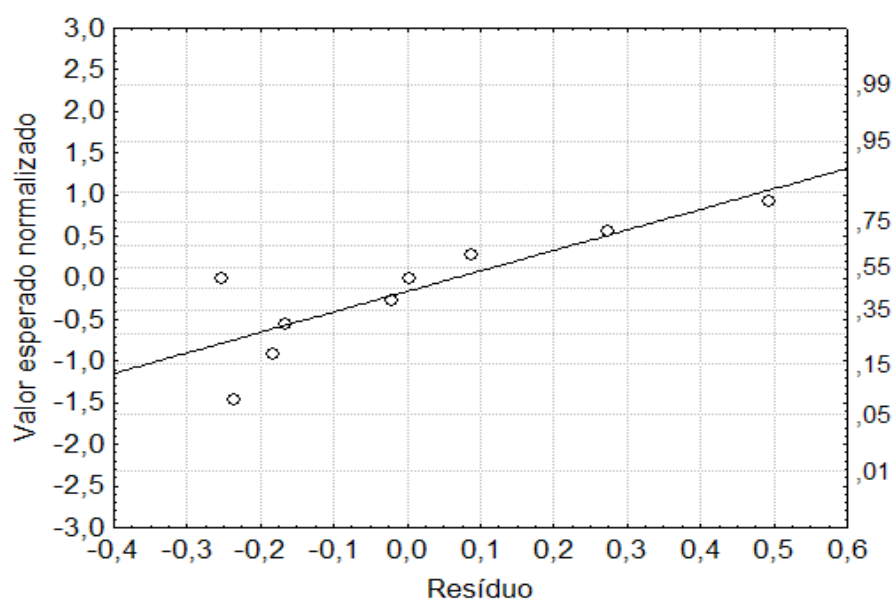


Figura 41. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel metílico de soja.

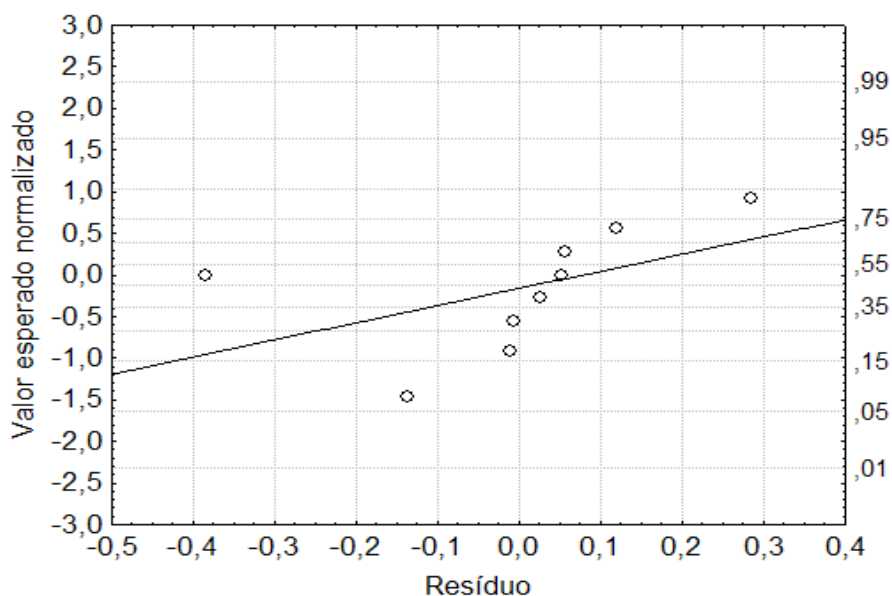


Figura 42. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico de soja.

Portanto em concordância com a Figura 38 o coeficiente linear representa fisicamente a densidade inicial, adotando como algoritmos de correção da densidade do biodiesel de soja metílico e etílico, para a faixa de temperatura estudada, as seguintes funções respectivamente^{3, 68}:

$$d_T = d_{medida} - 0,7370 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 10}$$

$$d_T = d_{medida} - 0,7663 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 11}$$

4.3.4 – Simulação de Faturamento Utilizando o Algoritmo

Admitindo um consumo de biodiesel na ordem de 209.000 m³/mês, e que todo esse biodiesel seja de soja obtido pela rota metílica, e a temperatura do produto na descarga é de 35,0 °C e a densidade medida em campo seja 893,9 kg m⁻³ e o preço do m³ de biodiesel é de R\$ 1750,00/m³.

Primeiro passo – Cálculo da massa de biodiesel consumido por mês:

893,9 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
X kg de biodiesel	-----	209.000 m ³ de produto

Portanto temos 186.825 toneladas de biodiesel.

