

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARLOS HENRIQUE JUNGES

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DO
BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL**

PORTO ALEGRE, 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARLOS HENRIQUE JUNGES

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DO
BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do Curso de
Química Industrial como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Químico Industrial

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

PORTO ALEGRE, 2014.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio, compreensão e incentivos prestados no decorrer de todos os momentos vividos durante o curso.

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pelos ensinamentos, orientações e receptividade ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores e colegas na qual tive o prazer de conhecê-los.

À Miriam Becker e Luiz Angeloni pelos auxílios e colaborações na realização deste estudo.

À Joyce Espíndola pelas análises de RMN.

A todos os funcionários e estagiários do LABCOM pela amizade, convívio e realização das análises referentes às especificações da ANP.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESUMO

O presente estudo analisou a viabilidade do emprego do biodiesel como combustível com relação aos aspectos econômicos, sociais e ecológicos para aquisição de opção renovável ao diesel petroquímico. Além disso, foram avaliados os parâmetros físico-químicos especificados e exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Logo, foi sintetizado biodiesel a partir das matérias-primas óleo de soja, óleo residual de fritura e óleo de arroz bruto com as condições das reações já estabelecidas por meio do emprego da metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*), na qual consiste em uma etapa de catálise básica seguida por uma catálise ácida no mesmo meio reacional. Nas amostras obtidas foram determinadas a conversão e o rendimento em biodiesel por meio da utilização de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e através de análise gravimétrica entre as quantidades usadas de reagentes e as quantias alcançadas de produtos. A análise dos espectros de RMN ^1H demonstra altos graus de conversão para o óleo de soja (100%) e para o óleo residual de fritura (98%) e rendimentos elevados em biodiesel (α_{soja} : 95,64% e α_{fritura} : 94,77%). Por meio de análise gravimétrica, foram obtidos altos rendimentos (α_{soja} : 94,81% e α_{fritura} : 90,22%) em biodiesel, além das amostras de biodiesel satisfazerem parte das características deliberadas pela ANP. No entanto, para o óleo de arroz bruto, a metodologia não se mostrou satisfatória para a obtenção de biodiesel, apresentando rendimento muito abaixo dos outros óleos utilizados. Portanto, o interesse atual na utilização de biocombustíveis a fim de atender a perspectiva de sustentabilidade tem levado ao desenvolvimento de inúmeras pesquisas com o intuito de torná-los mais atraentes.

Palavras-chave: Biodiesel. Viabilidade. TDSP.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Evolução da produção, capacidade máxima instalada e demanda mensal do biodiesel	13
FIGURA 2. Evolução da produção, capacidade máxima instalada e demanda anual do biodiesel	13
FIGURA 3. Esquema da estrutura química de um triglicerídeo	16
FIGURA 4. Transesterificação de óleos e gorduras para obtenção de biodiesel	26
FIGURA 5. Mecanismo de transesterificação por meio da catálise ácida	27
FIGURA 6. Mecanismo de transesterificação por meio da catálise básica	28
FIGURA 7. Síntese do biodiesel em escala laboratorial	32
FIGURA 8. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do óleo de soja	35
FIGURA 9. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do óleo residual de fritura	35
FIGURA 10. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do óleo de arroz bruto	36
FIGURA 11. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do biodiesel metílico de óleo de soja	36
FIGURA 12. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do biodiesel metílico de óleo residual de fritura	37
FIGURA 13. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto sem degomagem	37

FIGURA 14. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto após degomagem via metodologia TDSP com catálise básica e posterior catálise ácida 38

FIGURA 15. Espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto após degomagem via metodologia TDSP com catálise ácida e posterior catálise básica 38

FIGURA 16. Fragmento de triglicerídeo 39

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I. Estrutura química de ácidos graxos encontrados em óleos vegetais	17
TABELA II. Composição percentual média em massa dos principais ácidos graxos presentes nos óleos de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura	17
TABELA III. Características de algumas espécies vegetais do Brasil	18
TABELA IV. Normas para especificação do biodiesel	23
TABELA V. Ponto de entupimento de filtro a frio	23
TABELA VI. Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido	42
TABELA VII. Matriz de avaliação de custos	44
TABELA VIII. Comparação dos valores percentuais e globais dos combustíveis	45

ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CECOM - Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos

EN/ISO - *European Standards - International Organization for Standardization*

ICMS - Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços de Transporte Interestadual e Intermunicipal e de Comunicação

LABCOM - Laboratório de Combustíveis

MM - Massa Molar

PIS/COFINS - Programa de Integração Social - Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

RMN (¹H) - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TDSP - *Transesterification Double Step Process*

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. SITUAÇÃO ATUAL	12
3. OBJETIVO	14
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4. ESTADO DA ARTE	15
4.1 ÓLEOS VEGETAIS	16
4.2 BIODIESEL	20
4.3 NORMAS PARA ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL	22
4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO	25
4.4.1 Catálise Ácida	26
4.4.2 Catálise Básica	27
4.4.3 TDSP (<i>Transesterification Double Step Process</i>)	28
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	29
6. METODOLOGIA	30
6.1 REAGENTES E MATERIAIS	30
6.2 SÍNTESE DO BIODIESEL	31
6.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	33
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
7.1 GRAU DE CONVERSÃO E RENDIMENTO	34

7.2 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	42
7.3 ANÁLISE DE SUSTENTABILIDADE	42
8. CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

O interesse da sociedade por fontes energéticas mais atraentes, do ponto de vista ecológico, social e econômico, tem movido estudos e a procura por combustíveis de origens renováveis, menos poluentes e com custos de produção mais baratos. O biodiesel surge como uma promissora e relevante alternativa aos combustíveis fósseis, a fim de permitir a diminuição da dependência do óleo diesel convencional, visto que atende parte dos requisitos exigidos como a emissão de menos partículas nocivas e a geração de mais empregos. O principal empecilho para a sua maior comercialização é o elevado preço da matéria-prima para a sua produção.

O presente estudo analisa a viabilidade do emprego do biodiesel como combustível, com intuito de atender a questão atual da sustentabilidade, um apelo cada vez mais presente. A demanda pela utilização de biocombustíveis é também explicada pelos sucessivos aumentos nas tarifas dos combustíveis fósseis refletidos pelas recentes altas nos preços do petróleo. Esta alta nos preços é devido às instabilidades políticas a cada crise internacional ou ameaça de guerra em países produtores e os decréscimos de suas reservas, além dos valores elevados de prospecção e de processamento. Os avanços tecnológicos nas metodologias aplicadas tornam menos desiguais os custos de produção com relação aos combustíveis petrolíferos.

A transformação de triglicerídeos em biodiesel para a produção de combustível já é uma realidade e tem aumentado continuamente nas últimas décadas. O emprego principalmente das matérias-primas óleo vegetal e gordura animal favorece o interesse nacional por um ciclo auto-sustentável no setor de combustíveis. O Brasil encontra-se numa posição privilegiada para o cultivo de oleaginosas (meio climático, diversidade regionalizada de espécies vegetais, vasta extensão de terras agricultáveis e ociosas para o plantio) e mostra-se com potencial de crescimento e desenvolvimento agrário.

2. SITUAÇÃO ATUAL

A inclusão do biodiesel na conjuntura energética no Brasil teve início com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005a). Esta lei estabelece as especificações exigidas para a comercialização e impõe a obrigatoriedade de utilização do mesmo para o fim combustível na forma de mistura com o diesel petroquímico. Inicialmente, o percentual mínimo de biodiesel previsto na mistura era de 2% e, durante o ano de 2014, este percentual aumentou gradualmente até 6%. A Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014 determina hoje esse parâmetro fixado em 7% (BRASIL, 2014a). As diretrizes do programa implicam que as usinas produtoras que comprem mais de 70% da matéria-prima produzida por pequenos agricultores, beneficiando-os socialmente, recebem um Selo de Combustível Social, o que lhes garante prioridade na venda do combustível em leilões realizados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e favorecendo o ciclo produtivo (GLOBO, 2011).

O biodiesel gerado no Brasil é originado basicamente da soja (77,26%) e do sebo bovino (15,64%), incluindo também gordura de frango (3,87%), óleo de algodão (1,00%) e outras matérias-primas. 60 usinas de beneficiamento são autorizadas para a operação em todo o país, a maioria está concentrada nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul, correspondendo a uma capacidade total aproximada de 21155 m³/dia. Há ainda uma nova planta autorizada para construção e duas indústrias para aumento de capacidade de produção, possibilitando um acréscimo de 4% na disposição atual instalada. As Figuras 1 e 2 apresentam a evolução de produção, a capacidade máxima instalada e a demanda mensal e anual, respectivamente, do biodiesel produzido no país (ANP, 2014a).

A partir de 2013, o Brasil passou a ser o segundo maior consumidor de biodiesel, ficando atrás somente dos Estados Unidos (BRASIL, 2014b). Neste mesmo ano, o Brasil se tornou o terceiro maior produtor de biodiesel no mundo, inferior apenas aos Estados Unidos e à Alemanha (RURALCENTRO, 2013). A produção de biodiesel foi de 2,9 bilhões de litros em 2013 quando estava em vigor a mistura de 5% de biodiesel e passará para 3,5 bilhões de litros até dezembro deste ano com o aumento para 6% e tende a subir para 4,3 bilhões de litros em 2015 com a porcentagem subindo para 7% em novembro de 2014. Ainda assim, a ociosidade das usinas será aproximadamente de 45%, demonstrando que o país pode elevar o consumo sem afetar a oferta de matérias-primas (BRASIL, 2014c, APROBIO, 2014a). Além disso, foram economizados R\$ 11,5 bilhões em importações de diesel fóssil de 2008 a 2011, evitando a

emissão de 11 milhões de toneladas de gás carbônico. Com a mistura de 7% sendo adotada, serão importados menos 1,2 bilhões de litros de diesel por ano, evitando danos ambientais e gastos. No aspecto social, o número de famílias beneficiadas cresceu de 28.656 em 2008 para cerca de 85.000 em 2013, com boa parte dos ganhos fornecidos pelas assistências técnicas das usinas (APROBIO, 2014b).

