

# APOSTILA DE BIODIESEL

**– Petianos –**

Daiane Teixeira Schier  
Edelvan Severiano Claudino  
Jessica Sibila Guardazi  
Leonardo Almeida Delgado  
Micheli Ferreira

**– Tutor –**

Prof. Doutor Laercio Mantovani Frare

## SUMÁRIO

<b>1. BIODIESEL</b> .....	<b>4</b>
1.1. Biodiesel no Mundo .....	4
1.2. Biodiesel no Brasil.....	6
1.3. Vantagens e Desvantagens.....	7
1.4. Legislação .....	8
1.4.1. Leis .....	8
1.4.2. Decretos .....	9
1.4.3. Portaria do Departamento Nacional de Combustíveis – DNC.....	11
1.4.4. Portarias do Ministério de Minas e Energia – MME.....	11
1.4.5. Portarias da Agência Nacional do Petróleo – ANP.....	11
1.4.6. Resoluções da Agência Nacional do Petróleo – ANP .....	14
1.4.7. Resolução do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE .....	16
1.4.8. Resolução do Banco Nacional do Desenvolvimento – BNDES .....	16
1.4.9. Instruções Normativas.....	16
1.5. Armazenamento e Transporte .....	17
<b>2. MATÉRIA-PRIMA</b> .....	<b>19</b>
2.1. Óleo vegetal .....	20
2.2. Gordura Animal .....	20
2.2.1. Gordura Suína .....	21
2.2.2. Sebo Bovino .....	22
2.2.3. Óleos de Aves .....	22
2.3. Catalizadores .....	22
<b>3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO</b> .....	<b>24</b>
3.1. Rotas Tecnológicas .....	24
3.2. Transesterificação.....	27
3.3. Hidroesterificação .....	30
<b>4. MÓDULO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL</b> .....	<b>31</b>
4.1. Objetivo .....	31
4.2. Reagentes.....	31
4.3. Materiais e Equipamentos Utilizados.....	31
4.4. Procedimento Experimental.....	31
<b>5. ANÁLISE REOLÓGICA DO BIODIESEL</b> .....	<b>32</b>
5.2. Materiais e equipamentos utilizados.....	34
5.3. Procedimento Experimental.....	34
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>41</b>

## 1. BIODIESEL

### 1.1. Biodiesel no Mundo

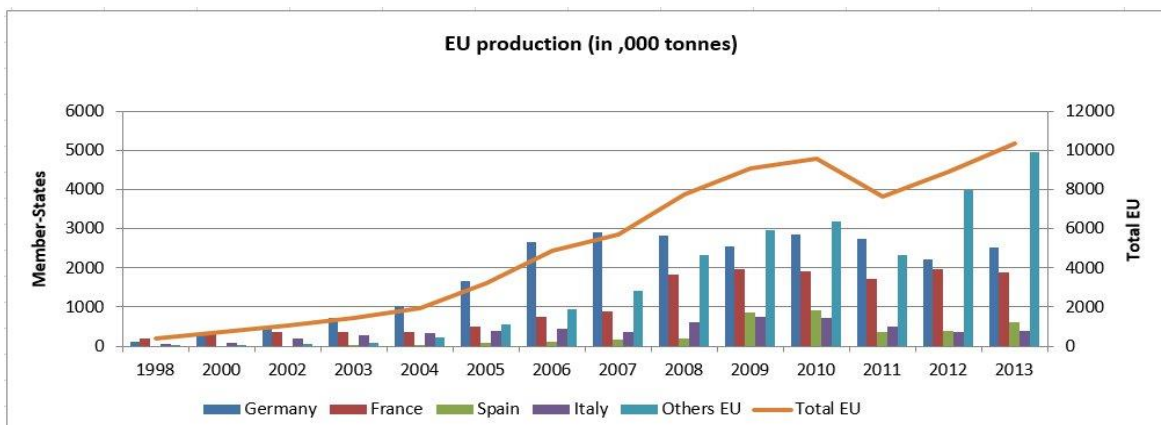
O biodiesel possui características químicas semelhantes ao diesel mineral, podendo ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em motores de ciclo diesel e outros tipos de equipamentos sem que os mesmos necessitem de alterações, pois é livre de compostos sulfurados e aromáticos, não é tóxico nem corrosivo e, por ser renovável, não contribui para a intensificação do efeito estufa (GUARIEIRO et al., 2011).

A seguir, será apresentado um comentário geral sobre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo que são: países da União Europeia (EU), Estados Unidos, Argentina e Brasil.

Inicialmente, para contextualizar a situação mundial, a produção dos biocombustíveis no cenário global aumentou 7% em 2013. Sendo que o etanol teve um crescimento de 5% e o biodiesel 11%, representando 87,2 bilhões e 26,3 bilhões de litros respectivamente (REN21. 2014).

A América do Norte é a região com maior produção e consumo de etanol, seguido pela América Latina. Mais uma vez, a Europa produziu e consumiu a maior parte do biodiesel (REN21, 2014). Nos Estados Unidos, foi registrado um aumento de um terço ao longo do ano de 2013, o que corresponde aproximadamente a 5,1 bilhões de litros biodiesel, colocando aquele país como maior produtor mundial, seguido da Alemanha e do Brasil, que aumentaram em 16% e 5% sua produção respectivamente, para 3,1 bilhões e 2,9 bilhões de litros. A Argentina foi o quarto maior produtor com 2,3 bilhões litros. Por fim, a França segue como o quinto maior produtor de biodiesel (REN21, 2014).

A EUROPEAN BIODIESEL BOARD - EBB (2014), ilustrado na Figura 2, retrata os principais países produtores de biodiesel da União Europeia de 1998 a 2013. O consumo de biodiesel aumentou no decorrer dos anos, destacando a Alemanha por ser o maior produtor da UE.



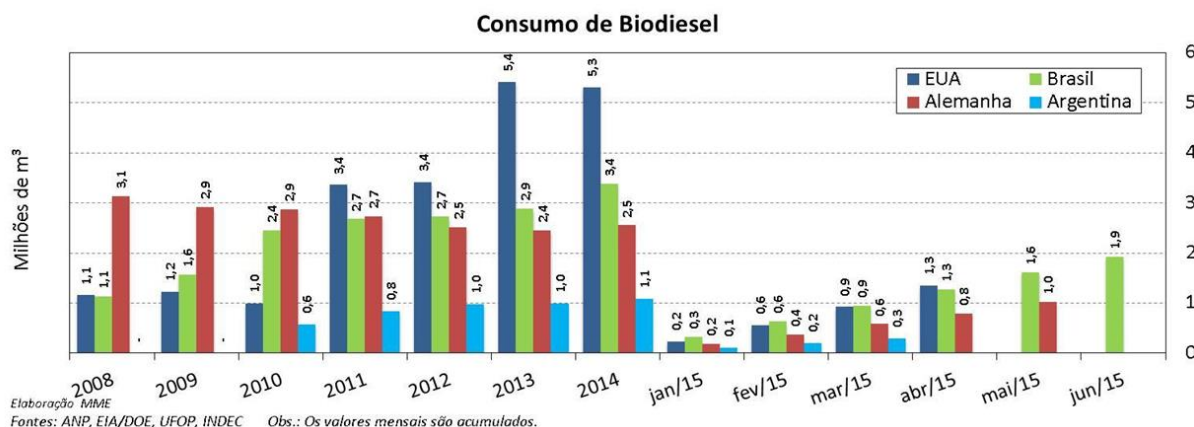
**Figura 1 - Produção de biodiesel na União Europeia por país de 1998 a 2013.**  
Fonte: EBB, 2014.

Nos Estados Unidos (EUA), de acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos da América (DOE), existem cerca de 600 postos de combustíveis vendendo B20 no país. Desde 2005, o governo federal concede aos agentes fornecedores de diesel um incentivo denominado “Biodiesel Income Tax Credit” que garante US\$ 1/galão de biodiesel ou diesel renovável na etapa final de comercialização da cadeia. Além do incentivo federal, existem também incentivos estaduais que diferem caso a caso, no Texas, Iowa, Illinois, Michigan e Dakota do Norte (EIA, 2015).

Com relação à Argentina, o mercado de biodiesel é composto por 19 usinas com uma capacidade instalada de 2.372.200 toneladas/ano, utilizando praticamente a soja como matéria-prima principal, com exceção a uma única usina que opera com OGR. A produção é na sua totalidade exportada devido aos incentivos e restrições de operar uma usina para o mercado interno. As exportações alcançaram 1.624.987 ton em 2011 (CADER, 2013).

A Lei Argentina nº 26.093, de 2006, complementada pela Lei nº 26.334, de 2008, estabeleceu a obrigatoriedade da mistura de no mínimo 5% de biodiesel ao diesel mineral e 5% de etanol na gasolina, a partir de 1º janeiro de 2010, garantindo um mercado interno cativo. Nelas foram deliberadas: o sistema tributário para os biocombustíveis, os incentivos creditícios e o marco regulatório para a produção e o consumo de etanol e biodiesel. Em setembro de 2010, a adição foi ampliada para 7%, no mínimo, para o biodiesel (CADER, 2011), e em 2013 atingiu 8% (CADER, 2014).

No que tange o consumo de biodiesel no mundo em 2014, o Brasil foi o segundo maior consumidor (3,4 milhões de m<sup>3</sup>), atrás dos Estados Unidos que consumiram 5,3 milhões de m<sup>3</sup> (MME, 2015). A Figura 4 apresenta a evolução dos principais países consumidores de biodiesel.



**Figura 2 - Consumo de Biodiesel no Mundo**  
Fonte: MME, 2015.

## 1.2. Biodiesel no Brasil

O Brasil possui diversas experiências sobre a utilização de biodiesel através de óleos novos e usados e foi introduzido, em 2005 pela Lei 11.097 que o define em seu artigo 4<sup>o</sup> como,

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005)

Essa Lei fixou a mistura obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel mineral (B2) a partir de 2008 e de 5% (B5) em 2013 e após seis anos da mistura obrigatória de biodiesel ao diesel fóssil o nordeste ocupou o primeiro lugar em 2008 no processo de inclusão social da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel através da utilização da mamona (PIRES, LOURENÇO, 2015).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) responsável por fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel, aproximadamente 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis, além disso, o Brasil se destaca por ser o pioneiro mundial no uso de biocombustíveis (SILVA, 2011).