Segundo passo – Cálculo da densidade 20,0 °C utilizado a Equação (4):

$$\mu_T = \mu_{medida} - 0,7370 \times (T_{requerida} - T_{medida})$$

$$\mu_T = 893,9 - 0,7370 \times (20 - 35)$$

$$\mu_T = 893,9 + 11,0550$$

$$\mu_T = 904,96 \text{ Kg} / \text{m}^3$$

O valor obtido utilizando o algoritmo do diesel é 903,5 kg m⁻³ da tabela do CNP (Conselho Nacional de Petróleo).

Terceiro passo – Cálculo do volume de biodiesel faturado utilizado dados da tabela do diesel:

903,5 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
186.825 ton de biodiesel	-----	V ₁ m ³ de produto

Portanto temos V₁ = 206.779 m³ de biodiesel na temperatura de referência.

Quarto passo – Cálculo do volume de biodiesel faturado utilizado dados do segundo passo:

904,96 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
186.825 ton de biodiesel	-----	V ₂ m ³ de produto

Portanto temos V₂ = 206.446 m³ de biodiesel na temperatura de referência.

Quinto passo – Cálculo da diferença de volume pago e a diferença de preço no mês e anual

$$V_1 - V_2 = 206.779 - 206.446 \rightarrow V_1 - V_2 = 333 \text{ m}^3/\text{mês}$$

Como o custo do biodiesel gira em torno de R\$ 1750,00/m³ temos:

1 m ³ de biodiesel	-----	R\$ 1750,00
333 m ³ de biodiesel	-----	X

Portanto por mês temos uma diferença de R\$ 582.750,00 o que gera em um ano

R\$ 6.993.000,00

4.4 – Otimização da Rota Etílica com Óleo de Milho:

Na Tabela 13 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{6-2} e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação etílica com óleo de milho.

Tabela 13. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o óleo de milho

Ensaio	Tempo (min)	Rotação (Rpm)	Razão molar etanol:óleo	Tipo de catalisador	Concentração Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	30 (-1)	100 (-1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	27,27
2	30 (-1)	100 (-1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	92,88
3	30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	96,18
4	30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	3,14
5	30 (-1)	200 (+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	96,13
6	30 (-1)	200 (+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	85,47
7	30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	95,83
8	30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	~0,00
9	60 (+1)	100 (-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	87,14
10	60 (+1)	100 (-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	94,40
11	60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	~0,00
12	60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	91,37
13	60 (+1)	200 (+1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	49,64
14	60 (+1)	200 (+1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	91,53
15	60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	82,00
16	60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	55,88

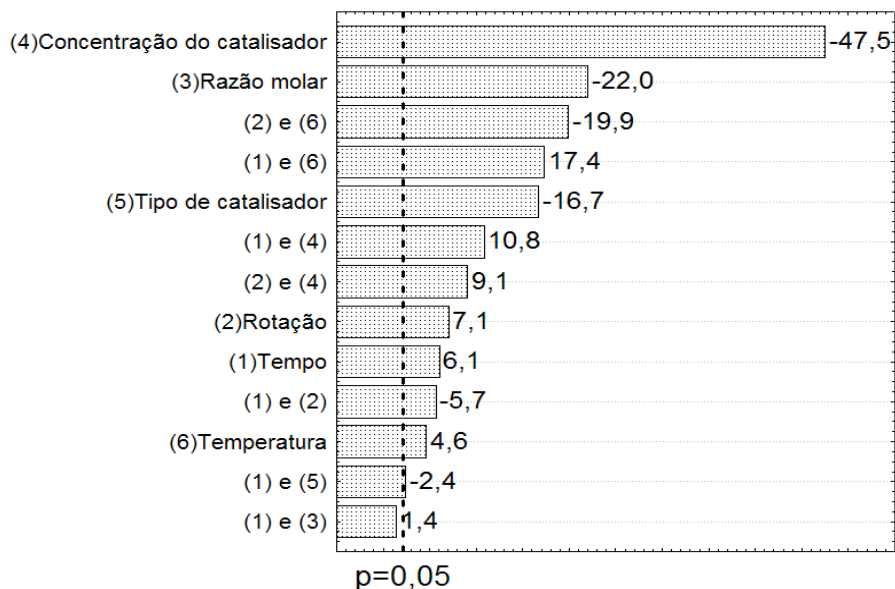


Figura 43. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de milho.

Na Figura 43, é mostrado o gráfico de Pareto em que se pode observar os efeitos principais negativos para tipo de catalisador, concentração do catalisador e razão molar álcool:óleo indicando que para um melhor desempenho no rendimento, esses parâmetros devem ser mantidos no nível baixo (-1). De outro lado, observa-se o efeito positivo para rotação, tempo e temperatura, devendo estes ser mantidos no nível alto (+1).