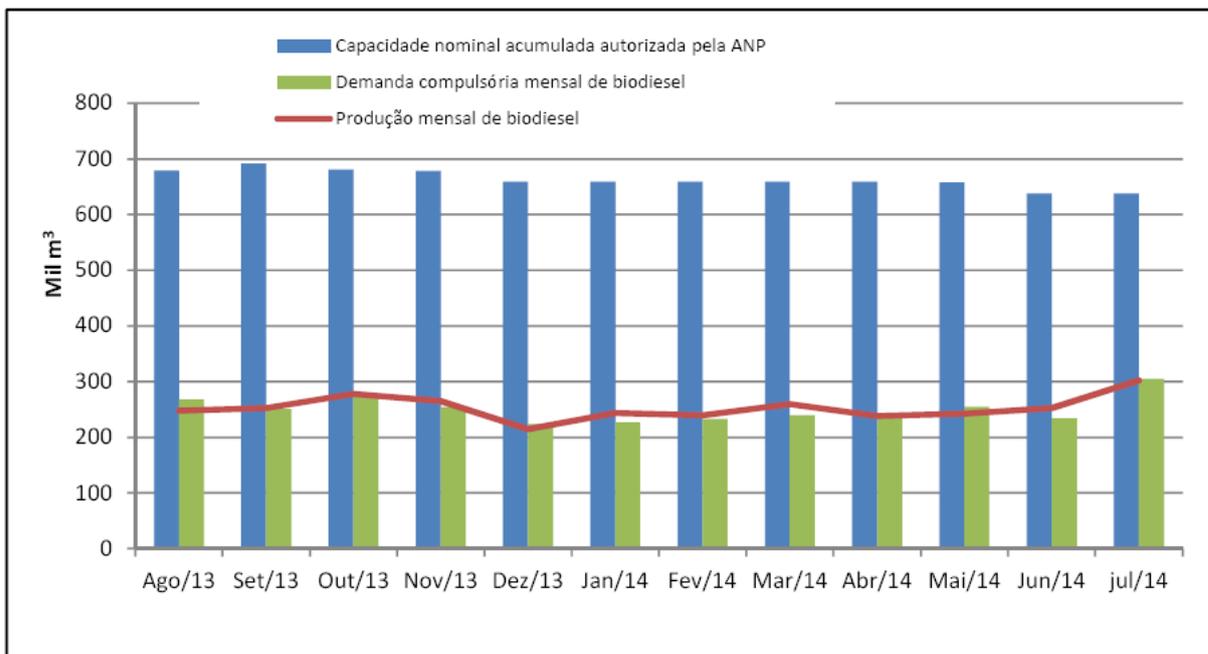


Figura 1. Evolução da produção, capacidade máxima instalada e demanda mensal do biodiesel. Fonte: ANP, 2014a.

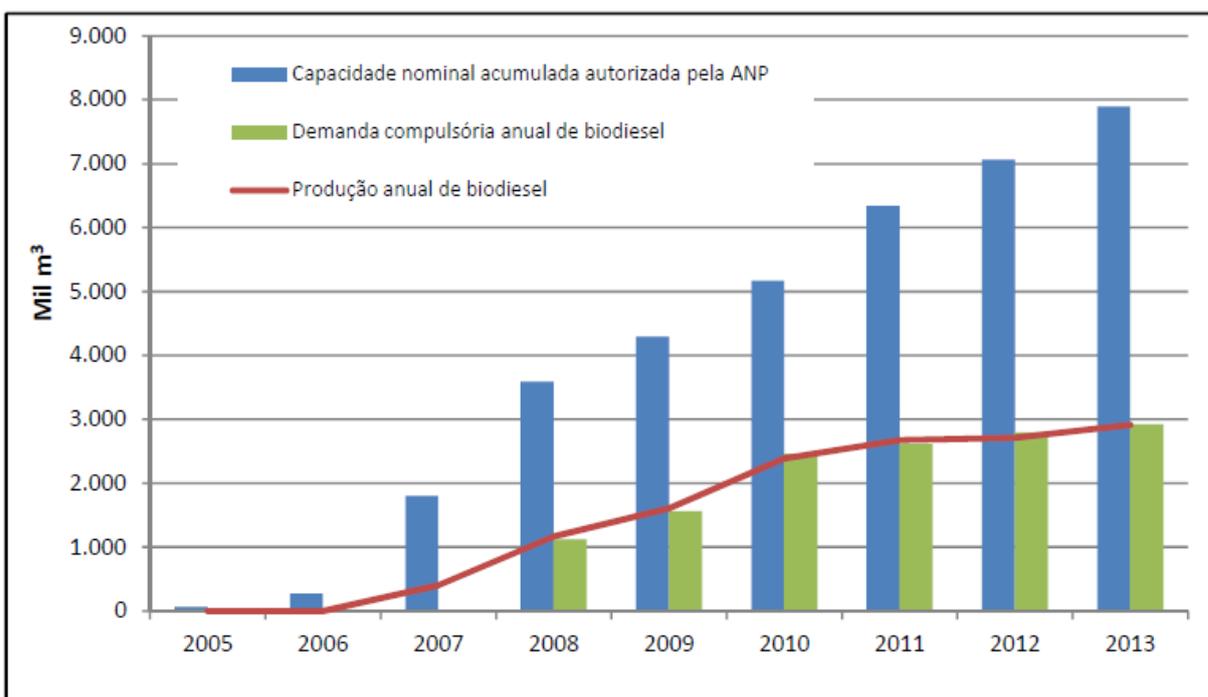


Figura 2. Evolução da produção, capacidade máxima instalada e demanda anual do biodiesel. Fonte: ANP, 2014a.

3. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo central avaliar a viabilidade de utilização do biodiesel como combustível por meio da conversão e do rendimento, além dos aspectos ecológicos, sociais e econômicos. Para tanto, foi empregada a metodologia TDSP com condições reacionais já estabelecidas. As matérias-primas empregadas para a produção de biodiesel foram: óleo de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter biodiesel a partir de óleo de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura via metodologia TDSP;
- Avaliar a eficiência do processo por meio da conversão e do rendimento em ésteres metílicos da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H);
- Avaliar o rendimento em ésteres metílicos através de análise gravimétrica;
- Caracterizar a qualidade dos produtos obtidos por meio de ensaios físico-químicos regulamentados pela ANP;
- Avaliar a melhor matéria-prima para a produção de biodiesel dentre as escolhidas neste trabalho.

4. ESTADO DA ARTE

O emprego de combustíveis a partir de fontes limpas e renováveis remete-se a origem da construção de motores, onde Rudolf Diesel, inventor da máquina que leva seu nome, foi um dos pioneiros ao perceber a importância da utilização de óleos vegetais como combustível. Apesar dos óleos serem irrelevantes em sua época, Diesel afirmou que seriam tão notórios quanto o petróleo e o carvão no futuro e presumiu o desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. Em 1900, durante uma exposição em Paris, Diesel e colaboradores demonstraram o funcionamento bem-sucedido de um motor com óleo de amendoim (KNOTHE, 2010, GUNSTONE, 2001, BALAT, 2008). Todavia, a idéia fundamental sugerida por Diesel foi esquecida quando a indústria petroquímica começou a produzir óleo refinado batizado de “Óleo Diesel”, que passou a ser largamente utilizado por ser mais barato que os demais combustíveis.

No início do século XX, a fartura de reservas de petróleo e os reduzidos valores de seu processamento desestimularam o desenvolvimento de estudos relativos à utilização de combustíveis de origem vegetal, que somente seriam reavidos durante a II Guerra Mundial devido à forte escassez de combustíveis pelos cortes de abastecimento. Neste período, o pesquisador belga Chavanne, em 1937, propôs em sua patente o método de síntese do que pode ser designado de primeiro biodiesel (termo citado pela primeira vez só em 1988 por um trabalho chinês), onde é descrita a transesterificação ácida do óleo de palma para aquisição de ésteres etílicos para uso como combustível (KNOTHE *et. al.*, 2006, BALAT, 2008). Porém com o término do conflito, novamente a busca por novas tecnologias para aplicação de triglicerídeos como combustíveis foi reprimida. O petróleo e seus derivados tornaram a ingressar nos países a preços acessíveis, devido ao descobrimento de numerosos poços de petróleo em todo o mundo, especialmente no Oriente Médio.

Entretanto, na década de 1970, houve elevação do preço do petróleo por duas grandes crises, retomando os debates sobre o aproveitamento de óleos e gorduras como combustíveis (BALAT, 2008). Várias análises referiam os obstáculos com relação ao uso de óleos *in natura* como combustíveis: a formação de depósitos de carbono no sistema de injeção, o entupimento nos filtros pela incompleta combustão na câmara de ignição devido a sua elevada viscosidade cinemática e a presença de glicerol, impróprio para utilização como combustível (KNOTHE *et. al.*, 2006, MEHER, 2006). Como saída, quatro alternativas foram buscadas: transesterificação, pirólise, diluição e micro-emulsificação, na qual a transesterificação com

álcoois passou a ser o método mais utilizado para diminuir a viscosidade dos óleos, permitindo o isolamento dos ésteres do glicerol para fins energéticos (DEMIRBAS, 2009a). O proveito como combustível dos ésteres oriundos de óleos vegetais, frente aos derivados fósseis, não exibe a mesma significância nos dias presentes, porém o crescente valor destes produtos é evidente.

4.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais e as gorduras animais são formados por triglicerídeos, ésteres alquílicos de ácidos graxos, consistindo em uma molécula de glicerol ligada a três estruturas de ácidos carboxílicos de cadeia longa segundo a representação da Figura 3. Os triglicerídeos quando estão à temperatura ambiente recebem a denominação de óleo na condição líquida e de gordura no estado sólido (DA SILVA, 2013). Cada espécie de óleo vegetal proporciona diferentes ácidos graxos e esses correspondem entre 94 e 96% do peso total do triglicerídeo (GUNER, 2006).

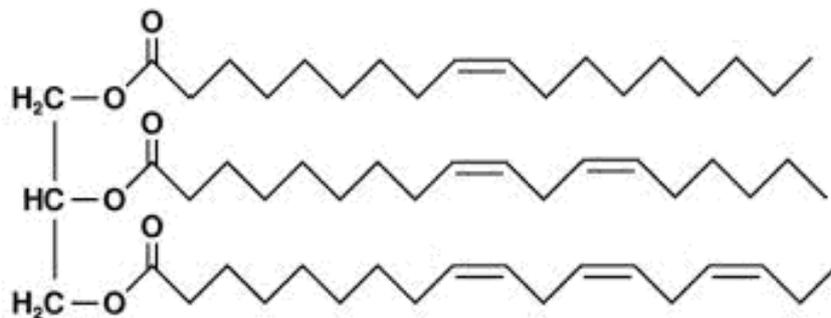


Figura 3. Esquema da estrutura química de um triglicerídeo.

As propriedades de cada triglicerídeo estão ligadas às proporções dos diferentes ácidos graxos presentes e também estão relacionados ao número de átomos de carbono, grupamentos químicos e insaturações na cadeia de ácido graxo. A Tabela I expõe a estrutura química de alguns ácidos graxos localizados em óleos vegetais e a Tabela II exibe a composição percentual média em massa dos principais ácidos graxos encontrados nas matérias-primas escolhidas neste trabalho: óleo de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura.

Tabela I. Estrutura química de ácidos graxos encontrados em óleos vegetais.

Nome	Fórmula	Estrutura Química
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Estearílico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ - CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido α-Eleostearílico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH-CH(OH)-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Vernólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(O)CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Licânico	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₄ C(O)(CH ₂) ₂ COOH

Fonte: GUNER, 2006.

Tabela II. Composição percentual média em massa dos principais ácidos graxos presentes nos óleos de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura.

Ácido Graxo (NC:ND)	Óleo de soja (%)	Óleo de arroz bruto (%)	Óleo residual de fritura (%)
Ácido Palmítico (16:0)	9,9	16,9	4,7 - 14,5
Ácido Estearílico (18:0)	3,9	1,7	1,4 - 5,9
Ácido Oléico (18:1)	21,3	40,5	52,9 - 65,8
Ácido Linoleico (18:2)	56,0	36,2	15,4 - 20,7
Ácido Linolênico (18:3)	7,1	1,6	4,1 - 8,8

Onde NC: número de carbonos e ND: número de ligações duplas.

Fonte: Adaptado de ZAMBIAZI *et. al.*, 2007 e RICE *et. al.*, 1997.