Nos últimos anos houve a criação de diversos projetos que incentivam a pesquisa no biocombustível, dentre eles o PROBIODIESEL, o qual visa misturar de 3 a 5% de biodiesel ao diesel nos veículos e o Projeto Biodiesel Brasil, desenvolvido na USP, o qual criou o primeiro biodiesel totalmente renovável no mundo (UDAETA, et al. 2004).

Além disso, em 2004 também foi criado pelo Governo Federal, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), como ação estratégica e prioritária para o Brasil, com o objetivo de viabilizar a produção e utilização no biodiesel no Brasil, instituindo o aspecto social como um dos seus principais alicerces (PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL).

Portando, em diversos estados brasileiros o biodiesel já vem sendo usado como no Paraná, onde já está se cogitando a expansão, no Rio Grande do Norte, onde a Petrobras está desenvolvendo um projeto piloto a partir da mamona e no Rio de Janeiro onde o governo está discutindo a produção do biodiesel a partir do girassol (UDAETA, et al. 2004).

### **1.3. Vantagens e Desvantagens**

O biodiesel se destaca pela característica de ser extraído a partir de diversas fontes, sendo suas matérias-primas básicas os óleos vegetais, com destaque para o óleo de soja, algodão, canola, girassol e mamona e as gorduras animais, como o sebo bovino e a banha suína (DAPIEVE, 2015).

Sendo assim, tendo em vista a vasta extensão do território nacional e a rica biodiversidade que o país possui, o biodiesel pode ser fabricado em larga escala e com custo de produção por hectare mais vantajoso do que em outros países que não dispõem de grandes territórios e biodiversidade abundante (REGATIERE, 2015).

Knothe (2005) e Gerpen (2004) apud Guimarães (2014) destacam também que o biodiesel possui grande poder lubrificante e se adicionado a combustíveis diesel de baixo enxofre pode elevar os valores de lubricidade de 1 a 2%. Além disso, por possuir um alto ponto de inflamação seu manuseio e armazenamento é mais seguro que outros combustíveis.

Em seu estudo Barnwal; Sharma (2005), compararam com a emissão de gases poluentes através das combustões de biodiesel e óleo diesel de petróleo, obtendo resultados positivos sobre a emissão de gases poluentes do biodiesel onde o SO<sub>2</sub> foi totalmente eliminado, a fuligem, monóxido de carbono e hidrocarbonetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e gases aromáticos diminuíram em 60%, 50%, 70% e 15% respectivamente.

Entretanto, este combustível possui certas desvantagens, podendo-se citar o aumento de emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), além de menor estabilidade oxidativa e maior custo de matéria-prima quando comparado com o petrodiesel (GUIMARÃES, 2011).

Outra desvantagem do biodiesel se refere a quando este é fabricado a partir de canola e girassol, considerados como óleos nobres para a alimentação, uma vez que são ricos em ácidos graxos poliinsaturados benéficos para a saúde. Contudo, o biocombustível pode ser produzido de diversas outras fontes, como a partir do óleo de rícino que não é adequado ao consumo humano (SILVA; FREITAS, 2008).

## **1.4. Legislação**

### **1.4.1. Leis**

#### **I. Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, DOU 07/08/1997. - Lei do Petróleo.**

Cria a Agência Nacional do Petróleo com as atribuições de regular, contratar e fiscalizar as atividades integrantes da indústria do petróleo. Cria a Agência Nacional do Petróleo com as atribuições de regular, contratar e fiscalizar as atividades integrantes da indústria do petróleo.



**II. Lei nº 10.848, de 15 de março de 2004, DOU de 16/03/2004.**

Dispõe sobre a comercialização de energia elétrica, altera as Leis nºs 5.655, de 20 de maio de 1971, 8.631, de 4 de março de 1993, 9.074, de 7 de julho de 1995, 9.427, de 26 de dezembro de 1996, 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.648, de 27 de maio de 1998, 9.991, de 24 de julho de 2000, 10.438, de 26 de abril de 2002, e dá outras providências.

**III. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, DOU de 14/01/2005.**

Altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002 - Introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

Estabelece que o prazo para a introdução do biodiesel na matriz é de 8 anos após a publicação da lei, sendo de 3 anos o período, após tal publicação, para se utilizar o percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% , em volume.

Amplia o escopo de atuação da ANP, conferindo-lhe atribuições relacionadas com os biocombustíveis.

Modifica a denominação da ANP, para Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

**IV. Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, DOU de 19/05/2005.**

Altera as Leis nºs 10.451, de 10 de maio de 2002, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005 - Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da CONFINS sobre as receitas decorrentes da venda desse produto e dá outras providências.

**1.4.2. Decretos****I. Decreto s/nº de 23 de dezembro de 2003.**

Institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte

alternativa de energia.

**II. Decreto de 02 de julho de 2003.**

Institui Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia, propondo, caso necessário, as ações necessárias para o uso do biodiesel.

**III. Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004.**

Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências. Alterado pelo Decreto nº 5.457, de 6 de junho de 2005. Alterado pelo Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008.

**IV. Decreto nº 5.298, de 6 de dezembro de 2004.**

Altera a alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados incidente sobre o produto que menciona.

**V. Decreto nº 5.448, de 20 de maio de 2005.**

Regulamenta o § 1º do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, e dá outras providências.

**VI. Decreto nº 5.457, de 06 de junho de 2005.**

Reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel.

**VII. Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008.**

Altera o art. 4º do Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, que dispõe sobre os coeficientes de redução diferenciados das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel.

#### **1.4.3. Portaria do Departamento Nacional de Combustíveis – DNC**

##### **I. Portaria DNC nº 26, de 13 de novembro de 1992, DOU de 16/11/92.**

Instituir o livro de movimentação de combustíveis (LMC) para registro diário, pelos PR's dos estoques e movimentação de compra e venda de produtos e dá outras providências.

#### **1.4.4. Portarias do Ministério de Minas e Energia – MME**

##### **I. Portaria MME nº 10, de 16 de janeiro 1997, DOU de 17/01/97.**

Dispõe sobre a atividade de Transportador-Revendedor-Retalhista - TRR de combustíveis, exceto gás liquefeito de petróleo - GLP, gasolina e álcool combustível.

##### **II. Portaria MME nº 483, de 3 de outubro de 2005, DOU de 04/10/2005.**

Estabelece as diretrizes para a realização pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP de leilões públicos de aquisição de biodiesel de que trata o art. 3º, da Resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE nº 3, de 23 de setembro de 2005.

#### **1.4.5. Portarias da Agência Nacional do Petróleo – ANP**

##### **I. Portaria ANP nº 29, de 9 de fevereiro de 1999, DOU de 10/02/99.**

Estabelece a regulamentação da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados e petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos.

##### **II. Portaria ANP nº 170, de 20 de outubro 1999, DOU de 21/10/99.**

Dispõe sobre a anuência prévia por parte da ANP para a importação de biodiesel e produtos provenientes da indústria petroquímica.

**III. Portaria ANP nº 170, de 26 de novembro de 1998, DOU de 27/11/98.**

Estabelece a regulamentação para a construção, a ampliação e a operação de instalações de transporte ou de transferência de petróleo, seus derivados, gás natural, inclusive liquefeito (GNL), biodiesel e misturas óleo diesel/biodiesel.

**IV. Portaria ANP nº 202, de 30 de dezembro de 1999, DOU de 31/12/99.**

Estabelece os requisitos a serem cumpridos para acesso a atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos.

**V. Portaria ANP nº 72, de 26 de abril de 2000, DOU de 27/04/00.**

Regulamenta os procedimentos a serem observados pelo distribuidor de combustíveis derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos para aquisição de gasolina automotiva e óleo diesel do produtor.

**VI. Portaria ANP nº 104, de 20 de junho de 2000, DOU de 21/06/00.**

Regulamenta o procedimento de inspeção de instalações de base de distribuição, de armazenamento e de terminal de distribuição derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos, com a finalidade de avaliar a conformidade das mesmas com a legislação e normas de proteção ambiental, segurança industrial e das populações.

**VII. Portaria ANP nº 107, de 28 junho de 2000, DOU de 29/06/00.**

Dispõe sobre a anuência prévia por parte da ANP, para a exportação de biodiesel e produtos derivados de petróleo e provenientes da indústria petroquímica e assemelhadas.

**VIII. Portaria ANP nº 116, de 05 de julho de 2000, DOU de 06/07/00.**

Regulamenta o exercício da atividade de revenda varejista de combustível automotivo.

**IX. Portaria ANP nº 297, de 18 de dezembro de 2001, DOU de 20/12/01.**

Institui a obrigatoriedade de apresentação de dados relativos à comercialização de gasolinas A e A Premium, óleo diesel B, D e marítimo, biodiesel e misturas óleo diesel/biodiesel, gás liquefeito de petróleo óleos combustíveis 1A, 2A, 1B e 2B, produtos asfálticos CAP e ADP, nafta petroquímica, querosene de aviação, gás natural veicular, industrial, doméstico e comercial por produtor e importador.

**X. Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, DOU de 28/12/01.**

Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

**XI. Portaria ANP nº 311, de 27 de dezembro de 2001, DOU de 28/12/01.**

Estabelece os procedimentos de controle de qualidade na importação de petróleo, seus derivados, álcool etílico combustível, biodiesel e misturas óleo diesel/biodiesel.

**XII. Portaria ANP nº 313, de 27 de dezembro de 2001, DOU de 28/12/01.**

Estabelece a regulamentação para a importação de óleo diesel e biodiesel.

**XIII. Portaria ANP nº 315, de 27 de dezembro de 2001, DOU de 28/12/01.**

Estabelece a regulamentação para a exportação de derivados de petróleo e biodiesel.