Os efeitos por interação entre os fatores (1) e (2), (1) e (5) e (1) e (3) foram menores do que os de suas variáveis principais, no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsiderados nas análises estatísticas subsequentes.

A interação (2) e (6) é significativa e negativa, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à diminuição do rendimento da reação. Já as interações (1) e (6), (1) e (4) e (2) e (4) são significativas e positivas; causam, pois, aumento do rendimento da reação, se obedecidas as tendências de cada um dos efeitos principais. Da comparação dos sinais e das magnitudes dos efeitos das interações (1) e (6) com (2) e (6), o aumento do rendimento da reação acompanha as condições de nível alto para a temperatura e tempo em concordância com a tendência dos respectivos efeitos principais.

No caso da rotação manteve-se no nível baixo a fim de minimizar o efeito destrutivo da interação (2) e (6), mais significativa do que o efeito principal.

O tipo de catalisador escolhido foi o KOH (-1). Avaliando as magnitudes dos demais efeitos somente a concentração do catalisador e a razão molar foram utilizadas no CCD, considerando que a rotação, o tempo e a temperatura sendo fixadas não afetam significativamente o rendimento da reação. A matriz do planejamento composto central para o óleo de milho é ilustrada na Tabela 14.

Tabela 14. Matriz do planejamento composto central para o óleo de milho.

Ensaio	Concentração do catalisador (%)	Razão molar etanol:óleo	Rendimento (%)
1	1,40 (-1)	10:1 (-1)	66,30
2	1,40 (-1)	12:1 (+1)	73,77
3	1,80 (+1)	10:1 (-1)	64,01
4	1,80 (+1)	12:1 (+1)	50,30
5	1,32 (-1,41)	11:1 (0)	70,97
6	1,88 (+1,41)	11:1 (0)	64,80
7	1,60 (0)	9.6:1 (-1,41)	72,27
8	1,60 (0)	12.4:1 (+1,41)	58,26
9	1,60 (0)	11:1 (0)	92,03
10	1,60 (0)	11:1 (0)	93,14
11	1,60 (0)	11:1 (0)	92,53
12	1,60 (0)	11:1 (0)	92,66
13	1,60 (0)	11:1 (0)	92,59

Os dados do planejamento composto central também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e teste F (nível de confiança de 95%), com seus resultados apresentados na Tabela 15. O modelo apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9683 e a regressão foi estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), é mostrado na Figura 44.

Tabela 15. Análise de variância e teste F para a transesterificação alcalina via rota etílica do óleo de milho.

Fontes de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F _{calc} (95%)	F _{tab} (95%)	R ²
Regressão	2369,67	5	473,93	36,63	4,39	0,9683
Resíduo	77,63	6	12,94	-	-	-
Erro puro	0,62	4	0,16	-	-	-
Total	2447,30	11	-	-	-	-

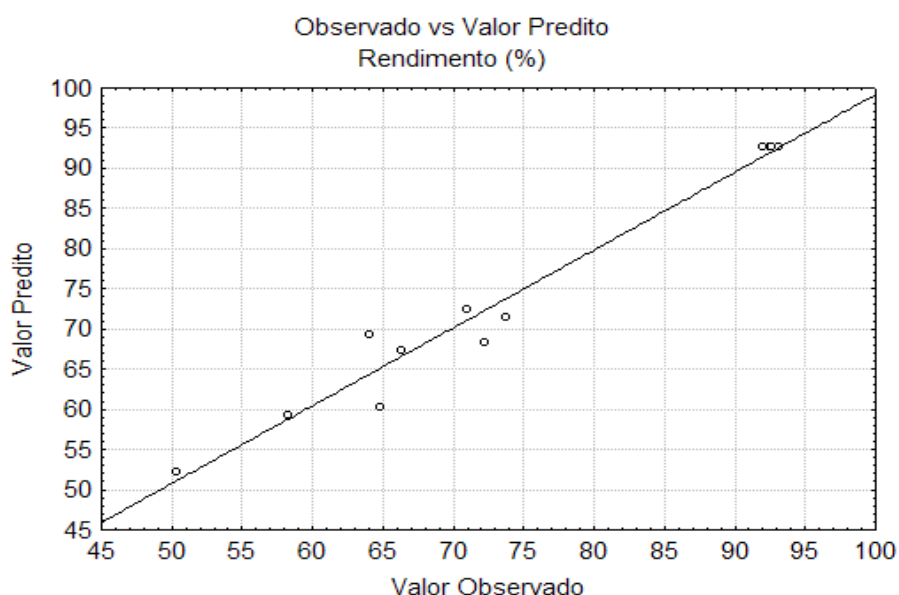


Figura 44. Rendimento do biodiesel etílico de milho observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão multivariada.