Uma série de matérias-primas pode ser usada para a fabricação de óleos vegetais e gorduras animais para a produção do biodiesel, tais como soja, linhaça, canola, oliva, girassol, coco, algodão, amendoim, arroz, dendê, resíduo de fritura, sebo animal, entre outras (DEMIRBAS, 2009a). A preferência pela matéria-prima é dada usualmente pelos pontos de vista econômico e geográfico (KNOTHE *et. al.*, 2006). Um outro aspecto que deve ser avaliado para a seleção do material de partida é a porcentagem em óleo de cada oleaginosa e a vinculação entre produção de óleo por unidade agrária (kg de óleo/hectare por ano), conforme representado pela

Tabela III. Entretanto, apesar da alta produtividade em termos de rendimento, deve-se observar o custo da matéria-prima e a tradição agrônoma de cada região. Como exemplo, dendê apresenta maior rendimento de óleo do que a soja, porém a soja possui uma cadeia produtiva já consolidada, reduzindo o valor da oleaginosa e favorecendo o seu uso (PORTAL BRASIL, 2010).

Tabela III. Características de algumas espécies vegetais do Brasil.

Espécie	Nome científico	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de colheita por ano	Rendimento (t óleo ha⁻¹)
Dendê	<i>Elaeis guineensis</i> L.	Amêndoa	22	12	3 - 6
Coco	<i>Cocos nucifera</i> L.	Fruto	55 - 60	12	1,3 - 1,9
Babaçu	<i>Orbignya phalerata</i> Mart.	Amêndoa	66	12	0,1 - 0,3
Girassol	<i>Helianthus annus</i> L.	Grão	38 - 48	3	0,5 - 1,9
Canola	<i>Brassica napus</i> L.	Grão	40 - 48	3	0,5 - 0,9
Mamona	<i>Ricinus communis</i> L.	Grão	45 - 50	3	0,5 - 0,9
Amendoim	<i>Arachis hypogea</i> L.	Grão	40 - 43	3	0,6 - 0,8
Soja	<i>Glycine Max</i> (L.) Merril	Grão	18	3	0,2 - 0,4
Algodão	<i>Gossypum hirsutum</i> L.	Grão	15	3	0,1 - 0,2

Fonte: Brasil, 2005b.

Em várias nações, há restrições de culturas para serem aproveitadas em grande escala e de forma contínua para a produção de biodiesel como a colza na Europa e a soja nos Estados Unidos. O Brasil, embora use a soja de modo predominante, assume uma posição privilegiada para utilização de uma enorme variedade de oleaginosas, sobretudo por possuir terras cultiváveis e ociosas. A criação de um sistema de rotação de culturas, com plantação de espécies designadas à usina de biodiesel nos períodos em que outras culturas comerciais estão fora de sua estação de cultivo, é benéfica para evitar as oscilações de preço das oleaginosas (BIODIESELBR, 2014).

Numerosos espécimes estão em períodos de investigações e desenvolvimento tecnológico para no futuro serem utilizadas em extensa escala. Neste contexto, insere-se a mamona, um caso particular de oleaginosa em que o seu aproveitamento para a produção de biodiesel era

considerado como solução para o desenvolvimento da região semi-árida brasileira com a geração de empregos. A alta resistência a estiagem e o elevado teor de óleo são atributos que justificavam a utilização da mamona, todavia a desorganização das cooperativas dos produtores rurais, a falta de capital para investimentos na produtividade para atender a elevada demanda e a deficiência de assistência técnica, somado ao alto valor do insumo e a presença de insaturações que reduzem a estabilidade oxidativa com formação de saponificação, resultou na inviabilidade de seu emprego neste momento (REPÓRTER BRASIL, 2014, DA SILVA, 2008).

Outros aspectos negativos a considerar na mamona são a alta toxicidade da substância ricina presente no óleo extraído, a elevada viscosidade podendo prejudicar o funcionamento do sistema de injeção e a não concorrência com o fim alimentício, pois não é adequado ao consumo humano, ficando o produtor dependente apenas do mercado de biodiesel. No entanto, hoje usinas instaladas na região compram mamona, esmagam as sementes e vendem o óleo para indústrias de alimentos, remédios e tintas (REPÓRTER BRASIL, 2014, DA SILVA, 2008).

A disputa de utilização dos óleos vegetais como combustível e alimento é outro ponto a se considerar (KNOTHE, 2010). O princípio de aplicação do óleo excedente produzido era para a produção de biodiesel, visto que o proveito comercial na cultura de oleaginosas depara-se no farelo e não no óleo. Porém, organizações sociais começaram a se inquietar devido à crescente geração de biodiesel, já que o material de valor nutritivo e alimentar estaria sendo modificado em prol do combustível (PINZI *et. al.*, 2009). Na procura por opções viáveis de triglicerídeos, diversos exemplares estão sendo observados para abrandar esta dificuldade como o uso de óleos e de gorduras residuais de frituras procedentes de processamentos comerciais, domésticos e industriais, o sebo de animais da produção de carnes e de couros e a extração de óleo de algas (YAAKOB *et. al.*, 2013, KRAUSE, 2008, CHISTI, 2007, CHEN *et. al.*, 2012).

O óleo e sebo residuais proporcionam gasto de aquisição baixo ou nulo com elevada disponibilidade anual, além de oferecer uma resposta econômica viável com relação a um tratamento caro de descarte. A logística de coleta da matéria-prima é a maior dificuldade por se encontrar pulverizada em diversos pontos na malha urbana (BRASIL, 2004). Já as algas produzem alta quantidade de biomassa em menor tempo do que as costumeiras culturas oleaginosas, como o gênero *Chlorella protothecoides* que gera elevado teor de óleo nas células ao se desenvolver (MIAO, 2006).

4.2 BIODIESEL

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é definido como: “um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão” (BRASIL, 2005a). O biodiesel é formado por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivado das matérias-primas graxas óleo vegetal ou gordura animal (ANP, 2014b). Hoje a transesterificação é o método mais utilizado pelas usinas para a produção de biodiesel (MA, 1999) via rota catalítica ácida, básica ou enzimática (ENWEREMADU, 2009, MARCHETTI, 2007) devido aos diferentes teores de ácidos graxos presentes no óleo, todavia outras modificações na metodologia têm sido pesquisadas (GUZZATTO, 2011, LOTERO *et. al.*, 2005, WANG *et. al.*, 2007).

O biodiesel é empregável em máquinas de ciclo Diesel, com ignição por compressão da mistura ar/combustível, pela circunstância de suas estruturas serem longas e lineares similares aos alcanos encontrados no diesel petroquímico. O desempenho é insuficiente em motores de ciclo Otto, com ignição por faísca e aplicado para a gasolina, com cadeias curtas e ramificadas, aonde o etanol surge como alternativa. Isto ocorre devido às propriedades de octanagem e de número de cetano dos produtos serem opostos para cada tipo de força motriz, sendo que as ligações duplas não localizadas no término da estrutura e o comprimento da cadeia, respectivamente, diminuem e aumentam a característica do índice de cetano. A existência de resíduos de glicerol também provoca a redução do índice de cetano pela formação de depósitos na câmara de combustão (GUZZATTO, 2010).

Inúmeros benefícios justificam o aproveitamento do biodiesel para o fim combustível colaborando para ampliação energética e diminuição da dependência do petróleo. Com relação aos aspectos ambientais, o biodiesel possibilita a redução da poluição atmosférica com emissão de menos partículas nocivas como CO_x, SO_x e hidrocarbonetos devido a combustão ser mais completa, diminuindo eventuais problemas respiratórios na população, além de ser gerado por fontes renováveis, díspar do diesel convencional que é produzido a partir de material fóssil. A não presença de enxofre e de aromáticos como o benzeno que é altamente cancerígeno são outros proveitos ecológicos provenientes do biodiesel (ENCINAR, 2007).

As vantagens das questões sociais englobam a geração de novos empregos e criação de renda no setor agrário, segurando o trabalhador no campo e reduzindo o êxodo rural para os centros urbanos, uma vez que os setores de exploração, processamento e transportes de derivados petroquímicos absorvem menos mão-de-obra do que o biodiesel. A capacidade de ser fabricado por

grandes indústrias ou por pequenas propriedades de agricultura familiar, onde podem se articular por meio de cooperativas para alcançar a produção ambicionada, e a proteção pela ANP aos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e disponibilidade são outros benefícios sociais do biodiesel (BIODIESELBR, 2014).

Outros pontos vantajosos do biodiesel são a de substituir o diesel nos motores de compressão (caminhões, tratores ou máquinas) sem necessidade de grandes adaptações e de poder ser usado puro ou em combinação com o diesel, onde se emprega o prefixo “B” seguido do percentual de biodiesel (B5 equivale a uma mistura com 5% de biodiesel), já que é miscível em qualquer proporção de mistura devido às características similares entre ambos. O biodiesel também oferece semelhante viscosidade com relação ao diesel e ótima lubricidade, que reduz o desgaste do sistema de ignição podendo aumentar a durabilidade do motor. Ainda, possui ponto de fulgor maior que o diesel, resultando em risco de explosão baixo tornando fácil o transporte, o armazenamento e o manuseio, e elevado número de cetano, que interfere na qualidade de desempenho de ignição (DEMIRBAS, 2009a, PINTO *et. al.*, 2005, ENCINAR, 2007).

Entretanto, o obstáculo fundamental para a propagação generalizada do biodiesel é o aspecto econômico do custo maior da matéria-prima óleo vegetal (PINTO *et. al.*, 2005) em analogia ao petróleo, demonstrado nos preços dos combustíveis obtidos a partir dos mesmos. Esta dificuldade pode ser compensada por medidas governamentais como leis promovendo incentivos fiscais, redução de impostos e a exigência de sua utilização, ainda que em pequenas proporções. Assim, possibilita-se alavancar a produção de biodiesel e aumentar a competitividade entre os combustíveis, permitindo, por conseguinte, diminuir as importações do diesel (DA SILVA, 2013, GUZATTO, 2010).

Deste modo, o Brasil prontamente subsidia tributos na compra de matéria-prima pelas usinas produtoras e obriga a utilização de biodiesel em forma de mistura com diesel, seguindo exemplo de outros países como a Alemanha, que isenta de tributos toda a cadeia produtiva. Outro modo de “indenizar” parte dos custos é o glicerol, coproduto gerado na obtenção de biodiesel, que apresenta grande interesse comercial para as áreas de cosméticos, tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, entre outras aplicações estudadas por grupos de pesquisa (MOTA, 2009).

Além do elevado preço da matéria-prima, outras desvantagens estão associadas para o emprego do biodiesel: baixa estabilidade a oxidação quando exposto a luz e ao ar, dificuldade de fluidez em baixas temperaturas, solvente de borrachas, superficial aumento de emissões de NO_x nos motores, maior consumo de água para produção de oleaginosas do que o óleo diesel,

competição entre o uso como alimento e como combustível e a possibilidade de desmatamentos para aumento da área agrícola para o cultivo da matéria-prima (GUZATTO, 2011, KNOTHE *et. al.*, 2006, DA SILVA, 2008).

O biodiesel também possui diversos aproveitamentos mais adiante ao uso como combustível. A produção de solvente para limpeza de praias contaminadas por petróleo, a fabricação de lubrificantes biodegradáveis e a produção de álcoois graxos para serem tensoativos de produtos de limpeza são alguns exemplos salientes de aplicações (GUNSTONE, 2001). É considerado importante ainda como matéria-prima para a síntese de polímeros como na produção de oligoésteres e poliésteres a partir da sua epoxidação (REIZNAUTT, 2009), como solvente de polimerização na geração de ésteres metílicos epoxidados (COSTA, 2011) e como suplemento nutricional no cultivo de bactérias na fabricação de poli(3-hidroxitirato) para uso biomédico (MAZUR *et. al.*, 2009).