**XIV. Portaria ANP nº 319, de 27 de dezembro de 2001, DOU de 28/12/01.**

Institui a obrigatoriedade de apresentação, pelo consumidor final, de dados relativos à aquisição de óleo diesel, biodiesel de produtor, de importador e diretamente no mercado externo, e de distribuidor.

**XV. Portaria ANP nº 003, de 10 de janeiro de 2003, DOU de 20/11/03.**

Estabelece o procedimento para a comunicação de incidentes, a ser adotado

pelos concessionários e empresas autorizadas pela ANP a exercer as atividades de exploração, produção, refino, processamento, armazenamento, transporte e distribuição de petróleo, seus derivados e gás natural, biodiesel e de mistura óleo diesel/biodiesel no que couber.

**XVI. Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003, DOU 27/08/03.**

Estabelece a regulamentação para a utilização de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos não especificados no País. Revogada pela Resolução ANP nº 19, de 22 de julho de 2007.

**1.4.6. Resoluções da Agência Nacional do Petróleo – ANP**

**I. Resolução ANP nº 41 de 24 de novembro de 2004, DOU 09/12/2004.**

Estabelece a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP para o exercício da atividade de produção de biodiesel.

**II. Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004, DOU 09/12/2004.**

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

**III. Resolução ANP nº 31, de 04 de novembro de 2005, DOU 7/11/05.**

Regula a realização de leilões públicos para aquisição de biodiesel. Revogada pela Resolução ANP nº 33, de 30 de outubro de 2007 (DOU 31/10/07).

**IV. Resolução ANP nº 18, de 22 de junho de 2007, DOU 25/06/2007.**

Estabelece a obrigatoriedade da autorização prévia da ANP para utilização de biodiesel, B100, e de suas misturas com óleo diesel, em teores diversos do autorizado por legislação específica, destinados ao uso experimental, caso o consumo mensal supere a 10.000 litros.

**V. Resolução ANP nº 33, de 30 de outubro de 2007, DOU 31/10/2007.**

Dispõe sobre o percentual mínimo obrigatório de biodiesel, de que trata a Lei

nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, referente ao ano de 2008, a ser contratado mediante leilões para aquisição de biodiesel, a serem realizados pela ANP.

**VI. Resolução ANP nº 34, de 01 de novembro de 2007, DOU 05/11/2007.**

Estabelece os critérios para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel especificada pela ANP por distribuidor e transportador-revendedor-retalhista.

**VII. Resolução ANP nº 44, de 11 de dezembro de 2007, DOU 12/12/2007.**

Estabelece que os produtores de óleo diesel adquirentes de biodiesel em leilões públicos realizados pela ANP, para atendimento ao percentual mínimo obrigatório de que trata a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, deverão fornecer biodiesel aos distribuidores, independentemente de esses terem adquirido óleo diesel de outros produtores ou de importadores que não tenham participado dos leilões públicos realizados pela ANP.

**VIII. Resolução ANP nº 45, de 11 de dezembro de 2007, DOU 12/12/2007.**

Estabelece que os produtores de óleo diesel, Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS e Alberto Pasqualini – REFAP S.A., adquirentes nos Pregões Eletrônicos nº 069/07-ANP e nº 070/07-ANP, devem adquirir biodiesel, com o intuito de formar estoque, em volume superior à demanda mensal desse produto para atendimento ao percentual mínimo de adição obrigatória ao óleo diesel, nos termos da Lei nº 11.097, de 16 de janeiro de 2005.

**IX. Resolução ANP nº 02, de 29 de janeiro de 2008, DOU 30/01/2008.**

Estabelece a obrigatoriedade de autorização prévia da ANP para a utilização de biodiesel, B100, e de suas misturas com óleo diesel, em teores diversos do autorizado pela legislação vigente, destinados ao uso específico.

**X. Resolução ANP nº 07, de 19 de março de 2008, DOU 20/03/2008.**

Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.



#### **1.4.7. Resolução do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE**

##### **I. Resolução CNPE nº03, de 23 de setembro de 2005.**

Reduz o prazo de que trata o § 1º do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, para o atendimento do percentual mínimo intermediário de 2%, em volume, cuja a obrigatoriedade se restringirá ao volume de biodiesel produzido por detentores do “Selo Combustível Social”, instituído pelo Decreto Nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004 , e se iniciará em 01/01/2006, nos termos e condições estabelecidos nesta Resolução.

Estabelece que a ANP determinará aos produtores e importadores de óleo diesel a aquisição de biodiesel produzido por produtores detentores do “Selo Combustível Social”.

A determinação referida deverá obedecer ao limite máximo, em volume, da demanda nacional de óleo diesel.

#### **1.4.8. Resolução do Banco Nacional do Desenvolvimento – BNDES**

##### **I. Resolução BNDES nº 1.135 de 2004.**

Assunto: Programa de Apoio Financeiro a Investimentos em biodiesel no âmbito do Programa de Produção e Uso do biodiesel como Fonte Alternativa de Energia.

#### **1.4.9. Instruções Normativas**

##### **I. Instrução Normativa MDA nº 01, de 05 de julho de 2005.**

Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos à concessão de uso do selo combustível Social.

##### **II. Instrução Normativa MDA nº 02, de 30 de setembro de 2005.**

Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao selo combustível Social



### **III. Instrução Normativa SRF nº 516, de 22 de fevereiro de 2005.**

Dispõe sobre o Registro Especial a que estão sujeitos os produtores e os importadores de biodiesel, e dá outras providências.

### **IV. Instrução Normativa SRF nº 526, de 15 de março de 2005.**

Dispõe sobre a opção pelos regimes de incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins, de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de 29 de dezembro de 2003, o art. 23 da Lei nº 10.865, de 30 de abril de 2004, e o art. 4º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004.

### **V. Instrução Normativa SRF nº 628, de 2 de março de 2006.**

Aprova o aplicativo de opção pelo Regime Especial de Apuração e Pagamento da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins incidentes sobre Combustíveis e Bebidas (Recob), de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de 2003, o art. 23 da Lei nº 10.865, de 2004, e o art. 4º da Lei nº 11.116, de 2005.

## **1.5. Armazenamento e Transporte**

No Brasil não há legislação que dite regras específicas e de forma compulsória sobre onde e como o biodiesel deve ser armazenado. Na prática, a preocupação em assegurar a estabilidade do produto, durante a estocagem, cabe aos próprios distribuidores, uma vez que as características do combustível, essas sim, devem atender padrões regulamentados por lei em todo o território nacional. Na etapa do armazenamento o biodiesel, Figura 3, fica bastante vulnerável às variações – a forma de guardar o produto tem influência direta na sua qualidade – por isso alguns cuidados são imprescindíveis tais como:

- Os tanques devem estar em boas condições, limpos, isentos de água, protegidos de luz e temperatura extremas;
- Após a lavagem de tanques, tubulações, bombas e filtros, o Biodiesel deve ser circulado por todo o sistema, em volume adequado para carrear resíduos remanescentes;
- Deve-se drenar todo esse volume de forma a preparar o tanque para o recebimento do produto;
- Checar vedação da tampa da boca de descarga;

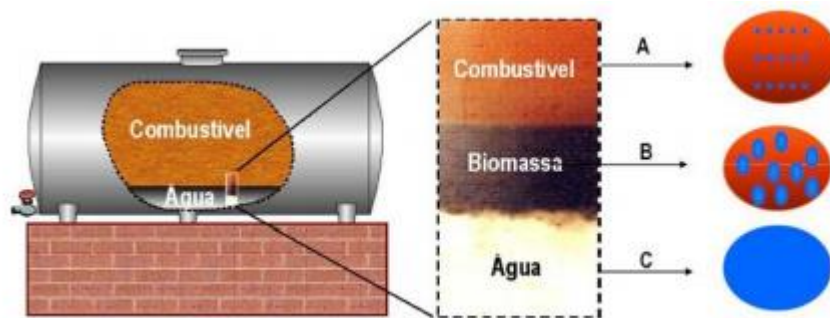


Figura 3 - Tanque de armazenagem de biodiesel.

É necessária uma drenagem dos tanques para que checar periodicamente a presença de água sobretudo nos fundos dos tanques antes do recebimento de um novo combustível, algumas horas depois do recebimento, imediatamente antes de iniciar um bombeamento do combustível, semanalmente no caso de inexistir uma movimentação diária de combustível. Para que a drenagem seja feita de forma eficaz é necessária a utilização de régua para checar a presença de água e também uma bomba em “T” para realizar a drenagem, é possível visualizar na Figura 4.



Figura 4 - Bomba em “T” e tanque em más condições.

O biodiesel é incompatível com cobre, chumbo, titânio, zinco, aços revestidos, bronze e latão, deste modo é sugerido o armazenamento do mesmo em aço carbono, inox e alumínio, sendo aconselhado tanques de duas camadas em suas paredes internas.

Para fazer o transporte do biodiesel é necessário seguir algumas recomendações e cuidados para que possa garantir a melhor qualidade estabilidade do combustível, sendo necessária:

- Limpeza adequadas dos caminhões tanques que transportam o biodiesel;
- Realizar a rinsagem garantindo a total eliminação de água;
- Descartar o biodiesel o biodiesel na rinsagem;
- Transportar o biodiesel em tanque exclusivo;
- Proteger os bocais e mangueiras antes e após o enchimento;
- Não usar conexões, válvulas, telas, filtros ou tubulação de cobre, bronze ou latão e manter o tanque o mais cheio possível visando eliminar bolsões de ar.

Na figura 5 é possível ver um caminhão utilizado para o transporte do biodiesel.



**Figura 5 - Caminhão tanque.**

## **2. MATÉRIA-PRIMA**

A produção do biodiesel começa a partir da escolha da matéria prima, que consiste em óleos vegetais e gordura animal basicamente. Parâmetros como o tipo de catalisador, o grau de refino do óleo empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres na matéria-prima definem a razão molar entre o álcool e o óleo, a temperatura e o tempo de reação, ou seja, a melhor taxa de conversão (UDOP, 2010).