A Figura 45 mostra a superfície de resposta obtida pelo CCD segundo a equação quadrática: $\text{Rendimento (\%)} = -2884,60 + 1317,58[\text{KOH (\%)}] - 327,49[\text{KOH (\%)}]^2 + 356,05[\text{Razão}] - 14,41[\text{Razão}]^2 - 26,47[\text{KOH (\%)}][\text{Razão}]$. A solução desta equação quadrática representa as condições de processo otimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a concentração de KOH for de 1,56% (m/m) e razão molar etanol:óleo for igual a 10,9:1.

Superfície de Resposta: Rendimento (%)

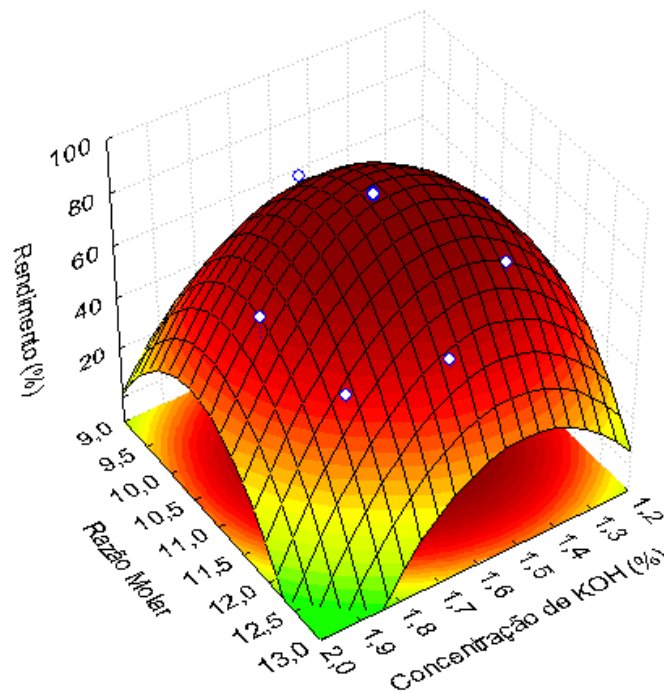


Figura 45. Superfície de resposta para razão molar etanol:óleo vs concentração de catalisador.

Pode se notar pela Figura 46 que o processo de transesterificação alcalina via rota etílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador 1,3 – 1,8% (m/m) e para a razão molar (etanol:óleo) a faixa é de 9,9:1 – 11,9:1. Sendo assim a tolerância do processo é $1,56 \pm 0,25\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e $10,9:1 \pm 1$ para a razão molar (etanol:óleo). Essa informação é importante, principalmente para o controle do processo, pois mostra a robustez que definirá por exemplo, o tipo de controlador e os sensores que deverão ser instalados, afetando diretamente a implementação e a viabilidade do processo.

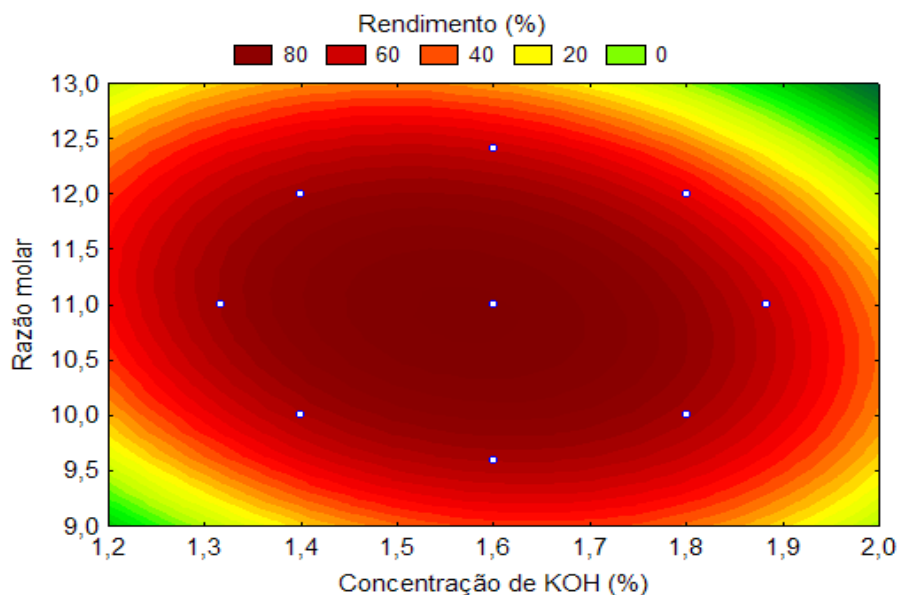


Figura 46. Gráfico de contorno para a razão molar etanol:óleo vs a concentração de catalisador.