A produção de inúmeros compostos se deve ao biodiesel apresentar insaturações em sua cadeia carbônica que reagem com facilidade através de rotas modificadas (GUZATTO, 2011). Essa elevada reatividade não é bem-vinda quando o biodiesel é usado como combustível, visto que diminui a sua estabilidade à oxidação. Logo, antioxidantes são empregados para blindar estas ligações duplas (KNOTHE, 2007) ou deve-se hidrogenar parte das ligações, sendo necessário atentar para não acontecerem prejuízos na qualidade de escoamento em baixas temperaturas, já que cadeias saturadas tendem a solidificar-se em temperaturas maiores, como no exemplo das gorduras animais.

4.3 NORMAS PARA ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

As propriedades físico-químicas do biodiesel para aplicabilidade comercial como combustível necessitam ser determinadas conforme resolvido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), seguindo as normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN), além da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A Tabela IV apresenta as análises realizadas para especificação dos distintos tipos de biodiesel produzidos neste estudo, incluindo os valores limites estabelecidos por normas e seus respectivos métodos, a fim de avaliar se os produtos obtidos apresentam qualidades serem substitutos do óleo diesel convencional (ANP, 2014b).

Tabela IV. Normas para especificação do biodiesel.

Característica	Limite	Método		
		ABNT BR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa Específica a 20 °C	850 a 900 kg/m ³	7148 14065	1298 4052	EN/ISSO 3675 EN/ISO 12185
Teor de água	máx.: 200 mg/kg	-	6304	EN/ISO 12937
Enxofre total	máx.: 10 mg/kg	15867	5453	EN/ISO 20846 EN/ISO 20884
Ponto de entupimento de filtro a frio	Tabela VII	14747	6371	EN 116
Índice de acidez	máx.: 0,50 mg KOH/g	14448	664	EN 14104
Teor de Metanol	máx.: 0,20 % massa	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110 °C	mín.: 6 h	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP, 2014b.

Tabela V. Ponto de entupimento de filtro a frio.

Unidades da Federação	Limite Máximo (°C)											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: ANP, 2014b.

O aspecto tem a finalidade de avaliar a aparência do biodiesel através de análise visual, onde se considera a detecção de partículas sólidas e a presença de água livre, que causa turbidez. Materiais em suspensão, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros nos veículos e prejudicar o funcionamento e o desempenho dos motores por provocarem entupimentos, desgastes e corrosão. O produto deve se encontrar claro, límpido e isento de água livre e de material sólido.

A massa específica a 20 °C é determinado pelo motivo de que os motores são projetados para operar com combustíveis em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Modificações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, incapacitando o alcance de uma mistura balanceada de ar/combustível na câmara de combustão, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Logo, quanto maior a massa específica, maior o potencial energético disponível no motor, visto que maior será a massa de combustível para um mesmo volume considerado, ao passo que, para valores baixos para a densidade, há redução do desempenho dos motores pela formação de uma mistura rica em ar, o que leva a perda de potência do motor e aumento do consumo de combustível. O teste é feito por meio de equipamento densímetro automático.

O teor de água necessita ser calculado, uma vez que a água é responsável por causar a hidrólise do biodiesel, decorrendo em ácidos graxos livres que comprometem a combustão, e no aparecimento de depósitos de ferrugem por processos de corrosão interna, que danificam os componentes dos sistemas de injeção e de filtragem. A presença de água também está relacionada ao desenvolvimento de microrganismos que vivem no meio aquoso e se alimentam do combustível. Como o biodiesel apresenta certo grau higroscópico, o teor de água deve ser monitorado igualmente durante o armazenamento.

O teor de enxofre não costuma ser uma dificuldade na especificação do biodiesel e geralmente os seus valores deparam-se muito inferiores ao encontrados no diesel petroquímico. As atuais diminuições atribuídas à presença deste poluente promovem perdas consideráveis de lubrificidade para o diesel convencional, sendo que o acréscimo de biodiesel, mesmo que em pequenas proporções, consegue ajustar este prejuízo, devido as excelentes características lubrificantes deste biocombustível.

O ponto de entupimento de filtro a frio de um combustível é usado para medir a menor temperatura na qual um combustível flui, sem restrições. A propriedade de escoamento a baixas temperaturas consiste em um dos maiores problemas associados à utilização do biodiesel em regiões de clima frio. A presença de componentes saturados no biodiesel aumenta seu ponto de entupimento de filtro a frio. Os valores limites desta especificação são diferenciados por região e pelos meses do ano, conforme mostra a Tabela V, e para os estados não contemplados na tabela, a temperatura permanecerá em 19 °C.

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em mg) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 g de amostra. O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, pois serve tanto para fornecer dados

que avaliam o estado de conservação do óleo, quanto para informar sobre a qualidade do produto, uma vez que altos índices de acidez podem causar corrosão no tanque de armazenamento, bem como nos motores.

O teor de metanol deve ser monitorado, pois o teor de álcool serve para avaliar o processo de purificação do biodiesel. Na análise, é empregado um cromatógrafo equipado com uma coluna capilar polar, utilizando um detector de ionização de chama. Uma fração da fase gasosa de um recipiente hermeticamente fechado, contendo a amostra em equilíbrio a 80 °C deverá então ser injetada no cromatógrafo, utilizando-se 2-propanol para calibração interna. A determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130 °C.

A estabilidade oxidativa é resolvida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação. Estes produtos de oxidação podem originar ácidos ou polímeros, que formam sedimentos, provocam o entupimento dos filtros e estragos no sistema interno de transporte de combustível. Os principais fatores que afetam a oxidação do biodiesel são a presença de agentes oxidantes como metais e micro-organismos, as insaturações nos ácidos graxos e as condições de armazenamento. Aditivos antioxidantes destinados a proteger as duplas ligações e retardar a formação destes produtos tendem a melhorar significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel. A partir de 1º de novembro de 2014, a estabilidade à oxidação terá limite mínimo de 8 horas.

4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação consiste em uma reação química entre triglicerídeos e um álcool na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando no coproduto glicerol (1,2,3-propanotriol, glicerina) e ésteres alquílicos (biodiesel) correspondentes ao álcool empregado, conforme retratado na Figura 4. Ao término da reação, encontra-se ainda na mistura componentes catalíticos, álcool, água e óleo não convertido (SAMIOS *et. al.*, 2009). A transesterificação usando catalisador básico é o de maior interesse pelas indústrias, sendo a técnica mais adotada em várias nações pelo mundo, pois superiores graus de conversão de triglicerídeos em ésteres ocorrem em breves períodos de reação (LEUNG, 2006, CARTONI, 2009).

A escolha por álcoois de baixo peso molecular, como metanol, etanol, propanol ou butanol, deve-se a menores tempos de reação, entretanto os mais empregados são metanol e

etanol, pois são mais baratos e possuem cadeias mais curtas, protegendo a maior estabilidade do biodiesel gerado (ENCINAR, 2007, MA, 1999). Em todo o mundo, a escolha preferencial é pelo metanol, uma vez que apresenta menor custo e possibilita melhor separação do glicerol, apesar de ser tóxico. Porém, para o Brasil, o uso de etanol é favorecido pela alta disponibilidade do produto a preços competitivos devido à larga escala de produção, não necessitando de importação (ENCINAR, 2007, BRASIL, 2004).

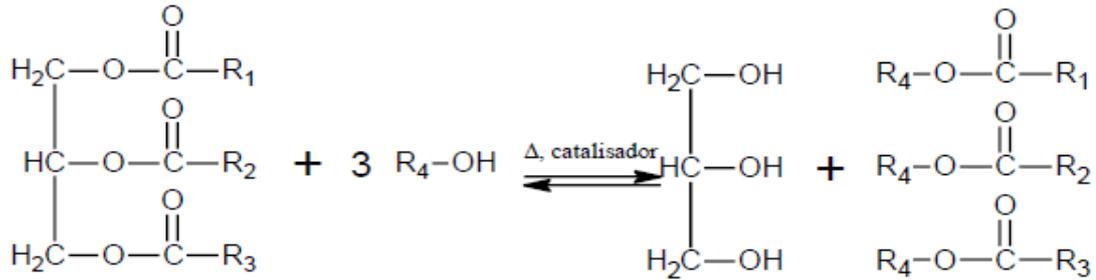


Figura 4. Transesterificação de óleos e gorduras para obtenção de biodiesel.

O processo de transesterificação é o mais trivial utilizado pelas usinas para a produção de biodiesel (LEUNG, 2010), visto que possibilita de modo simples a redução da viscosidade do óleo vegetal ou gordura animal a fim de enquadrar-se semelhante ao diesel convencional. Técnicas mais eficientes na produção de biodiesel são exploradas por meio da utilização de distintos óleos vegetais e gorduras animais como matéria-prima, vários tipos de catalisadores homogêneos, heterogêneos, enzimáticos ou resinas de troca iônica e alguns modelos de álcoois (MA, 1999, MEHER, 2006). Entretanto, as catálises homogêneas básicas e ácidas são as mais pesquisadas devido aos menores custos, aos pequenos períodos de reação e as altas conversões atingidas, ao invés dos catalisadores heterogêneos, como zeólitas, aluminossilicatos e óxidos metálicos, que se deparam com despesas maiores, embora apresentem simplicidade de isolamento e purificação dos produtos.

4.4.1 Catálise Ácida

A transesterificação via catálise ácida é recomendada quando o óleo utilizado apresenta significativa quantidade de ácidos graxos livres (FREEDMAN, 1984) e é uma técnica que proporciona altas conversões dos triglicerídeos em ésteres quando se usa grandes porções de álcool (ENCINAR, 2007), apesar de longos tempos para a reação. As condições reacionais como a temperatura, o tipo de álcool empregado e as proporções de reagentes

influenciam o rendimento e a velocidade da reação (CANAKCI, 1999). A quantidade de catalisador também tem sido examinada por pesquisadores com o desígnio de diminuir o período de reação (ZHENG *et. al.*, 2006).

Análises têm sido feitas com catalisadores ácidos visando à redução de gastos, uma vez que as reações catalisadas por bases ordenam elevada pureza dos reagentes aplicados (ZHANG *et. al.*, 2003). Os ácidos apropriados para servir como catalisadores na reação de transesterificação são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, o ácido fosfórico e os ácidos sulfônicos (PINTO *et. al.*, 2005). A seguir, na Figura 5, há o mecanismo de transesterificação por meio da catálise ácida, onde o grupo carbonila do triglicerídeo é protonado pelo catalisador ácido, permitindo o álcool agir como um nucleófilo, gerando um éster alquílico (DA SILVA, 2013).

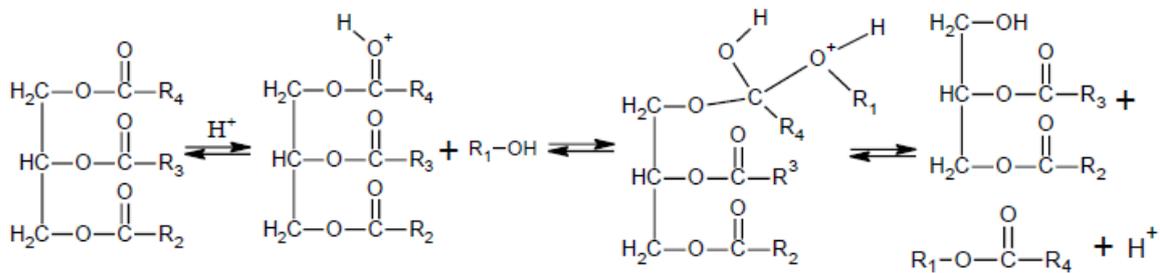


Figura 5. Mecanismo de transesterificação por meio da catálise ácida.