## 2.1. Óleo vegetal

Os óleos vegetais, que apresentam características de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Assim, a produção de biodiesel pode ser feita a partir de diversos óleos vegetais, entre eles: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (UDOP, 2010).

A Tabela 1, apresenta a região, o teor de óleo vegetal, a produção de óleo, de biodiesel, o rendimento provável e o ciclo de cada tipo de óleo.

Tabela 1 - Dados sobre óleos vegetais.

Matéria-Prima	Região	Teor de óleo vegetal (%)	Produção de óleo (ha/ano)	Produção de Biodiesel (L/ano)	Rendimento Provável (kg/ha)	Ciclo
Amendoim	Nordeste e centro-oeste	39	702	300 - 550	1800	120 a 180 dias
Gergilim	Nordeste e centro-sul	39	309	-	1000	120 a 180 dias
Soja	Geral	18	396	-	2200	
Dendê	Norte	20	2000	1300 - 3000	10000	12 meses
Babaçu	Norte e Nordeste	4	600	-	10000	12 meses
Mamona	Nordeste	50	750	400 – 800	1500	100 a 300 dias

Fonte: Adaptado ADOP, 2010.

## 2.2. Gordura Animal

As gorduras provenientes de abates de animais são um atrativo econômico para a produção de biodiesel, pois a grande quantidade de resíduos gordurosos produzida implica baixo custo e disponibilidade imediata da matéria-prima em áreas agroindustriais. Além disso, o uso de gorduras animais colabora para a redução de

impactos ambientais, evitando o destino impróprio dos resíduos que não são processados e descartados corretamente (BARROS; JARDINE, 2017).

Segundo Barros e Jardine (2017) em média, a cada ano, são produzidos no Brasil 2,5 milhões de toneladas de gordura provenientes do abate industrial de aves, bovinos e suínos. Podem ser aproveitados resíduos como o sebo bovino, a banha do porco e óleo de aves, peixes e mocotó, o rendimento com o uso dessas matérias primas chega a 70%, e se comparado a alguns óleos vegetais, o biodiesel produzido a partir da gordura animal apresenta vantagens como maior número de cetano (que mede a qualidade de ignição de um combustível para máquinas diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga); maior estabilidade de oxidação e menor índice de iodo (que indica a quantidade de insaturações presente na gordura), porém, o uso de gordura animal na preparação do biodiesel é prejudicado pela sua solidificação em temperatura ambiente e pelo percentual de enxofre maior que o encontrado nos óleos vegetais, características gerais deste tipo de material.

### **2.2.1. Gordura Suína**

Produção anual de 355 mil toneladas de graxa suína. Um suíno produz 8 quilos de banha em médio, e 1 quilo dessa banha pode ser convertido em até 750ml de biodiesel.

No início do processo, é necessário que a gordura esteja livre dos ácidos graxos livres e de umidade. É aconselhável que a matéria-prima passe por um processo de desacidificação, que pode ser realizado através da neutralização da matéria com uma solução básica, após, deve ser feita a secagem da gordura para remoção da água, evitando a posterior formação de reações paralelas que originam sabão (e diminuem a eficiência do processo) na etapa de transesterificação do óleo (EMBRAPA, 2017).

Para obtenção do biodiesel, a partir da gordura suína, indica-se a reação da matéria-prima com álcool, catalisada por um agente ácido. A catalise básica, que é a mais utilizada na maioria dos processos de obtenção do biodiesel, não é indicada, pois a graxa suína tem preferência em reagir com a base e não com o álcool, inviabilizando o processo (EMBRAPA, 2017).

### 2.2.2. Sebo Bovino

Apresenta-se como uma alternativa de matéria prima, por apresentar em sua composição, ácido palmítico, esteárico e oleico, representando aproximadamente 30%, 25% e 45%, respectivamente, dos componentes do sebo, sendo essenciais para a produção do biodiesel.

Cerca de 1,560 milhão de toneladas de sebo bovino são produzidas no país a cada ano e cada quilo de sebo pode gerar até 800 ml de biodiesel.

Para que o sebo bovino tenha condições favoráveis de aplicação na produção do biodiesel, é necessário que a umidade e a acidez livre sejam as mínimas possíveis. Etapas como desumidificação e neutralização podem ser realizadas (EMBRAPA, 2017).

### 2.2.3. Óleos de Aves

Produção média de 218 mil toneladas de óleo proveniente de gorduras de aves por ano no Brasil;

Produção que pode suprir entre 12% a 20% da matéria-prima necessária para geração da mistura de diesel com 2% de biodiesel (o B2), obrigatórios a partir de 2008 (EMBRAPA, 2017).

O óleo produzido é de boa qualidade e geralmente está adequado às especificações da Portaria ANP nº. 42, que deve ser seguida em caso da venda do produto obtido, assegurando um combustível dentro das normas e padrões de qualidade (EMBRAPA, 2017).

## 2.3. Catalizadores

O tipo de catalisador empregado é um fator determinante na velocidade da reação bem como na taxa de conversão e também pela possível reação entre o catalisador (hidróxido) e ácidos graxos. Há dois tipos de catálise: a homogênea, na qual toda reação ocorre numa só fase, e catálise heterogênea, na qual a reação ocorre em interfaces entre fases, a catálise básica homogênea é largamente adotada na transesterificação de óleos vegetais, principalmente com bases fortes



como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo e aos baixos custos dos catalisadores

Segundo Suarez et al., (2007), os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais. Contrário a esta relação de atividade, apontada para triglicerídeos usuais, foi recentemente observado que para transesterificação do óleo de mamona, catalisadores ácidos, como HCl, podem apresentar uma atividade superior à dos básicos, como o hidróxido de sódio.

De acordo com Dubé et al., (2007) também são descritos na literatura trabalhos envolvendo o uso de catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Entretanto faz-se necessário um tempo de 6 horas de reação, temperatura de 65°C e altas concentrações desse catalisador para obtenção de rendimentos pequenos de cerca de 64% em comparação com as bases iônicas tradicionais 96% em média, com um tempo de 60 minutos: hidróxido de potássio (KOH) e/ou hidróxido de sódio (NaOH).

Um álcool é uma substância cuja composição é carbono, hidrogênio e oxigênio. Apresenta no mínimo um grupo OH ligado a um carbono saturado. Os alcoóis são substâncias muito importantes para a economia mundial. Podem ser obtidos principalmente de duas fontes: por processos bioquímicos, tendo como exemplo a fermentação de fontes amiláceas (batata-doce, mandioca etc) ou ricas em sacarose (cana de açúcar, beterraba, entre outras). Seus usos variam desde combustíveis até matérias primas para os diversos tipos de indústrias: farmacêutica, alimentícia e indústria química em geral, para a fabricação de polímeros e outros materiais. A segunda fonte de obtenção seria por via química, tendo como matéria-prima certas frações do petróleo. Obtido através de bioprocessos, o etanol seria uma boa opção do ponto de vista ambiental, já que, por meio da fotossíntese, permitiria o aproveitamento do gás carbônico produzido pela sua combustão. No Brasil, é o solvente mais comum, obtido da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, ao contrário do que ocorre na quase totalidade dos países industrializados, que utilizam etanol puríssimo, obtido por via petroquímica, pela hidratação do etileno. Assim, o produto brasileiro possui uma série de componentes voláteis, subprodutos da fermentação, que lhe dão sabor e aroma, e é utilizado como bebida, conhecida

popularmente como cachaça (MANO et al., 2004)

### 3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO

#### 3.1. Rotas Tecnológicas

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que pode ser obtido através de diferentes processos, como a transesterificação e a hidroesterificação.

Por ser um combustível biodegradável, ambientalmente correto e economicamente competitivo devido à utilização de fontes renováveis de matéria-prima (óleos vegetais e gorduras animais) e catalisadores de baixo custo (Geris et al., 2007), tem adquirido espaço no mercado nacional e internacional.

O biodiesel pode ser produzido tanto por rota etílica quanto por rota metílica. A catálise básica é normalmente mais usada por razões econômicas, de disponibilidade dos catalisadores (hidróxidos de sódio e potássio), por ser mais rápida e apresentar melhor rendimento que a ácida (Ferrari et al., 2004).

Mas, qual é a melhor rota? Tanto o etanol quanto o metanol são compostos químicos da família dos álcoois que podem ser utilizados na fabricação do biodiesel. Ambos estão entre os elementos básicos dos processos de produção do combustível verde – feito por meio da reação química de transesterificação com a presença de um óleo (vegetal ou animal), um álcool (metanol ou etanol) e um catalisador.

O metanol é obtido principalmente de fontes minerais. No Brasil, o gás metano – que vem em grande medida da Bolívia – tem muita importância para a produção desse álcool. As principais vantagens dele sobre o opositor são duas: uma cadeia química curta que permite uma reação mais fácil e eficiente e o fato de o maquinário importado das usinas brasileiras está mais adaptado ao metanol do que ao etanol, sem contar que na rota metílica, há possibilidade de uma retirada mais fácil da glicerina do produto final.

Cerca de 95% do biodiesel no Brasil é produzido pela rota metílica, sendo que o principal motivo da preferência é, sem dúvida, econômico. Ou seja, hoje no Brasil é mais barato produzir biodiesel a partir do álcool metílico. Diante de tal vantagem



pode até parecer que o país já tomou sua decisão a favor do metanol. Guerra vencida? Ainda não. Tudo indica que se trata apenas da primeira batalha.

O etanol, embora hoje menos usado na transesterificação, também tem lá suas armas. O produto, de origem vegetal, tem grande disponibilidade no país. Ele é o mesmo utilizado em bebidas alcoólicas e que serve como base para o álcool combustível vendido nos postos de abastecimento Brasil afora. Por isso, já tem produção ampla o suficiente para atender também às usinas de biodiesel. E mais: é menos tóxico do que o metanol e é considerado ambientalmente mais correto, o que agrada muito do ponto de vista do marketing verde. Por fim, seu preço, ao contrário do que ocorre com o opositor, não depende das variações do mercado oscilante do petróleo.