Sendo assim na Tabela 16 encontram-se as condições de processo para a transesterificação por catálise homogênea básica via rota etílica para o óleo de milho que proporciona maior rendimento na faixa de estudo deste trabalho

Tabela 16. Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do óleo de milho.

Variável	Parâmetro
Tipo de catalisador	KOH
Concentração do catalisador	1,56% (m/m)
Razão Molar (etanol:óleo)	10,9:1
Rotação	100 rpm
Temperatura	55 °C
Tempo de reação	60 minutos

A Tabela 17 mostra algumas propriedades físico-químicas do biodiesel obtido nas condições otimizadas, estando em concordância com os parâmetros da resolução nº

7/2008 da ANP. Assim, o biodiesel é aceito para adição na mistura com o diesel comercializado no mercado nacional.

Tabela 17. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	56	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	875,7	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg.kg ⁻¹	492,1	máx. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,45	máx. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		50,5	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	5,8	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	h	7,60	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	170	mín. 100	ASTM D-93

4.5 - Otimização da Rota Etílica com Óleo de Soja:

Na Tabela 18 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2⁶⁻² e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação etílica com óleo de soja.

Tabela 18. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o óleo de soja.

Ensaio	Tempo (min)	Rotação (rpm)	Razão molar etanol:óleo	Tipo de catalisador	Concentração Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	30 (-1)	100 (-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	58,5
2	30 (-1)	100 (-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	96,0
3	30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	98,5
4	60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	0,0
5	30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	42,5
6	30 (-1)	200 (+1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	84,5
7	30 (-1)	200 (+1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	98,0
8	60 (+1)	200 (+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	55,0
9	60 (+1)	100 (-1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	80,0
10	30 (-1)	100 (-1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	77,0
11	30 (-1)	200 (+1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	81,0
12	60 (+1)	100 (-1)	9:1 (-1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	96,0
13	60 (+1)	100 (-1)	12:1 (+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	93,5
14	60 (+1)	200 (+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	94,0
15	60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	79,0
16	60 (+1)	200 (+1)	12:1 (+1)	NaOH (+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	95,0

Conforme Figura 47 os efeitos por interação dos fatores (1) e (5), (1) e (3), (2) e (4), (1) e (4) foram menores do que os de suas variáveis principais, no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

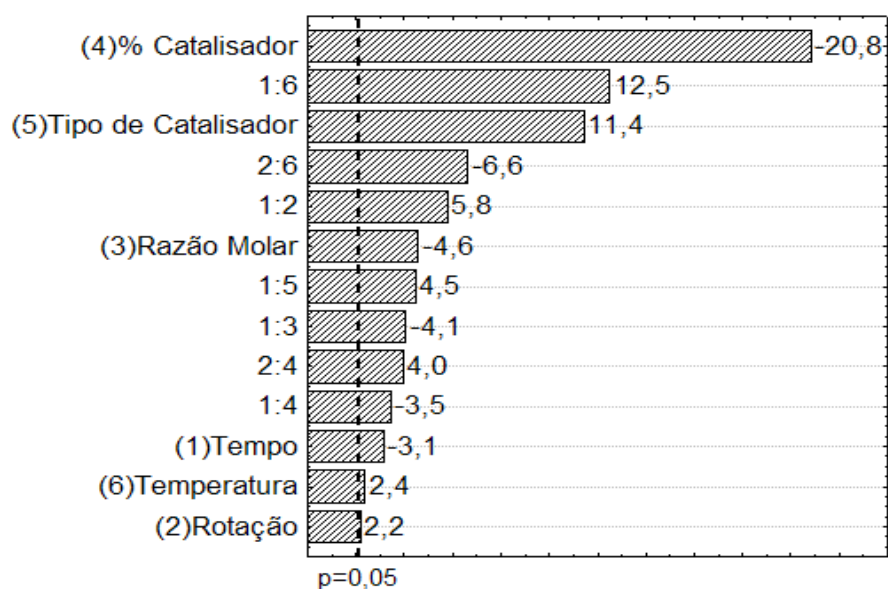


Figura 47. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja.