4.4.2 Catálise Básica

A metodologia de transesterificação através da catálise alcalina é a mais aplicada pela indústria para a fabricação de biodiesel e acontece de modo mais veloz do que com o uso de catalisadores ácidos, possuindo rendimentos satisfatórios (DEMIRBAS, 2009b). Os catalisadores básicos geralmente aproveitados são hidróxidos de sódio e de potássio, pois possuem baixo valor, grande abundância e são muito ativos (SANTACESARIA, 2012).

Conforme a Figura 6, a reação sucede inicialmente com a diluição do catalisador básico no álcool, concebendo o alcóxido, espécie ativa que ataca a carbonila do triglicerídeo, originando um composto intermediário e posterior éster alquílico (DA SILVA, 2013). Nesta transformação química, é recomendado realizar aquecimento a temperatura perto do ponto de ebulição do álcool, comumente 60 °C, para reduzir a duração da reação e também empregar um exagero de álcool para deslocar o equilíbrio para os produtos a fim de desviar de outras rotas (FREEDMAN, 1984, SRIVASTAVA, 2000).

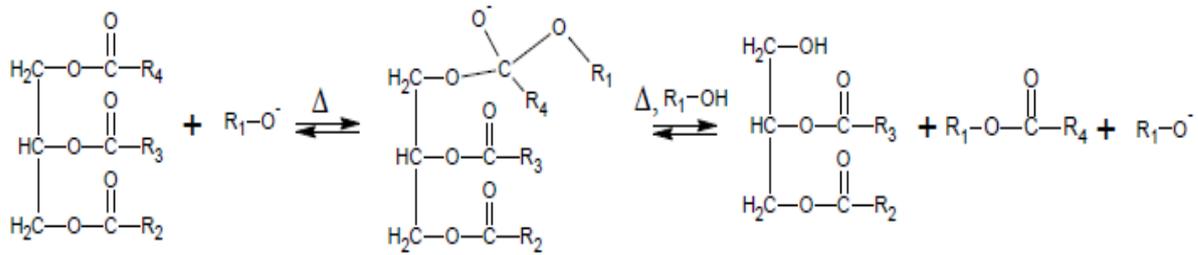


Figura 6. Mecanismo de transesterificação por meio da catálise básica.

Um cuidado do processo é o controle e a fiscalização da condição anídrica da reação, uma vez que a existência de água pode acarretar na dificuldade de hidrólise do triglicerídeo, sendo indispensável um uso maior de catalisador (MA, 1999). As restrições do método são as necessidades de reagentes de elevada pureza e os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima em ampla proporção, que podem aumentar a viscosidade do meio pela saponificação do óleo, subindo os gastos com a separação dos compostos.

4.4.3 TDSP (*Transesterification Double Step Process*)

O conceito deste procedimento é a efetivação de duas etapas de catálise, a primeira básica seguida de uma posterior ácida (SAMIOS *et. al.*, 2009, GUZZATTO, 2011). Este artifício é necessário uma vez que a catálise ácida demanda um período de reação maior do que a básica, não carecendo de produtos de elevada pureza, e, ao contrário, o uso de catalisador básico requer reagentes mais puros, porém proporciona grandes conversões em breves tempos de transformação (MA, 1999). Logo, a metodologia TDSP evita a saponificação desencadeada pela catálise alcalina com acréscimo de ácido e, ao mesmo tempo, reduz-se o período da reação, além de suprimir a necessidade de reagentes anidros.

Ao término da síntese, é simplificada a separação das fases com o biodiesel sendo a fase menos densa e o glicerol e produtos secundários a outra fase. Foi desenvolvido também estudo visando à busca pela otimização das condições reacionais na aplicação da metodologia TDSP a fim de obter melhores resultados na síntese de biodiesel (GUZZATTO, 2010). Assim, esta metodologia tem como finalidade obter um composto com baixo custo de produção e qualidade superior, possibilitando a aplicabilidade deste processo.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A procura pelo aperfeiçoamento das metodologias de produção do biodiesel com o objetivo de redução de custos e melhora no rendimento de conversão de óleos vegetais em biodiesel é encontrada na literatura em vários estudos que variam desde o uso de distintas matérias-primas e catalisadores, modificações nas etapas do processo e até a utilização de diferentes condições reacionais (HAYYAN *et. al.*, 2010, FAN, 2010, PATIL *et. al.*, 2010, SRILATHA *et. al.*, 2012, ÇAYLI, 2008).

Incluído neste contexto, no Laboratório de Combustíveis (LABCOM) do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM) pertencentes a UFRGS, o Professor Dimitrios Samios e colaboradores conduziram o desenvolvimento da metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*), um processo que visa a alcançar elevados índices de conversão e altos rendimentos em ésteres metílicos. O procedimento envolve duas etapas consecutivas de reações de catálise, sendo a primeira básica e a segunda ácida, utilizando óleos vegetais como material de partida (SAMIOS *et. al.*, 2009).

Portanto, a proposta deste estudo é avaliar a eficácia do procedimento TDSP para a obtenção de biodiesel proveniente de óleos vegetais, devendo ser uma técnica de fácil operação, boa reprodutibilidade e com o alcance de resultados satisfatórios. Outra análise é averiguar se as matérias-primas – óleo de soja, óleo de arroz bruto e óleo residual de fritura – empregadas neste trabalho se enquadram nas especificações exigidas pela ANP para aproveitamento como combustível.

6. METODOLOGIA

6.1 REAGENTES E MATERIAIS

As matérias-primas empregadas foram: óleo de soja comercial da marca PRIMOR (Bunge Alimentos, Rondonópolis/MT), óleo de arroz bruto cedido pela empresa IRGOVEL (Pelotas/RS) e óleo residual doméstico de origem óleo de soja fornecido pelo CECOM, que recebeu um tratamento prévio de filtração, necessário para remoção de partículas sólidas provenientes da fritura. O material de partida óleo de arroz bruto passou por um processo inicial de degomagem, visto que sem esta etapa, a transesterificação apresentou a formação de saponificação do óleo.

A degomagem consiste na adição de 10% de água ao óleo aquecido entre $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$, sob agitação constante, durante 30 min, para retirada de fosfolipídios, proteínas e substâncias coloidais, agentes que promovem perdas na obtenção do biodiesel. O produto obtido foi separado por centrifugação e ao óleo foi colocado sulfato de sódio anidro para retirar traços de água residual durante 6 h. Enfim, foi efetuada filtração a vácuo para remoção do sal hidratado e o óleo tornou-se adequado para a síntese de biodiesel. A seguir há uma sucinta explanação sobre os óleos empregados neste estudo.

O estímulo pela escolha do óleo de soja nesta análise deve-se por apresentar baixo preço, grande oferta no mercado, correspondendo a aproximadamente 74% da produção brasileira de óleos vegetais e 30% da produção mundial. Mais adiante, a soja é um dos grãos mais produzidos em todo o mundo, tendo um rápido ciclo de colheita e é uma cultura adaptada para produzir com parecida eficácia em todo o território nacional (BIODIESELBR, 2014, ABIOVE, 2014, UNITED STATES OF AMERICA, 2014).

A opção pelo óleo residual de fritura é de ser um composto com custo baixo ou nulo e também devido a não existência de lei para a sua reciclagem, tornando-se num problema ambiental com contaminações nos solos e nas águas. A retirada deste poluente do meio ambiente, sendo transformado em produto que gere renda, tem enorme apelo econômico e ecológico recentemente na sociedade (ARAUJO, 2010, ENCINAR, 2007).

A seleção pelo óleo de arroz bruto consiste em promover a comparação com os demais produtos propostos, além de ser um dos cereais mais cultivados no mundo e ter uma grande produção da oleaginosa no estado do Rio Grande do Sul. Apesar de possuir compostos

indesejáveis como ácidos graxos livres, fosfolipídios, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas e os seus ésteres não serem comumente utilizados para biodiesel, configura-se numa interessante matéria-prima, pois apresenta baixo número de ligações duplas contidas na cadeia, o que aumenta a sua estabilidade oxidativa para resistir à degradação natural do produto (BRUSCATTO, 2008, BOULIFI *et. al.*, 2013).

Para realização das reações, o álcool utilizado foi o metanol P.A. (CH_3OH , marca NEON, MM = 32,04 g/mol) e os catalisadores hidróxido de potássio na catálise básica (KOH, marca Dinâmica, MM = 56,11 g/mol) e ácido sulfúrico na catálise ácida (H_2SO_4 , marca F. MAIA, 95-98% P.A., MM = 98,08 g/mol). Também foi empregado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , marca Dinâmica, MM = 142,04 g/mol) na etapa de secagem do biodiesel. Clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8% D, MM = 120,38 g/mol) da marca Sigma-Aldrich foi usado como solvente nos estudos subsequentes de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H).

6.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel foi sintetizado a partir da metodologia TDSP aplicando condições reacionais já estabelecidas, com o procedimento de igual modo para o óleo de soja e para o óleo residual de fritura. Já para o óleo de arroz bruto, o procedimento foi realizado de duas maneiras, na primeira empregando habitualmente a catálise básica antes da ácida, e, na segunda, invertendo o uso dos catalisadores, com a ácida anterior à básica. Assim, foi realizada inicialmente a dissolução de 1,1 g de KOH em 80 mL de metanol em um Becker sob agitação e aquecimento a 40 °C para a formação de íon metóxi (CH_3O^-), espécie ativa da reação de transesterificação que promove o ataque na molécula de triglicérido. Em paralelo, em um balão bitubulado de 500 mL, 200 mL de óleo foi aquecido sob agitação magnética em um banho a 65 °C usando uma manta de aquecimento IKA C-MAG HS7. A razão molar álcool/óleo/catalisador foi de 10:1:0,1. Quando o sistema atingiu aproximadamente 65 °C, foi introduzida ao balão a solução preparada e iniciou-se o refluxo durante 30 min, conforme representado pela Figura 7.



Figura 7. Síntese do biodiesel em escala laboratorial.

Em seguida, foi adicionado ao balão 40 mL de metanol e 1,0 mL de ácido sulfúrico (razão molar álcool/óleo/catalisador – 5:1:0,2), com o conteúdo do balão permanecendo sob agitação e aquecimento (65 °C) por 90 min. O metanol, nas duas etapas do método, foi adicionado em excesso para garantir o deslocamento do equilíbrio para os produtos. Depois de finalizado o processo, os produtos foram resfriados até a temperatura ambiente, quando então duas fases foram formadas. A fase superior continha biodiesel com metanol e a inferior glicerol com metanol e sal sulfato de potássio, no qual por meio de filtração por gravidade usando funil de separação as fases foram separadas. O biodiesel produzido foi colocado em um balão monotubulado e acoplado a um rota-evaporador com bomba de vácuo, banho na temperatura de 70 °C e agitação para remoção do álcool metílico durante aproximadamente 15 min. Por fim, como método de purificação, o biodiesel foi submetido à lavagem com 2 porções de 50 mL de água para assegurar a retirada de sal e metanol que estavam dissolvidos, e adicionado sulfato de sódio anidro para secagem da água residual do meio, ficando em repouso por 6 h. Após o produto final passou por uma filtração a vácuo para remoção do sal hidratado e, então, tem-se o biodiesel.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Todas as amostras de soja, de resíduo de fritura e de arroz bruto foram caracterizadas através de gravimetria analisando as quantidades usadas em gramas dos reagentes e as quantias dos produtos obtidos usando uma balança analítica Denver Instrument APX-200 e por meio da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) via aparelho Varian Modelo Inova 300 MHz, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência.