A principal desvantagem do metanol é a sua alta toxicidade, que pode levar indivíduos expostos a ele a sofrer diversos males como cegueira e morte, exigindo muito cuidado com a sua manipulação. Exemplos não faltam de contaminação de pessoas com metanol no nosso país, as quais sofreram lesões irreversíveis e mesmo morte ao ingerir bebidas contaminadas este álcool. O metanol é produzido a partir de gás natural, sendo, portanto, um produto de origem fóssil, o que diminui um pouco a alcunha de “verde” ao biodiesel. Claro que é possível produzir o metanol a partir de biomassa, mas hoje, por razões econômicas, isso não é feito. No Brasil, o metanol, é um produto importado, diminuindo a vantagem de melhorar a balança comercial do país ao substituir o diesel importado por um produto totalmente nacional. Pensando nestes três argumentos, seria fácil pensar que o etanol seria a escolha natural, pois a sua toxicidade é muito menor, é um produto de origem vegetal e nacional. Mas por que isso não acontece? Quem já foi para uma bancada de laboratório ou trabalha numa fábrica conhece muito bem a resposta para esta pergunta: é muito mais fácil fazer biodiesel com metanol (levando em consideração um combustível que atende as especificações de qualidade da ANP, e não simplesmente a uma mistura obtida a partir da reação de transesterificação de um óleo).

Existem duas razões que tornam a rota metílica mais fácil. A primeira é a própria reatividade do metanol. Diversos trabalhos mostram que, independentemente do catalisador ou das condições em que se realize a transesterificação, o metanol será sempre mais eficiente que o etanol, seja em

velocidade quanto no rendimento final da reação conforme evidenciado nos resultados dos estudos de Oliveira et al (2018) na Tabela 1.

**Tabela 1 – KOH em diferentes condições de transesterificação.**

Catalisador KOH %molar	Ésteres Metílicos				Ésteres Etílicos			
	Separação de fases	Rendimento %(a 25°C)	Separação de fases	Rendimento %(a 25°C)	Separação de fases	Rendimento %(a 25°C)	Separação de fases	Rendimento %(a 25°C)
0,3	Sim	77,1	Sim	61,5	Sim	61,4	Não	-
0,5	Sim	94,8	Sim	85,9	Sim	76,1	Sim	73,6
0,6	Sim	93,3	Sim	92,9	Sim	77,3	Sim	75,9
1	Sim	93,6	Sim	92,6	Sim	88,1	Não	-
1,6	Sim	75,9	Sim	87,5	Sim	75,7	Não	-

De fato, pode-se otimizar a transesterificação etílica e se obter altos rendimentos, mas será necessário um maior excesso de álcool, maior temperatura e maior tempo. Estas condições mais drásticas acarreta num maior custo de produção. Por outro lado, sabe-se também que o etanol favorece a formação de emulsões no final da reação, sendo necessário destilar o álcool para conseguir uma boa separação da glicerina, o que dificulta e encarece a purificação do biodiesel.

Assim, a rota etílica somente é eficiente se o custo do etanol for bem mais baixo do que o do metanol. No entanto, quem acompanha os preços dos dois álcoois sabe que, mesmo sendo importado, o metanol tem apresentado sempre um preço inferior, o que explica a opção que a nossa indústria de biodiesel tem feito pelo metanol.

No entanto, caso essa realidade do mercado se altere, não tenho nenhuma dúvida de que temos tecnologia suficiente para produzir biodiesel etílico de alta qualidade. Mas para conseguir “ganhar a guerra”, a missão do etanol, dizem os especialistas, é reduzir o custo operacional, onde sua competitividade depende diretamente do preço e das condições que a usina tem na aquisição produto. Quem opera com etanol gasta mais produto. Para ser competitivo em relação ao metanol, o etanol precisaria ser em média 25% mais barato, além de que o consumo específico do etanol é cerca de 40% maior e os investimentos e consumo de energia também são maiores que os necessários para o metanol.

Por tudo isso, a competitividade do etanol, por enquanto, está ao alcance apenas das usinas que têm sua própria produção. A utilização do etanol só vale a pena para quem tem o produto ao preço de custo.

Quanto aos empecilhos técnicos para uma maior utilização do etanol no Brasil por conta da importação de tecnologia das usinas, há quem diga que a questão possa se resolver em médio prazo, pois as empresas ainda estão no início da curva de aprendizagem do processo produtivo, mas com o avanço dessas tecnologias pode-se superar alguns obstáculos na rota de produção com o etanol.

Um aspecto que mostra que as usinas estão atentas a possíveis mudanças na rota utilizada para a produção de biodiesel é que grande parte delas assumiu o modelo “flex”. Ou seja, podem funcionar tanto à base de etanol quanto de metanol. É o caso das usinas da Brasil Ecodiesel e da Barralcool. A questão central na hora de optar entre um ou outro reagente é o preço. Acredita-se que tão logo os preços estejam competitivos, a rota natural será o etanol, devido ao seu balanço ambiental positivo, caráter renovável e por estar amplamente disponível no Brasil.

### **3.2. Transesterificação**

A transesterificação é o processo de conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos e glicerina, por meio de reações com álcoois, em presença de um catalisador ácido ou básico. É uma reação reversível, sendo necessário excesso de álcool para favorecer a formação dos produtos desejados. A estequiometria da reação é de 3/1 (álcool/lipídeo), porém na prática, usa-se a relação de 6/1 para aumentar a geração do produto. A espécie da oleaginosa, a razão molar, o tempo de reação, o álcool e o catalisador utilizados são fatores cruciais para se obter um bom rendimento.

O biodiesel, composto por monoésteres de ácidos graxos, pode ser obtido por esterificação de ácidos graxos com monoálcoois de cadeia curta, porém a principal rota de obtenção utilizada industrialmente, em nosso país e no mundo, é a transesterificação de triacilglicerídeos. Esses últimos são os compostos majoritários encontrados em óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, como por exemplo, sebo bovino e óleo de soja, sendo que, atualmente, essas duas matérias-primas são largamente empregadas para produção de biodiesel no Brasil. Um aspecto importante a salientar é que o biodiesel também pode ser produzido a partir de matérias-primas residuais ricas em triacilglicídeos, tais como os óleos de fritura ou resíduos industriais ou urbanos, o que sem dúvida gera um impacto positivo em questões ambientais.

O processo de obtenção de biodiesel, por transesterificação, envolve a reação de triacilglicerídeos com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos. Normalmente a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui características singulares que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois além da reconhecida capacidade de produção desse insumo no país, o etanol possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar.

É amplamente aceito que o mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja necessário o emprego de um excesso de álcool no meio de reação para promover um aumento no rendimento em ésteres.

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

A utilização de catalisadores básicos de Brønsted, como os hidróxidos e metóxidos, requer o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem grande teor de ácidos graxos livres, esses reagem com o catalisador, levando à formação de sabões. Essa saponificação, além de causar consumo de catalisador, é inconveniente, pois dá origem à formação de emulsões, fato esse que dificulta a purificação do biodiesel (separação dos ésteres e glicerina) ao final da reação. A presença de água, formada durante a reação ou presente nas matérias-primas, conduz à hidrólise dos ésteres presentes (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e monoésteres) conduzindo à formação de ácidos graxos livres e a consequente saponificação desses, como mencionado anteriormente.

Os catalisadores básicos mais utilizados industrialmente são os hidróxidos de sódio e potássio. Nesse caso, ocorre a formação de água, que como discutido anteriormente, conduzirá às reações de hidrólise e saponificação. Por esta razão, uma boa opção é a utilização de metais alcalinos no lugar dos hidróxidos, pois não ocorre formação de água.

Como já dito anteriormente, transesterificações podem ser catalisadas tanto por bases quanto por ácidos, contudo, o emprego de catalisadores ácidos de Brønsted geram grandes inconvenientes durante o processo de produção de biodiesel, principalmente, à corrosão dos equipamentos industriais e às baixas taxas de conversão, quando comparadas a sistemas que empregam bases de Brønsted como catalisadores.

Cabe salientar que os ácidos de Brønsted são excelentes catalisadores de esterificação e uma opção no caso de matérias-primas que apresentam alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores convencionais. Inicialmente faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes em presença de ácidos de Brønsted, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em presença de catalisadores básicos de Brønsted.

Outra possibilidade é a utilização de enzimas, tais como as lipases, que podem catalisar a transesterificação de triacilgliceróis. Porém, essas possuem um custo elevado e as condições adequadas e viáveis, para a condução da alcoólise em nível industrial, das mais diversas fontes de triacilglicerídeos, ainda são objeto de pesquisas.

Alternativamente, muitos trabalhos vêm sendo realizados no sentido de se buscar sistemas catalíticos que não ofereçam os problemas apresentados pelos sistemas mencionados acima. Uma das possibilidades é a utilização de catalisadores heterogêneos que possam ser reciclados e reutilizados nos processos, que nesse caso, poderiam operar em regime contínuo. Tais catalisadores podem conter em sua estrutura sítios básicos e/ou ácidos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis. Um exemplo desse tipo de catalisador são os óxidos metálicos sulfatados, que têm sido amplamente estudados. Nesse caso, um grande inconveniente está ligado à possibilidade de lixiviação da espécie sulfato para o meio de reação.

### 3.3. Hidroesterificação

O processo permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) independente da acidez e da umidade que possuem. Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação que gera, inevitavelmente, sabões afetando o rendimento dessas plantas e dificultando a separação biodiesel/glicerina. A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação, Figura 6.