As interações (1) e (6), (1) e (2) são significativas e positivas, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz o aumento do rendimento da reação. Já a interação (2) e (6) é significativa e negativa; causa, pois, redução do rendimento da reação, se obedecidas as tendências de cada um dos efeitos principais. A partir desta análise estatística, verificou-se que nas condições de tempo 30 minutos, rotação de 100 rpm, razão molar etanol:óleo 9:1, com o catalisador KOH na concentração de 0,5% em relação a massa do óleo e na temperatura de 55°C houve uma maior produção de biodiesel etílico a partir do óleo de soja.

A Tabela 19 mostra algumas propriedades físico-químicas do biodiesel obtido nas condições de melhor rendimento, estando em concordância com os parâmetros da resolução nº 7/2008 da ANP. Assim, o biodiesel é aceito para adição na mistura com o diesel comercializado no mercado nacional.

Tabela 19. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de soja.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Índice de Saponificação	mg ácido oléico/g	480,4	-	ASTM D-5558
Densidade	kg m ⁻³	0,30	850 – 900	ASTM D-4052
Umidade	mg.kg ⁻¹	48,5	máx. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH/g	4,2	máx. 0,50	ASTM D-664
Índice de Cetano		3,73	Anotar	ASTM D-613
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	145	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Estabilidade Oxidativa	h	480,4	mín. 6	EN 14112
Ponto de Fulgor	°C	0,30	mín. 100	ASTM D-93

5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1) A caracterização físico-química dos óleos e dos biodíeseis de milho e de soja foi de extrema importância neste estudo para conhecerem-se outras fontes que afetam ou interferem no rendimento da transesterificação sendo as mais significativa a umidade e o índice de acidez.

5.2) Entre os biodíeseis obtidos de soja e milho pela transesterificação via rota etílica e metílica, somente o biodiesel de soja não está em conformidade com a ANP, no parâmetro estabilidade oxidativa.

5.3) Coeficiente de dilatação e algoritmo matemático:

a) Para os coeficientes de dilatação e os algoritmos matemáticos do biodiesel de milho pode-se afirmar que:

Os coeficientes de dilatação térmica dos biodíeseis metílico e etílico são significativos na variação de volume e diferentes entre si.

O modelo matemático (algoritmo) que melhor descreve a variação de volume e/ou para o biodiesel metílico e etílico de milho são, respectivamente:

$$d_T = d_{medida} - 0,7323 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 8}$$

$$d_T = d_{medida} - 0,7313 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 9}$$

- b) Para os coeficientes de dilatação e os algoritmos matemáticos do biodiesel de soja pode afirmar que:

Os coeficientes de dilatação térmica dos biodíeseis metílico e etílico são significativos na variação de volume e diferentes entre si.

O modelo matemático (algoritmo) que melhor descreve a variação de volume e/ou para o biodiesel metílico e etílico de soja são respectivamente:

$$d_T = d_{medida} - 0,7370 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 10}$$

$$d_T = d_{medida} - 0,7663 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 11}$$

5.4) Dentre as variáveis estudadas: a temperatura, a rotação, o tempo de reação, o tipo de catalisador, a concentração de catalisador e a razão molar, as duas últimas citadas são as de maior importância operacional tanto, quanto se utiliza óleo de soja ou de milho.

5.5) A reação de transesterificação do óleo de milho para na faixa de estudo das variáveis mostra-se como um processo robusto, ou seja, pequenas variações não afetam o rendimento de maneira significativa e para as variáveis mais importantes a tolerância é de $1,56 \pm 0,25\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e $10,9:1 \pm 1$ para a razão molar (etanol:óleo).

A condição de rendimento máximo para essa reação é:

Tipo de catalisador: hidróxido de potássio;

Concentração do catalisador: 1,56% (m/m);

Razão molar (etanol:óleo): 10,9:1

Temperatura: 55 °C;

Tempo de reação: 60 minutos

Rotação: 100 rpm.

5.6) De maneira geral pode-se citar que:

Conclui-se que existe diferença de dilatação térmica entre os biodíeseis (milho e soja) o com diesel, e ainda pode-se afirmar que há diferença entre o biodiesel de soja e milho^{82, 83}. Sendo assim o modelo de conversão de volume do diesel não pode ser utilizado para o biodiesel, tendo cada tipo de biodiesel um modelo que se ajusta melhor^{66, 68, 69}.

Pela norma, EN 14214, a sensibilidade do algoritmo é de 0,723, portanto, os valores encontrados diferem deste. Sendo assim concluiu-se que a regressão linear simples foi estatisticamente significativa e que os algoritmos matemáticos poderão ser utilizados na conversão da densidade do biodiesel para a temperatura de interesse comercial a fim de evitar diferença, na ordem de 7 milhões/ano, no faturamento deste produto que já faz parte da matriz energética do Brasil.