Primeiramente, para o óleo de arroz bruto, sem a realização da etapa de degomagem e efetuada somente a metodologia TDSP, o produto obtido se mostrou com rendimento insuficiente e com impurezas de metanol remanescente. Depois de feita a degomagem e executada a transesterificação, básica depois ácida e vice-versa, o procedimento se apresentou com alta conversão em biodiesel para os dois, todavia o rendimento adquirido também foi baixo. Os resultados obtidos foram determinados por meio da análise dos espectros de RMN ^1H em CDCl_3 feitos no biodiesel produzido, nas Figuras 13, 14 e 15 do item 7.1. Logo, devido às quantidades escassas de biodiesel alcançado, as análises físico-químicas subsequentes não foram realizadas.

Baseado na caracterização das estruturas químicas por meio da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio dos espectros de RMN se obteve a massa molar média, o índice de conversão das reações químicas e o rendimento em biodiesel do óleo de soja, do óleo residual de fritura e do óleo de arroz bruto. Além disso, os distintos tipos de biodiesel alcançados foram submetidos a uma série de ensaios físico-químicos: aspecto, massa específica, teor de água, enxofre total, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de acidez, teor de metanol e estabilidade à oxidação.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 GRAU DE CONVERSÃO E RENDIMENTO

Na sequência, as Figuras 8, 9 e 10 mostram os espectros de RMN ^1H em CDCl_3 referentes às estruturas químicas do óleo de soja, do óleo residual de fritura e do óleo de arroz bruto utilizados neste trabalho, na qual podem ser observados os diversos sinais e seus deslocamentos químicos, os relacionando aos hidrogênios correspondentes. As Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 representam os espectros de RMN ^1H em CDCl_3 relativos ao biodiesel provenientes do óleo de soja, do óleo residual de fritura, do óleo de arroz bruto não degomado, do óleo de arroz bruto degomado e feito catálise básica e depois catálise ácida e do óleo de arroz bruto degomado e realizado catálise ácida e após básica, todos sintetizados segundo a metodologia descrita no item 6.2. O desaparecimento dos sinais da série glicéridica (4,0-4,4 ppm) e o surgimento de um pico relativo à hidrogênios do grupo metila de éster (3,65 ppm) indicam que a reação de transesterificação ocorreu.

O grau de conversão dos óleos empregados em biodiesel foi adquirido por meio da interpretação de espectros obtidos via RMN ^1H , técnica que surge como um procedimento preciso, rápido e simples, como alternativa às análises cromatográficas – Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography – GC) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) – as quais requerem trabalhosa purificação e preparação prévia da amostra. Nas análises por RMN ^1H , as informações de todos os componentes da mistura situam-se em um único espectro, sem a necessidade de derivatizar ou o risco de destruição da amostra (GUZZATTO, 2010).

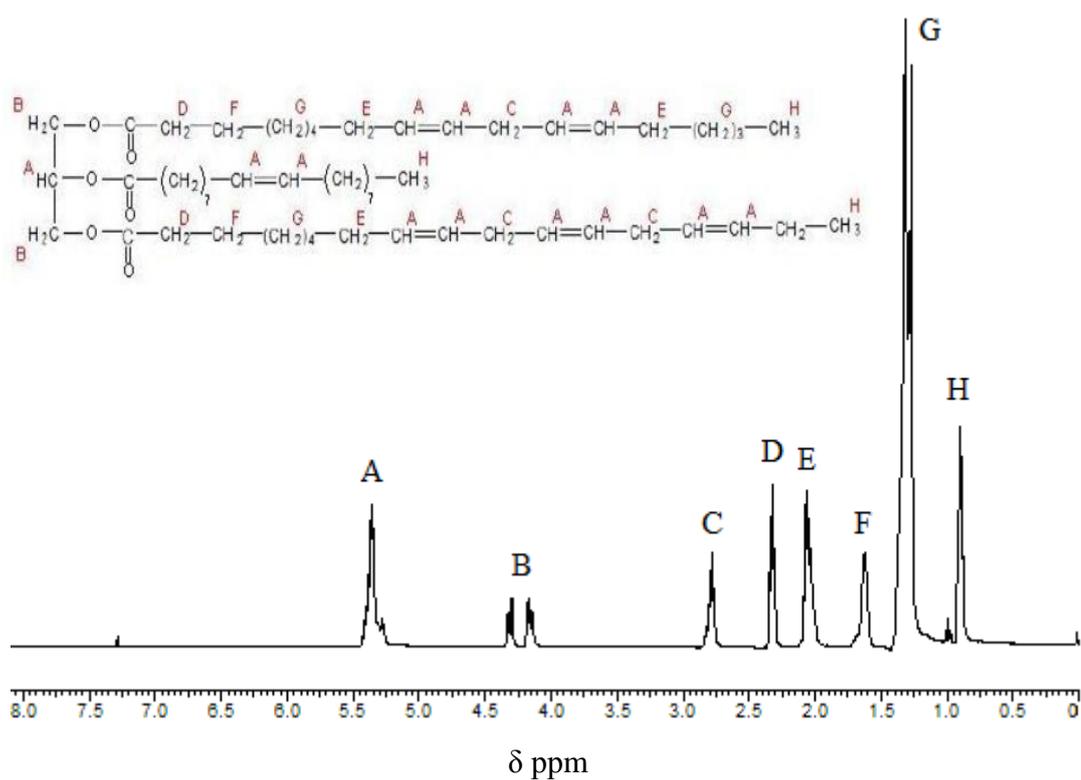


Figura 8. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do óleo de soja.

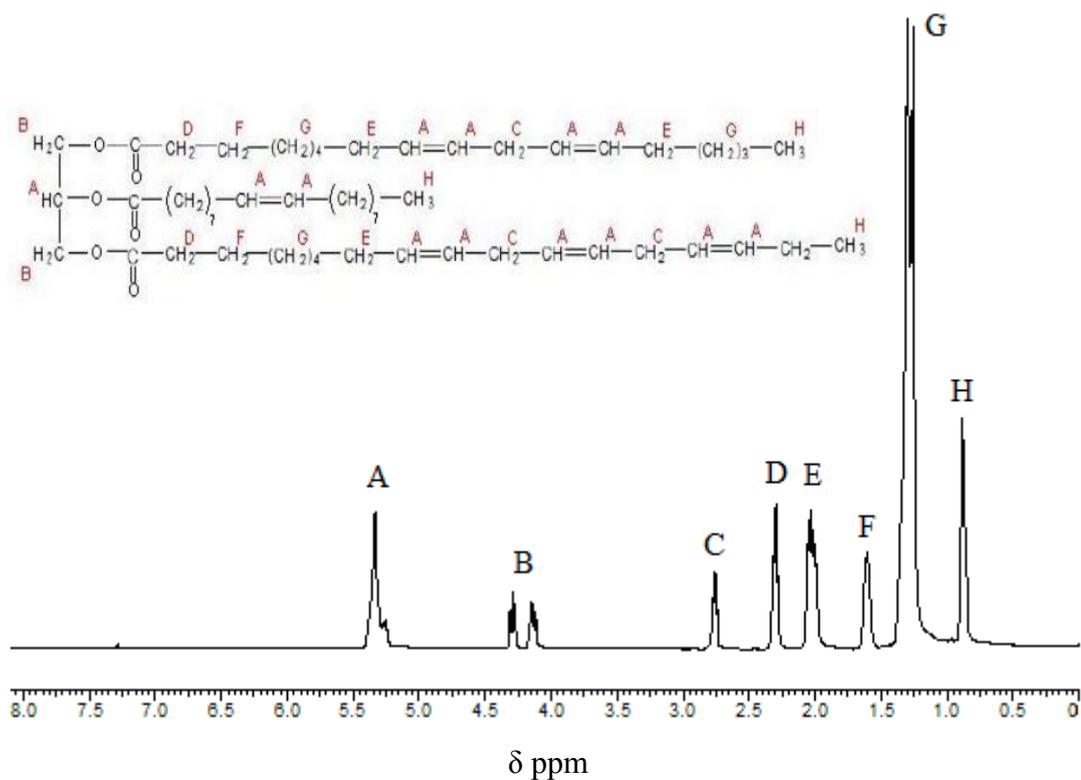


Figura 9. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do óleo residual de fritura.

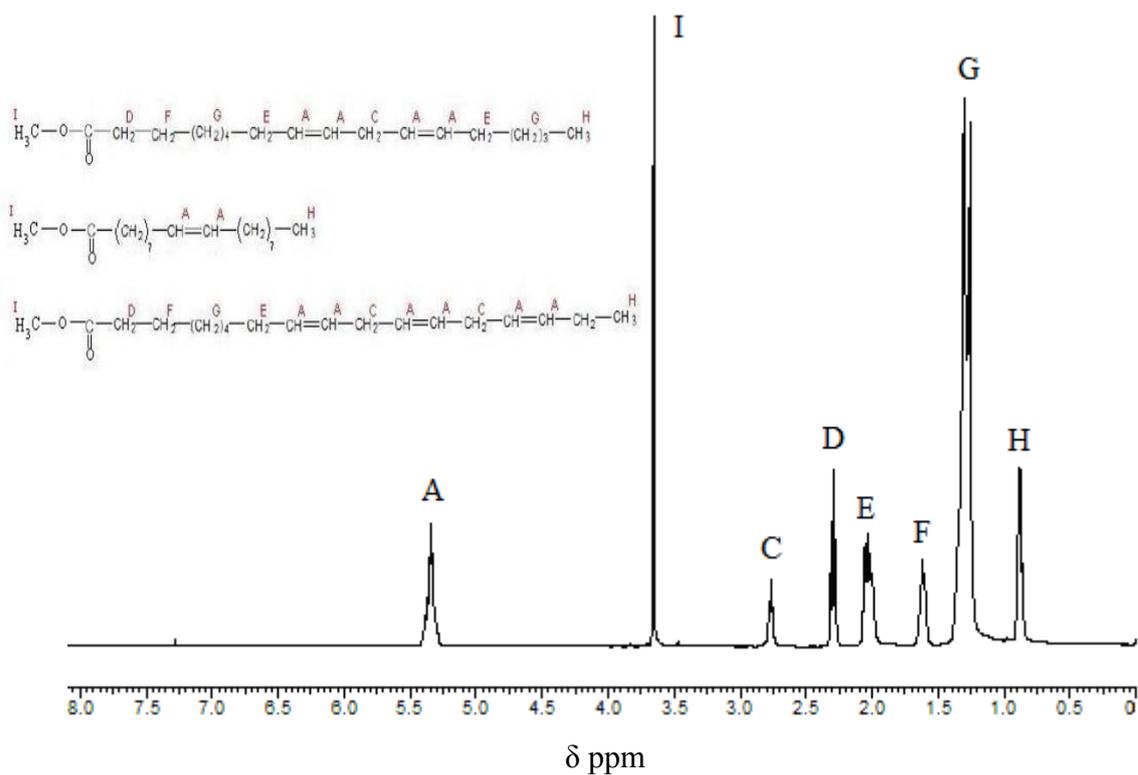


Figura 12. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do biodiesel metílico de óleo residual de fritura.