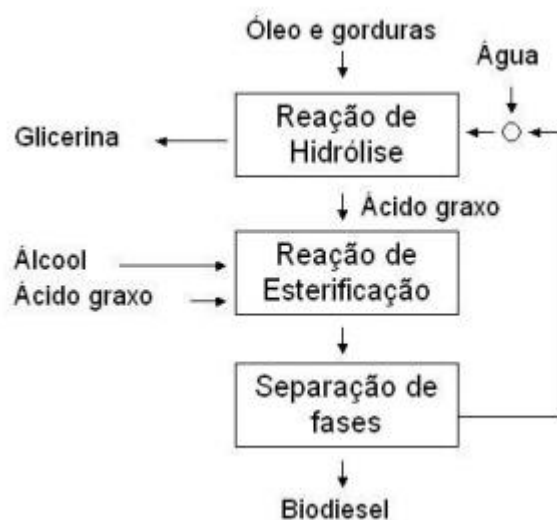


Figura 6 - Etapas do processo de hidroesterificação.

A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura ou o óleo com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos. Independente da acidez e da umidade da matéria-prima, o produto final da hidrólise possui acidez superior a 99%. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta proposadamente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a glicerina advinda da transesterificação. Matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício a partir da hidroesterificação. Isso jamais ocorre na transesterificação, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na glicerina. Atualmente, as três plantas de hidrólise (SGS, em Ponta Grossa-PR; Irgovel – Indústria Rio Grandense de Óleos Vegetais, em Pelotas-RS; e ICSG – Indústria Campineira de Sabão e Glicerina, em Campinas - SP), em operação no Brasil, atingem conversões superiores a 99%.



Após a hidrólise a glicerina é removida e os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool que “neutraliza” a acidez presente. O biodiesel é gerado com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e elevado consumo de compostos químicos. Na reação também se obtém, como subproduto, a água, que retorna para o processo de hidrólise.

## **4. MÓDULO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

### **4.1. Objetivo**

Obter o biodiesel a partir de óleo de soja e álcool anidro.

### **4.2. Reagentes**

- Óleo de soja (100 g ou 112,3 mL)
- Álcool etílico anidro p.a (45 g ou 55 mL)
- Hidróxido de sódio p.a (1 g)

### **4.3. Materiais e Equipamentos Utilizados**

- Béqueres de 250 mL;
- Pipetas;
- Pera;
- Cadinho;
- Balança semi-analítica;
- Agitador magnético;
- Estufa;
- Dessecador;
- Funil de separação.

### **4.4. Procedimento Experimental**

Para retirar a umidade do hidróxido de sódio o mesmo deve ser colocado em um cadinho e deixado na estufa na temperatura de 105°C por uma hora, após esse período o mesmo pode ser colocado no dessecador.

Com o auxílio da pipeta adicionar ao béquer 55 mL de álcool etílico com

cuidado, pois o produto é inflamável e pode causar queimaduras na pele e irritação nos olhos.

Em seguida pesar 1 grama do hidróxido de sódio que estava no dessecador em um béquer de plástico, devido ao mesmo reagir com o vidro. Esta pesagem necessita ser realizada rapidamente para evitar a absorção da água presente no ar.

Adicionar lentamente o álcool etílico no béquer contendo o hidróxido de sódio e manter sob agitação constante no agitador magnético até a dissolução total, Figura 7.

Adicionar o volume do óleo de soja no béquer, mantendo a agitação por 20 minutos.

Colocar a mistura em um funil de separação para melhor visualização da separação das duas fases, sendo uma o biodiesel e outro o glicerol.



Figura 7 – Módulo de Biodiesel.

## 5. ANÁLISE REOLÓGICA DO BIODIESEL

A análise reológica é realizada no viscosímetro Brookfield de modelo DV-III Ultra, conectado em um banho termostaticado de marca Brookfield e modelo TC-602P, onde é controlada a variação de temperatura. Esse tipo de viscosímetro, segundo Silveira (1991), é um dos instrumentos mais utilizados mundialmente nas medidas de viscosidade, em laboratórios de qualidade de indústrias químicas, alimentícias, de cosméticos e laboratórios para fins pesquisa.



Esse equipamento, Figura 8, realiza estudos reológicos bastante avançados, no qual é possível determinar a viscosidade dinâmica, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento, temperatura, velocidade, torque. Entretanto, os parâmetros que realmente importam para uma boa análise do biodiesel são a viscosidade dinâmica em função da temperatura, sendo que essa análise pode ser feita tanto como perfil de temperatura, no qual é gerada uma curva exponencial, característico desse tipo de fluido, como de forma pontual, por exemplo, toda análise feita a uma determinada temperatura.



Figura 8 - Viscosímetro Brookfield DV-III Ultra, conectado no banho térmico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.1. Objetivo

Programar o equipamento para uma análise de biodiesel.

## 5.2. Materiais e equipamentos utilizados

- Biodiesel;
- Pipeta graduada de 10 mL;
- Viscosímetro Brookfield DV-III Ultra;
- Spindle SC4-18.

## 5.3. Procedimento Experimental

Na primeira etapa, deve-se ligar o computador, posteriormente ligar o viscosímetro. Deve-se remover o suporte no qual vai ser encaixado o spindle, Figura 9 e apertar o número 1 no painel do viscosímetro, confirmando a opção *External Control*, de acordo com a Figura 10.

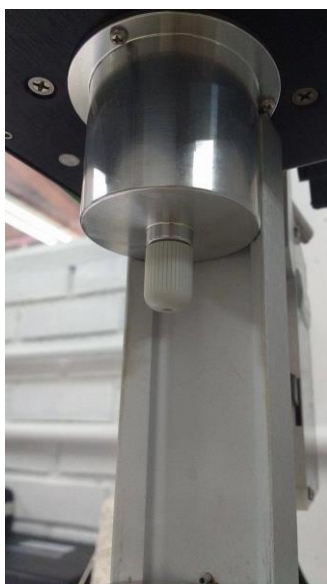


Figura 9 – Proteção do viscosímetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 10 – Painel do Viscosímetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, é necessário fazer o preparo da amostra, no qual é feito a escolha de um adaptador de amostras pequenas e o spindle SC4-18, Figura 11. Adiciona-se 6,7 mL no recipiente do adaptador, com auxílio da pipeta graduada de 10 mL. Autozerar o equipamento, conforme a Figura 12. Feito isso, conectar o spindle e verificar se todos os dados do painel do programa ReoChalc V3.3 Build 49-1 estão zerados.



Figura 11 – Spindle SC4-18.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

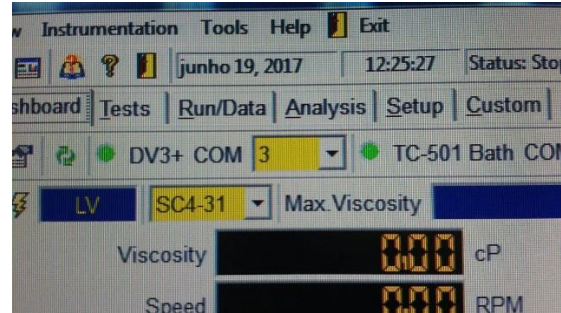


Figura 12 - Equipamento zerado e pronto para análise.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

A segunda etapa é como será feito o programa que vai analisar o biodiesel. Antes de fazer o programa, é importante colocar a velocidade gradualmente até a que se deseja, para que na hora que for iniciar o programa não dê um solavanco e descalibre o equipamento, Figura 13.

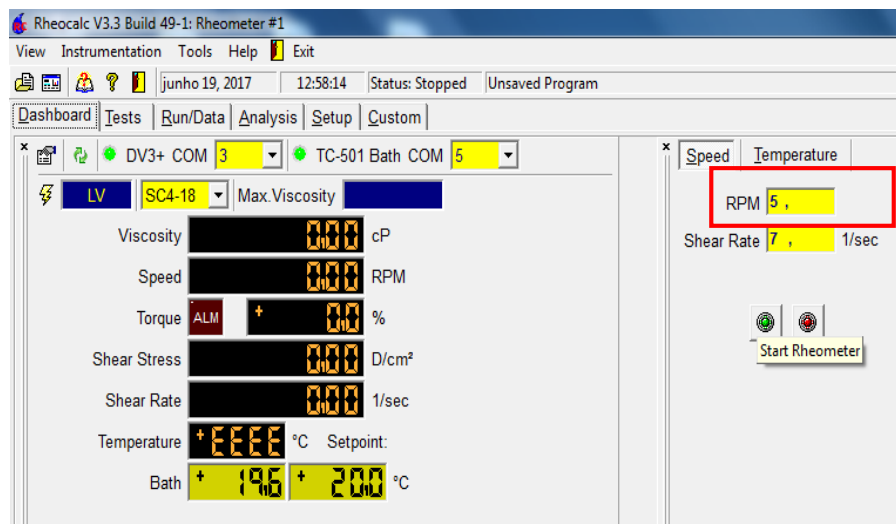


Figura 13 – Colocar velocidades graduadas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

No programa, ir na aba *tests*, em seguida *program*, e clicar em *test wizard*, apertar em *Next*. Escolher o tipo de teste “*Test type*” e selecionar *Temperature profile*, colocar o nome do spindle SC4-18 e clicar em *next*, assim como é mostrado na Figura 14.

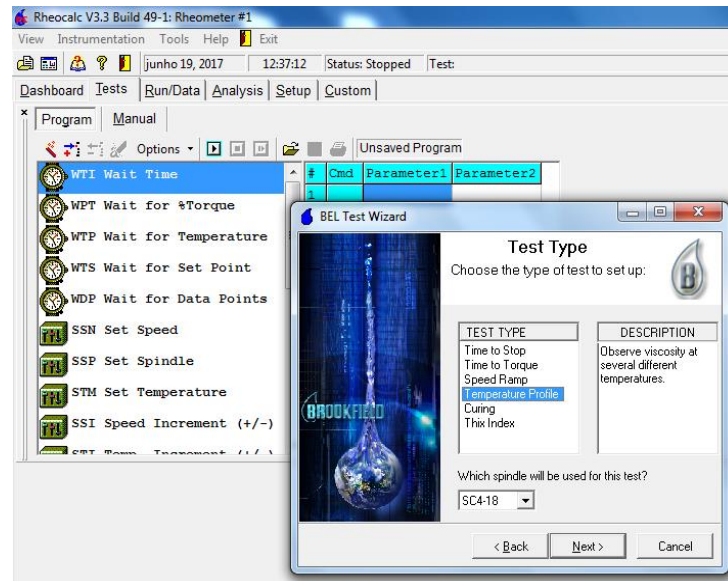


Figura 14 – Selecionando o tipo de teste.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, em *Temperature*, colocar a quantidade de temperaturas que você deseja analisar, nesse caso são 16 temperaturas, que são: 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 e 90°C. Em seguida, colocar a temperatura de início que é 15°C e de término que é 90°C. Colocar 0,1°C de erro e 5 min em soak data point, ou seja, vai ser coletado pontos de interesse de 5 em 5 min, de 5 em 5°C. E por fim selecionar a velocidade de rotação do spindle, no caso é 40 RPM, todos esses passos podem ser vistos na Figura 15.