Como 80 % do custo de produção do biodiesel estão relacionados à fonte de oleaginosa e o restante aos demais componentes, incluindo insumos de energia, catalisador, mão de obra e outros, o domínio da ponderação da contribuição de cada fator intrínseco do processo, contribui para se programar estratégias de minimização de custos e de maximização do rendimento industrial.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. In 2010: Rio de Janeiro, 2010; pp 1-227.
2. Energy, S. R. o. W. Statistical Review of World Energy. <http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=6929&contentId=7044622> (19/11),
3. Benjumea, P.; Agudelo, J.; Agudelo, A., Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel* **2008**, 87, (10-11), 2069-2075.
4. Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M. A.; Martín, A., A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel* **2007**, 86, (15), 2383-2388.
5. SEBRAE, Biodiesel. In Brasília, 2007; Vol. 1, pp 1-68.
6. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* **2008**, 87, (12), 2355-2373.
7. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, 92, (5), 405-416.
8. Demirbas, A. H.; Demirbas, I., Importance of rural bioenergy for developing countries. *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, (8), 2386-2398.
9. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z., History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy* **2007**, 35, (11), 5393-5398.
10. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova* **2009**, 32, 768-775.
11. Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G., Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta* **2008**, 77, (2), 593-605.
12. Patil, P. D.; Deng, S., Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel* **2009**, 88, (7), 1302-1306.
13. Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F., Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, (6), 1300-1311.

14. Singh, A.; Smyth, B. M.; Murphy, J. D., A biofuel strategy for Ireland with an emphasis on production of biomethane and minimization of land-take. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, (1), 277-288.
15. Ma, F.; Hanna, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **1999**, 70, (1), 1-15.
16. Sinha, S.; Agarwal, A. K.; Garg, S., Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management* **2008**, 49, (5), 1248-1257.
17. Zeng, H.-y.; Feng, Z.; Deng, X.; Li, Y.-q., Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel* **2008**, 87, (13-14), 3071-3076.
18. Knothe, G.; Krah, J.; Gerpen, J. V.; Ramos, L. P., *Manuel de Biodiesel*. Blucher ed.; 2006; Vol. 1.
19. Georgogianni, K. G.; Kontominas, M. G.; Pomonis, P. J.; Avlonitis, D.; Gergis, V., Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, (5), 503-509.
20. Jurídicos, P. d. R. C. C. S. p. A., Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. In 2005.
21. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. www.anp.gov.br (25/08),
22. Brasil, R. F. d., Instrução Normativa nº 02, de 30 de setembro de 2005. In 2005.
23. Agency, I. E., International Energy Agency. In 2010.
24. World, O., Oil World. In 2007.
25. Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry* **2001**, 37, (1), 65-71.
26. Kegl, B., Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. *Bioresource Technology* **2008**, 99, (4), 863-873.
27. Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, 10, (3), 248-268.

28. Srivastava, A.; Prasad, R., Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, 4, (2), 111-133.
29. Demirbas, Ö.; Karadag, A.; Alkan, M.; Dogan, M., Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 153, (1-2), 677-684.
30. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* **2007**, 88, (5), 513-522.
31. Krause, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
32. Arzamendi, G.; Campo, I.; Arguiñarena, E.; Sánchez, M.; Montes, M.; Gandía, L. M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 134, (1-3), 123-130.
33. Xie, W.; Huang, X.; Li, H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* **2007**, 98, (4), 936-939.
34. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, 9, (1), 199-210.
35. Shieh, C. J.; Liao, H. F.; Lee, C. C., Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. *Bioresource Technology* **2003**, 88, (2), 103-106.
36. Iso, M.; Chen, B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha, S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, 16, (1), 53-58.
37. Saka, S.; Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* **2001**, 80, (2), 225-231.
38. Imahara, H.; Minami, E.; Hari, S.; Saka, S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* **2008**, 87, (1), 1-6.
39. He, H.; Wang, T.; Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* **2007**, 86, (3), 442-447.

40. Singh, S. P.; Singh, D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, (1), 200-216.
41. Dario Frascari, M. Z., Davide Pinelli, Alessandro Paglianti, A Pilot-Scale Study of Alkali-Catalyzed Sunflower Oil Transesterification with Static Mixing and with Mechanical Agitation. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1493–1501.
42. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology* **2004**, 92, (3), 297-305.
43. Raneses, A. R.; Glaser, L. K.; Price, J. M.; Duffield, J. A., Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. *Industrial Crops and Products* **1999**, 9, (2), 151-162.
44. Antolín, G.; Tinaut, F. V.; Briceño, Y.; Castaño, V.; Pérez, C.; Ramírez, A. I., Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology* **2002**, 83, (2), 111-114.
45. Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology* **2001**, 80, (1), 53-62.
46. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, 61, (10), 1638-1643.
47. Gerpen, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, (10), 1097-1107.
48. CETEC Centro Tecnológico de Minas Gerais. <http://www.cetec.br/> (19/11),
49. Al-Widyan, M. I.; Al-Shyoukh, A. O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology* **2002**, 85, (3), 253-256.
50. Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M. A.; McLean, D. D., Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* **2006**, 30, (3), 267-272.
51. Embrapa Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. <http://www.embrapa.br/> (19/11),