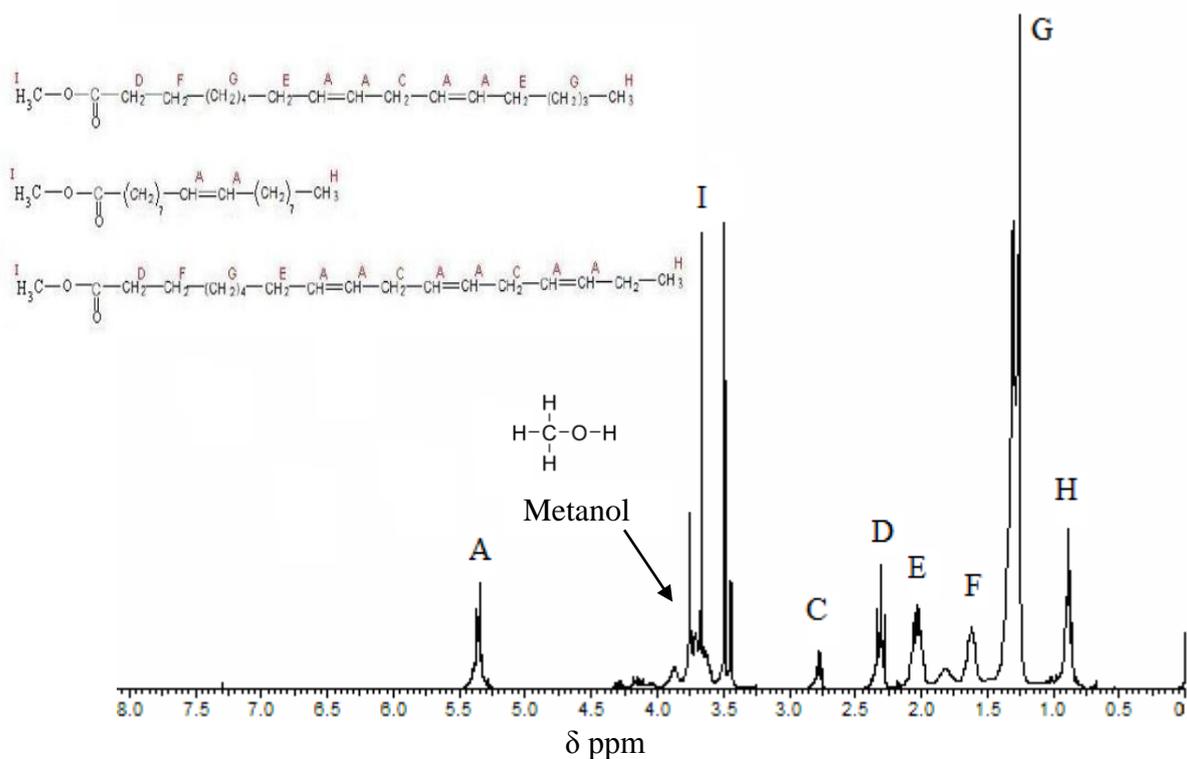


Figura 13. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto sem degomagem.

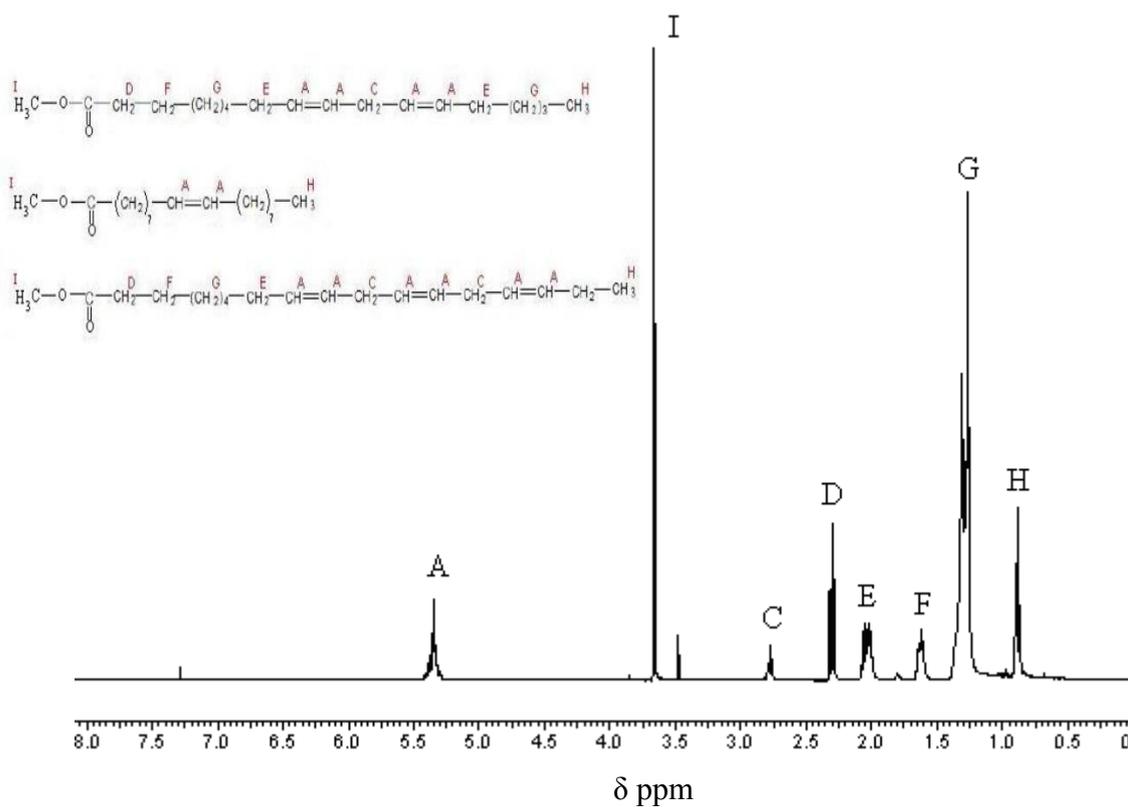


Figura 14. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto após degomagem via metodologia TDSP com catálise básica e posterior ácida.

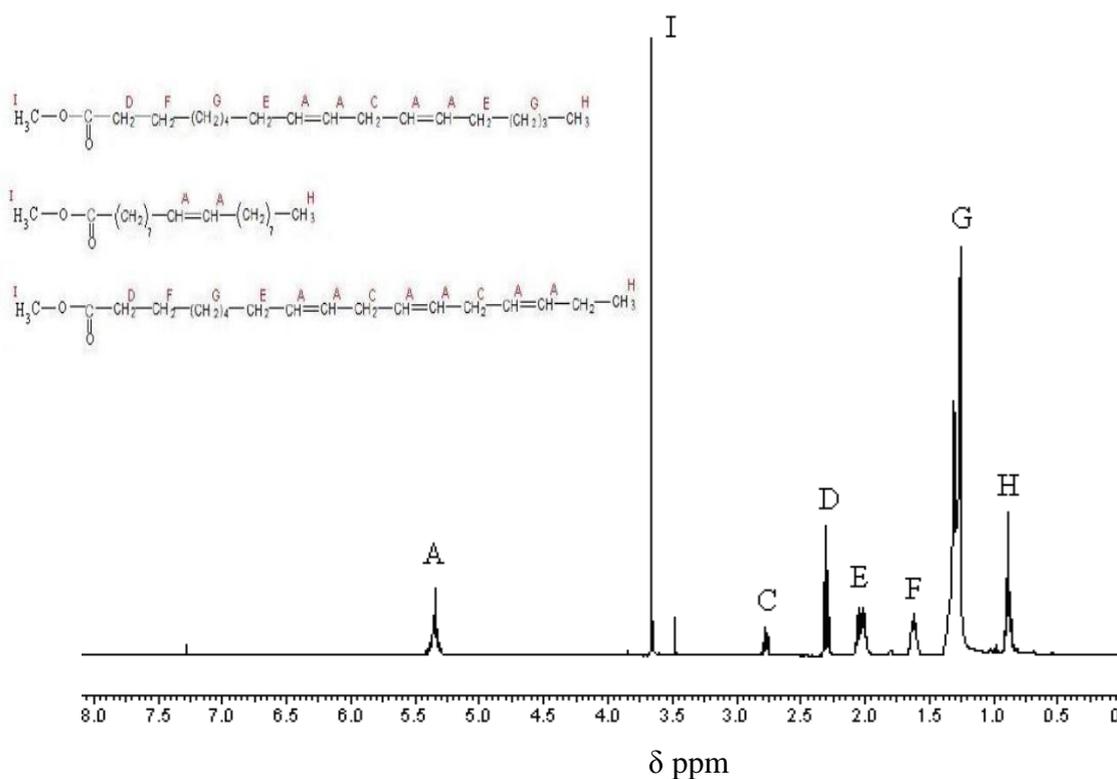


Figura 15. Espectro de RMN ¹H em CDCl₃ do biodiesel metílico de óleo de arroz bruto após degomagem via metodologia TDSP com catálise ácida e posterior básica.

A massa molar (MM) média dos óleos utilizados foi determinada por meio da equação 1:

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C + D + E + F + G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A - FN}{2 \times FN} + 173,100 \quad (\text{Equação 1})$$

Os símbolos alfanuméricos significam:

FN é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B), como demonstrado na Equação 2:

$$FN = \frac{B}{4} \quad (\text{Equação 2})$$

H é a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila (de massa igual a 15,034 g/mol) do triglicerídeo;

C, D, E, F e G são áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,026 g/mol) do triglicerídeo;

A é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (H^a da Figura 16), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,016 g;

173,100 é o valor da massa molar, em g/mol, do fragmento da Figura 16.

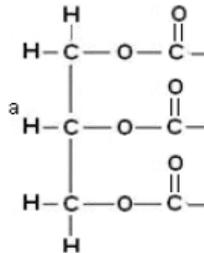


Figura 16. Fragmento do triglicerídeo.

Assim, de acordo com a Equação 1, a massa molar média do óleo de soja, do óleo residual de fritura e do óleo de arroz bruto são, respectivamente, 900,3 g/mol, 888,0 g/mol e 2153,6 g/mol. Já para o cálculo da massa molar do biodiesel produzido, se fez o uso da composição média dos ácidos graxos dos óleos empregados neste estudo, descritas no item 4.1, resultando em 287,1 g/mol para o biodiesel de soja, 284,7 g/mol para o biodiesel de resíduo de fritura e 282,0 g/mol para o biodiesel de arroz bruto.

A conversão dos óleos de soja e residual de fritura em biodiesel foram calculadas pela Equação 3 que relaciona os valores de integração dos sinais de RMN ^1H dos hidrogênios do éster metílico (pico I – OCH_3 – 3,65 ppm) e dos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila (pico D – $\alpha\text{-CH}_2$ – 2,3 ppm). Os valores das integrais foram obtidos através do software ACDLABS 12.0.

$$C_{Me} = 100 \left(\frac{I_{Me}/3}{I_{\alpha\text{-CH}_2}/2} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde C_{Me} é a conversão em biodiesel, I_{Me} e $I_{\alpha\text{-CH}_2}$ são as integrais dos sinais referentes aos hidrogênios do éster metílico e dos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila, respectivamente. Os fatores 3 e 2 são adicionados para correção das integrais conforme o número de hidrogênios correspondentes a cada sinal. Logo, substituindo os valores na Equação 3, se obteve altas taxas de conversão em biodiesel do óleo de soja (100%), do óleo residual de fritura (98%) e do óleo de arroz bruto degomado (99%), porém inferior para o óleo de arroz não degomado (88%).