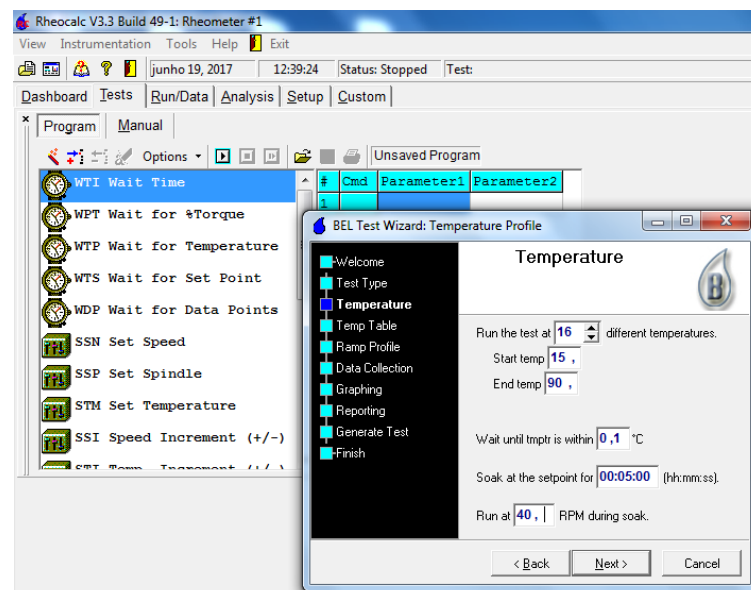


Figura 15 – Ajustando dados de temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, toda a sua programação pode ser visualizada na *Temperature Table*, de acordo com a Figura 16, apertar em *Next*.

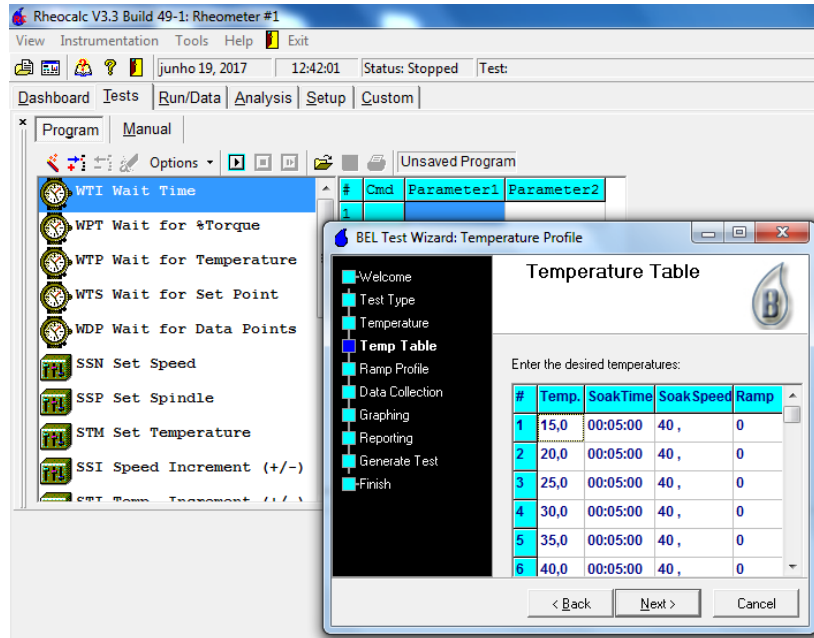


Figura 16 – Tabela dos dados da temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em *Ramp profile* selecionar 40 RPM e apertar em *Next* novamente, assim como é mostrado na Figura 17.

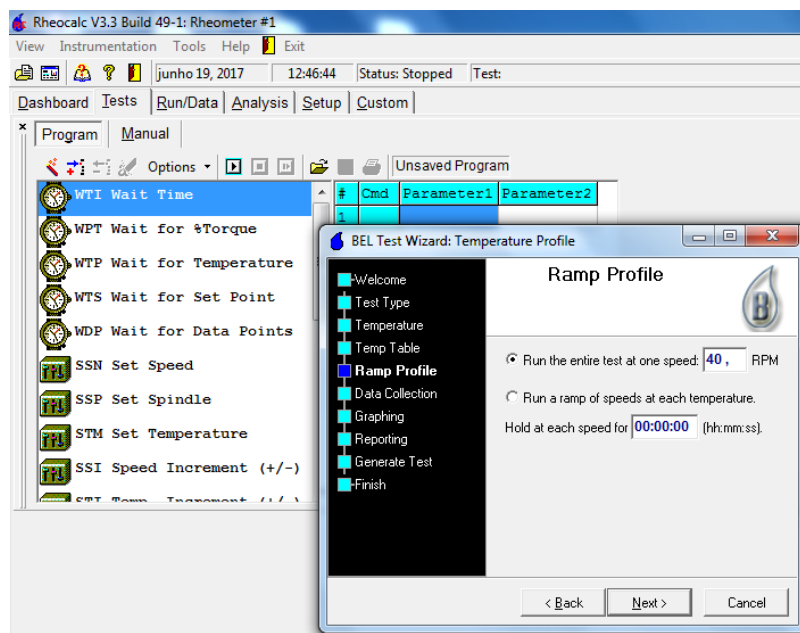


Figura 17 – Perfil da Rampa.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Quando estiver na aba *Data Collection*, selecionar a opção *Take one data point every* e colocar 30 s, ou seja, a cada 30 s o programa irá coletar um ponto, apertar em *Next*, esse passo pode ser observado na Figura 18.

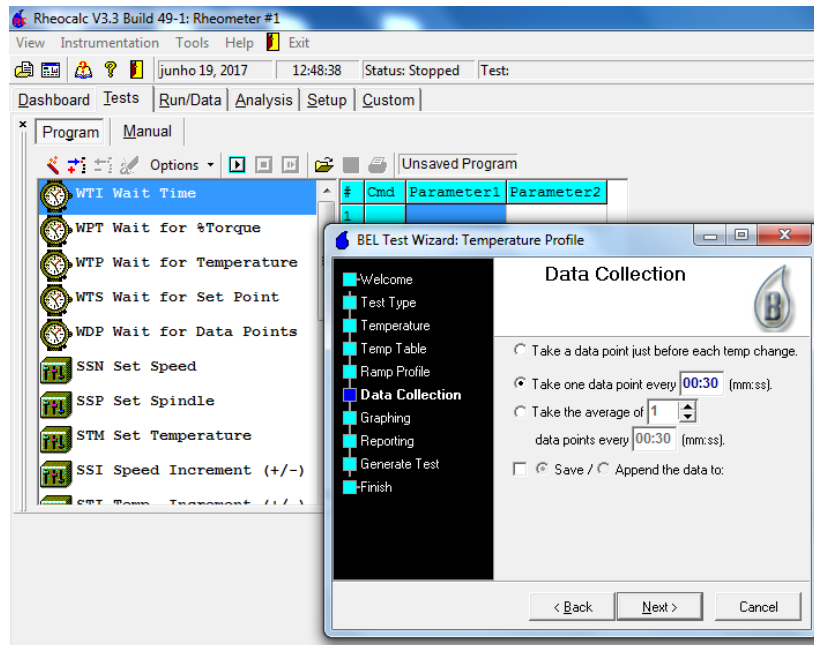
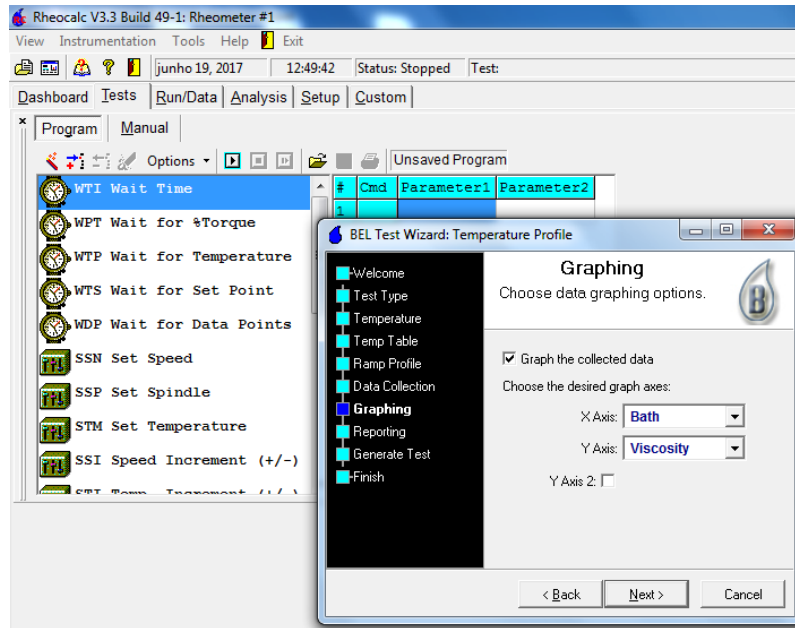


Figura 18 – Coleta de dados durante a análise.