52. Sotoft, L. F.; Rong, B.-G.; Christensen, K. V.; Norddahl, B., Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresource Technology* 101, (14), 5266-5274.
53. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. <http://www.cepea.esalq.usp.br/biodiesel/> (08 de novembro),
54. Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; López, F. J., Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil[small star, filled]. *Fuel* **2003**, 82, (11), 1311-1315.
55. Mittelbach, M., Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* **1996**, 56, (1), 7-11.
56. Turck, R. Patente USP 0156305. 2002.
57. Tomasevic, A. V.; Siler-Marinkovic, S. S., Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology* **2003**, 81, (1), 1-6.
58. Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B., Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **1987**, 66, (10), 1372-1378.
59. Aksoy, H. A.; Becerik, I.; Karaosmanoglu, F.; Yatmaz, H. C.; Civelekoglu, H., Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. *Fuel* **1990**, 69, (5), 600-603.
60. Kucek, K. T.; César-Oliveira, M. A. F.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P., Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, 84, 385-392.
61. Stamenkovic, O. S.; Lazic, M. L.; Todorovic, Z. B.; Veljkovic, V. B.; Skala, D. U., The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* **2007**, 98, (14), 2688-2699.
62. Campos, I., Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. *Revista de Ecologia do Século 21* 2010.
63. ANP Resolução nº 15 de julho de 2006. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> (19/11),

64. ANP Resolução nº 41 de novembro de 2004.
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>
(19/11),
65. ANP Resolução nº 42 de novembro de 2004.
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>
(19/11),
66. Yoon, S. H. P., S. H.; Lee, C. S., Experimental Investigation on the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 652–656.
67. Joshi, R. M.; Pegg, M. J., Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel* **2007**, 86, (1-2), 143-151.
68. Kegl, B., Biodiesel usage at low temperature. *Fuel* **2008**, 87, (7), 1306-1317.
69. Dzida, M.; Prusakiewicz, P., The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel* **2008**, 87, (10-11), 1941-1948.
70. Rodríguez-Antón, L. M.; Aparicio, C.; Guignon, B.; Sanz, P. D., Volumetric properties at high pressure of waste oil methyl ester compared with diesel oil. *Fuel* **2008**, 87, (10-11), 1934-1940.
71. Massart, D. L. V., B. G. M.; Buydens, L. M. C.; Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Berbeke, J., *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*. Amsterdam, 1998; Vol. v. 20A.
72. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. r. M. C., Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* **2006**, 29, 338-350.
73. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. portal.anvisa.gov.br/ (25/08),
74. AOCS American Oil Chemists Society. <http://www.aocs.org/> (19/11),
75. ASTM American Society for Testing and Materials
<http://www.astm.org/ABOUT/overview.html> (18/11),
76. Kobori, C. N.; Jorge, N., Caracterização dos Óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. *Ciência e Agrotecnologia* **2005**, 29, 1008-1014.
77. Naz, S.; Siddiqi, R.; Sheikh, H.; Sayeed, S. A., Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Research International* **2005**, 38, (2), 127-134.

78. Naz, S.; Sheikh, H.; Siddiqi, R.; Asad Sayeed, S., Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chemistry* **2004**, 88, (2), 253-259.
79. Canakci, M.; Gerpen, J. V., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *ASABE* **2001**, 44, (6), 1429-1436.
80. Cavalcante, K. S. B.; Penha, M. N. C.; Mendonça, K. K. M.; Louzeiro, H. C.; Vasconcelos, A. C. S.; Maciel, A. P.; de Souza, A. G.; Silva, F. C., Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel* In Press, Corrected Proof.
81. Lôbo, I. P. F., S. L. C.; Cruz, R. S. , BIODIESEL: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova* **2009**, 32, 1596-1608.
82. Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A., High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, (7), 1999-2008.
83. Dantas, M. B.; Albuquerque, A. R.; Barros Filho, A. K.; Rodrigues Filho, M. G.; Antoniosi Filho, N. R.; Sinfrônio, F. S. M.; Rosenhaim, R.; Soledade, L. E. B.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G., Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel* In Press, Uncorrected Proof.
84. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* In Press, Corrected Proof.