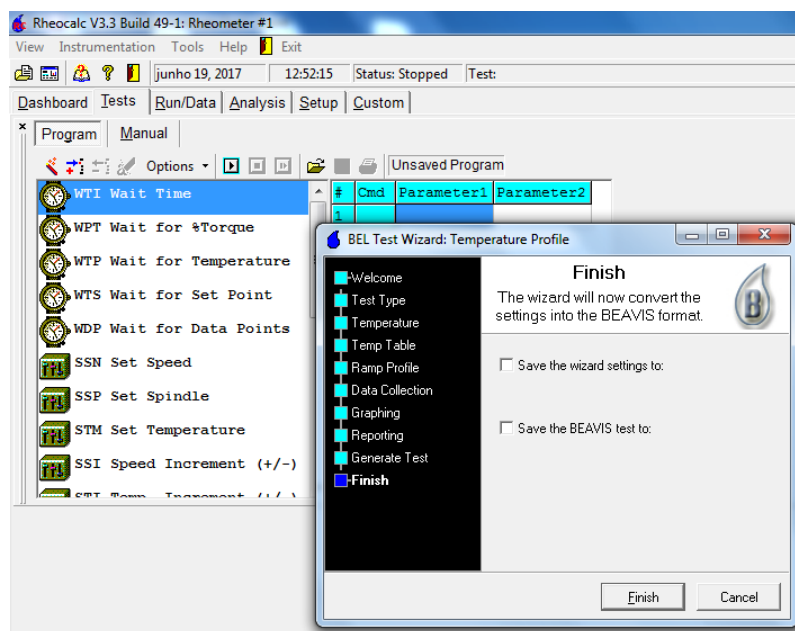
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já na última aba *Graphing*, selecionar o eixo x e colocar como “*Bath*” e no eixo y, colocar como “*Viscosity*” e clique em *next*, de acordo com a Figura 19. Clique em “*finish*” e inicie o programa, apertando em *start program*, Figura 20. **Obs: É importante lembrar que antes de iniciar o programa é interessante colocar uma rotação baixa no equipamento e ir desenvolvendo a rotação até 40 RPM.**



**Figura 19 – Colocando eixos do gráfico.**

Fonte: Elaborado pelo autor.



**Figura 20 – Finalizar programação.**

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao finalizar a análise, é gerado uma grande quantidade de dados que podem ser exportados para o Excel, como demonstra a Figura 21.

Viscosity	Speed	% Torque	Shear Stress	Shear Rate	Bath	Time	Interv	Spindle	Model	Field	Ident	DateTime
7,4234	30,3030	7,4500	2,9694	40,0000	15,0000	00:00:31,7	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:55:48			
7,4234	30,3030	7,4800	2,9694	40,0000	15,0000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:56:18			
7,4234	30,3030	7,4500	2,9694	40,0000	15,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:56:48			
7,2255	30,3030	7,3500	2,8902	40,0000	15,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:57:18			
7,2255	30,3030	7,3200	2,8902	40,0000	15,0000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:57:48			
7,3244	30,3030	7,3900	2,9298	40,0000	15,0000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:58:18			
7,4234	30,3030	7,4600	2,9694	40,0000	15,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:58:48			
7,4234	30,3030	7,4600	2,9694	40,0000	15,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:59:18			
7,3244	30,3030	7,4400	2,9298	40,0000	15,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 09:59:49			
7,2255	30,3030	7,3500	2,8902	40,0000	15,0000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:00:19			
7,2255	30,3030	7,3400	2,8902	40,0000	15,5000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:00:49			
7,2255	30,3030	7,3300	2,8902	40,0000	16,6000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:01:19			
7,2255	30,3030	7,3500	2,8902	40,0000	17,4000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:01:49			
7,2255	30,3030	7,2500	2,8902	40,0000	18,0000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:02:19			
7,1265	30,3030	7,1600	2,8506	40,0000	18,5000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:02:49			
6,9285	30,3030	7,0100	2,7714	40,0000	18,9000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:03:19			
6,8295	30,3030	6,9200	2,7318	40,0000	19,2000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:03:49			
6,8295	30,3030	6,9200	2,7318	40,0000	19,4000	00:00:30,0	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:04:19			
6,8295	30,3030	6,9100	2,7318	40,0000	19,5000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:04:49			
6,7306	30,3030	6,8300	2,6922	40,0000	19,6000	00:00:30,1	SC4-18	LV	eocalc Dat/2016 10:05:19			

Figura 21 – Dados gerados após a análise.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser feito um trabalho estatístico em diferentes softwares como o próprio Excel, Minitab, Origin entre outros, gerando gráficos como observado na Figura 22.

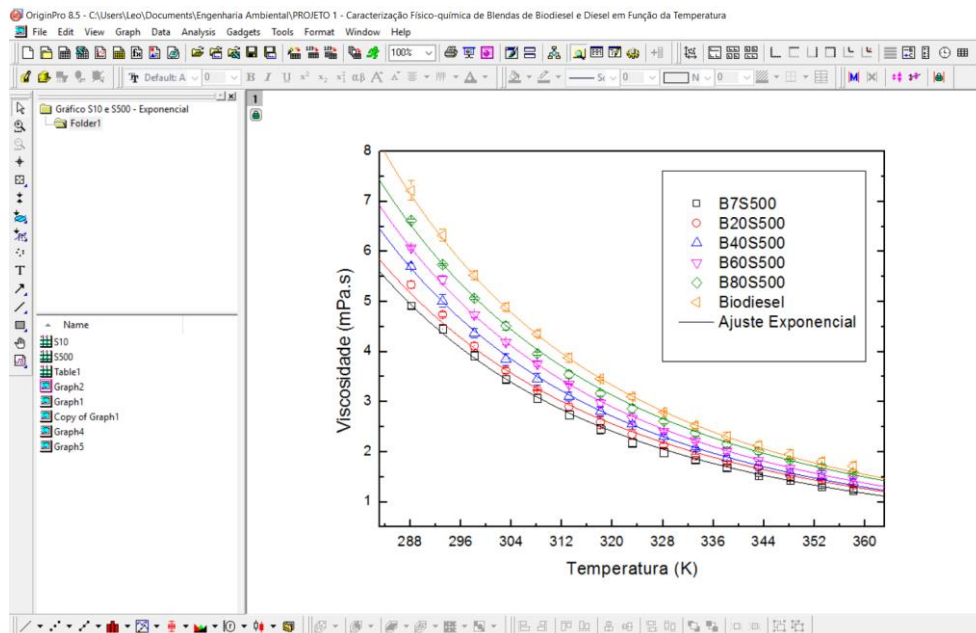


Figura 21 – Dados trabalhados no OriginPro 8.5.

Fonte: Elaborado pelo autor.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.9, n.4, p.368-378, 2005. Disponível em: <file:///C:/Users/admin/Downloads/Prospects%20of%20biodiesel%20production%20from%20vegetable%20oils%20in%20India.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2016.

BRASIL, **Lei Federal nº11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-normaatualizada-pl.html>>. Acesso em: 19 de nov. de 2016.

BRASIL, **Lei Federal nº12.490, de 16 de setembro de 2011**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2011/lei/l12490.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2011/lei/l12490.htm)>. Acesso em: 11 de junho de 2017

CAMARA ARGENTINA DE ENERGIAS RENOVABLES – CADER. **4ta. edición del Anuario de CADER +RENOVABLES 2012-2013**. 2014.

DAPIEVE, Darlan R. **Análise da influência da temperatura sobre propriedades físico-químicas de amostras de diesel, biodiesel e suas misturas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. Disponível em: <[http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1226/1/MD\\_PPGTAMB\\_M\\_Dapieve,%20Darlan%20Roque\\_2015.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1226/1/MD_PPGTAMB_M_Dapieve,%20Darlan%20Roque_2015.pdf)>. Acesso em: 17 nov. 2016.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Use of Biodiesel**. 2015.

EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB). **Statistics-The EU biodiesel industry**. 2014.

GUARIEIRO, L.L.N.; TORRES, E. A.; DE ANDRADE, J. B. **Energia Verde**. In: Alicia Ivanissevich e Angelo da Cunha Pinto. (Org.). Química Hoje. 1 ed. Rio de Janeiro: Instituto Ciência Hoje, 2012, v. 1, p. 118-125.

GUIMARÃES, Isabel G. **Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/66393/1/000149546.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Boletim mensal dos combustíveis Renováveis**, Brasília, SPG, n. 90, jul. 2015. RAMOS, L. P.; SILVA, F.R.; MANGRICH,

PIRES, Vivian; LOURENÇO, Luiz. Biodiesel e inclusão social no Nordeste. **Revista de Política Agrícola**. nº3, p. 32-42, 2015. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/138020/1/Biodiesel-e-inclusao-social.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <[http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user\\_arquivos\\_64/Biodiesel\\_Book\\_final\\_Low\\_Completo.pdf](http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf)>. Acesso em: 19 de nov. de 2016.

REGATIERE, Helton R. **Estudo da termo-oxidação em biodiesel de soja e gordura animal**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira.

REN21. **Renewables 2014 Global Status Report**. (Paris: REN21 Secretariat). 2014.

SCHUCHARDT, Ulf; RINALDI, Roberto; GARCIA, Camila; MARCINIUK, Letícia; ROSSI, Adriana V. Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a54v30n5.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

SILVA, Hellyda. **Estudo da influência do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante para o biodiesel de girassol e soja**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17763/1/HellydaKTAS\\_DISSE-RT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17763/1/HellydaKTAS_DISSE-RT.pdf)>. Acesso em: 17 nov. 2016.

SILVA, Paulo F; FREITAS, Thais S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v.38, n.3, p.843-851, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.org/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2016.

UDAETA, Miguel, et al. Comparação da produção de energia com diesel e biodiesel analisando todos os custos envolvidos. **Energ. Meio Rural**. v.5, 2004. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n5v1/039.pdf>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.2005. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**,28: 19-232.

GERIS, R.; SANTOS, N.A.C.; CARVALHO, J.R.M.2007. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**,30: 1369.

KITAKAWA, N.S.; HONDA, H.; KURIAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. 2007. Biodiesel Production usin anionic íon-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**,98: 416.