O rendimento α (% mássica) do processo proposto foi calculado por meio da Equação 4, que estabelece o número de mols de biodiesel obtido com o de reagente (óleo) usado (n_{BD}/n_{oil}) em comparação com o rendimento teórico, no qual 1 mol de óleo resulta em 3 mols de biodiesel, levando também em consideração o grau de conversão em ésteres metílicos (C_{Me}) obtidos a partir da técnica de RMN ^1H . Para tanto, utilizou-se o volume inicial de óleo utilizado (V_{oil}), o volume final de biodiesel obtido (V_{BD}) e as correspondentes densidades (ρ_{oil} , ρ_{BD}) para o cálculo da massa, segundo demonstrado na Equação 5. De posse destes valores (m_{oil} , m_{BD}), calcularam-se os números de mols utilizados de óleo e obtidos de biodiesel (n_{oil} , n_{BD}), dividindo-se as massas pelas respectivas massas molares (M_{oil} , M_{BD}), conforme Equação 6.

$$\alpha = 100 \left(\frac{n_{BD}/n_{oil}}{3/1} \right) C_{ME} \quad (\text{Equação 4})$$

$$m_{oil} = V_{oil} \cdot \rho_{oil} ; m_{BD} = V_{BD} \cdot \rho_{BD} \quad (\text{Equação 5})$$

$$n_{oil} = \frac{m_{oil}}{M_{oil}} ; n_{BD} = \frac{m_{BD}}{M_{BD}} \quad (\text{Equação 6})$$

Os rendimentos alcançados via RMN ^1H foram elevados (α_{soja} : 95,64% e α_{fritura} : 94,77%), no entanto inferiores para o óleo de arroz bruto nas três formulações de processo, não degomado (α : 4,64%), degomado com uso primeiro de catalisador básico (α : 4,91%) e degomado com utilização inicial da catálise ácida (α : 4,95%). Estes resultados confirmam a eficiência da etapa de filtração realizada para o óleo residual para retirada de impurezas provenientes do processo de fritura. Portanto, a metodologia TDSP decorreu em um procedimento capaz de apresentar uma alta taxa de conversão de óleo vegetal para produzir biodiesel e com valores apreciáveis de rendimento para os óleos de soja e de fritura pesquisados.

A análise gravimétrica mostrou os consequentes resultados: para as quantidades empregadas de reagentes, 197 mL de óleo de soja (181,180 g) ($\rho = 0,9197 \text{ g/cm}^3$), 1,102 g de KOH, 1,0 mL de H_2SO_4 (1,840 g) e 120 mL de CH_3OH (95,016 g), as quantias obtidas foram de 171,789 g de biodiesel, 16,801 g de metanol residual do biodiesel após o uso do rota-evaporador e 65,828 g da mistura de glicerol, metanol e sulfato de potássio, sugerindo que o processo proporciona alto rendimento (α_{soja} : 94,81%) em biodiesel. Já para 204 mL de óleo residual de fritura (187,455 g) ($\rho = 0,9189 \text{ g/cm}^3$), 1,108 g de KOH, 1,0 mL de H_2SO_4 (1,840 g) e 120 mL de CH_3OH (95,016 g), os valores obtidos foram de 169,137 g de biodiesel, 16,874 g de metanol residual do biodiesel depois do emprego do rota-evaporador e 70,294 g da mistura de glicerol, metanol e sulfato de potássio, indicando que o método gera elevado rendimento (α_{fritura} : 90,22%) em biodiesel.

No caso do óleo de arroz não degomado, partindo de 187,744 g de óleo, 1,101 g de KOH, 1,0 mL de H_2SO_4 (1,840 g) e 120 mL de CH_3OH (95,016 g), obteve-se 3,654 g de biodiesel, 10,674 g de metanol residual do biodiesel depois do emprego do rota-evaporador e 227,960 g da mistura de glicerol, metanol e sulfato de potássio, evidenciando um baixíssimo rendimento (α : 1,94%) em biodiesel. Para o óleo de arroz degomado com o uso inicial da catálise básica, de 186,171 g de óleo, 1,13 g de KOH, 1,0 mL de H_2SO_4 (1,840 g) e 120 mL de CH_3OH (95,016 g), conseguiu-se 3,663 g de biodiesel, 11,105 g de metanol residual do biodiesel depois do emprego do rota-evaporador e 218,301 g da mistura de glicerol, metanol e sulfato de potássio, mostrando um inferior rendimento (α : 1,96%) em biodiesel. E para o óleo de arroz degomado com a utilização inicial do catalisador ácido, de 186,588g de óleo, 1,107 g de KOH, 1,0 mL de H_2SO_4 (1,840 g) e 120 mL de CH_3OH (95,016 g), foi alcançado 3,816 g de biodiesel, 11,312 g de metanol residual do biodiesel depois do emprego do rota-evaporador e 215,293 g da mistura de glicerol, metanol e sulfato de potássio, resultando também em um baixo valor de rendimento (α : 2,04%) em biodiesel.

7.2 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

A Tabela VI apresenta as propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de biodiesel obtidos por meio da metodologia TDSP, segundo as técnicas especificadas por normas internacionais. Os resultados demonstram que parte das características analisadas foi atendida dentro dos limites estabelecidos pela ANP para uso como combustível, confirmando que a metodologia proposta ainda necessita de melhor aprimoramento para uso em escala industrial. As propriedades não atingidas foram: o teor de água, evidenciando que a etapa de lavagem com água na síntese do biodiesel e/ou o agente secante empregado posteriormente devem ser mais bem estudados; o índice de acidez, que aponta para a conservação e qualidade dos óleos empregados, indicando a presença de bastante ácido graxo livre, sendo necessário o emprego de mais catalisador; e a estabilidade à oxidação, no qual somente é corrigida depois da adição de antioxidantes.

Tabela VI. Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido.

Característica	Limite	Biodiesel derivado do óleo de soja	Biodiesel derivado do óleo residual de fritura
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa Específica a 20,1 °C	850 a 900 kg/m ³	882,5	881,6
Teor de água	máx.: 200 mg/kg	1.482	1.136
Enxofre total	máx.: 10 mg/kg	3,1	8,2
Ponto de entupimento de filtro a frio	Tabela V	-8	-8
Índice de acidez	máx.: 0,50 mg KOH/g	1,86	2,71
Teor de Metanol	máx.: 0,20 % massa	0,14	0,04
Estabilidade à oxidação a 110 °C	mín.: 6 h	-- ¹	3,10

Observação 1: Resultados não atendem a repetitividade do método (4,42; 2,43 e 3,81 h).

Fonte: Adaptado da Tabela IV.

7.3 ANÁLISE DE SUSTENTABILIDADE

Os custos para a produção do biodiesel são multifatoriais e de difícil determinação, visto que dependem da estimação em todo o processo produtivo, indo desde o setor de

produção da matéria-prima, incluindo os gastos com maquinário, insumos, plantio, colheita e transporte ao local de beneficiamento, até os realizados na indústria com reagentes, energia elétrica, recursos humanos, entre outros. Além disso, os custos de produção estão sujeitos à metodologia utilizada e a matéria-prima escolhida, pois cada processo apresenta distintos tipos e quantidades usadas de reagentes e cada espécie vegetal possui diferentes porcentagens de óleo para ser extraído e de ácidos graxos na sua composição. O aproveitamento do subproduto (torta) oriundo da prensagem dos grãos vendida como suplemento animal e do co-produto glicerol originado da reação de transesterificação comercializado em diversos setores também são fatores que influenciam os custos.

Conforme dados retirados do Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas e Energia de setembro de 2014, referentes ao mês de agosto, o preço médio da venda de biodiesel (B100) pelo produtor foi de R\$1,88/litro, valor 8,7% superior à média do óleo diesel A (R\$1,73/litro), vendido pelas refinarias às distribuidoras de combustíveis, ambos com inclusão de tributos PIS/COFINS e sem ICMS. O custo do diesel importado foi de R\$1,75/litro e o preço médio da venda para o consumidor final do óleo diesel acrescido em 6% de biodiesel foi de R\$2,50/litro (BRASIL, 2014b).

Análises realizadas mostram que o elemento central de formação da despesa do biodiesel refere-se ao custo da matéria-prima, colaborando com cerca de 2/3 dos gastos totais de produção (PINZI *et. al.*, 2009). Deste modo, a cotação média no Brasil da matéria-prima óleo de soja, que é a mais produzida e utilizada, foi de R\$ 1,7/litro (BRASIL, 2014b), número ainda muito superior ao preço da matéria-prima petróleo bruto para a produção de diesel, no valor de R\$ 1,4/litro (INDEX MUNDI, 2014).

Um diagnóstico comparativo dos custos entre o biodiesel e o óleo diesel foi realizada baseado no estudo de UDAETA *et. al.* (2004), na qual, de forma qualitativa, avalia três tópicos: Econômico, Ambiental e Social. Segundo a Tabela VII, cada área subdivide-se em fatores que são objetos da análise e foi conferido um valor de influência (VI) exercido por cada indicador com pesos variando de 1 (baixa influência) a 4 (alta influência). A cada item foi atribuída, ainda, uma classificação de desempenho, com pontuações de 2 (ruim) a 10 (bom).

A pontuação de cada fator foi alcançada por meio da multiplicação do valor de influência pela classificação de desempenho e o valor final de cada tópico foi obtido a partir do somatório dos fatores referentes à mesma, além de ter sido calculado o percentual relativo a cada área e a pontuação total, conforme Tabela VIII. Então, através da comparação de cada área, de igual importância, e da pontuação global obtida, é possível ponderar qual combustível apresenta maior benefício.

Tabela VII. Matriz de avaliação de sustentabilidade.

		Níveis de Valoração Relativa							
Fator Considerado	Ruim	Insatisfatório	Indiferente	Satisfatório	Bom	VI	Biodiesel (B)	Diesel (D)	
	2	4	6	8	10				
Econômica	Custo do litro de combustível	R\$ 2,14 (2) R\$ 2,50 (3)	R\$ 1,88 (1)	R\$ 1,73 (D)		4	(4)	4*6 = 24	
	Domínio da tecnologia			Experiência média de operação (B)	Grande experiência (D)	3	3*6 = 18	3*10 = 30	
	Disponibilidade			Acessibilidade mediana (B)		3	3*6 = 18	3*10 = 30	
	Desempenho no motor				Eficiência satisfatória (B)	4	4*8 = 32	4*10 = 40	
	Importação		Parte importada (D)			2	2*10 = 20	2*4 = 8	
	Vida útil do motor			Moderada (D)	Durabilidade do motor (B)	2	2*8 = 16	2*6 = 12	
	Diversidade de matérias-primas		Apenas petróleo (D)		Grande variedade (B)	2	2*8 = 16	2*4 = 8	
	Perspectivas de viabilidade econômica			Perspectiva estacionária (D)		2	2*10 = 20	2*6 = 12	
Ambiental	Emissões de poluentes	Altos níveis (D)			Emissões baixas (B)	4	4*8 = 32	4*2 = 8	
	Impactos sobre a saúde humana		Prejudicial (D)		Pouco prejudicial (B)	3	3*8 = 24	3*4 = 12	
	Balanco energético		Baixo (D)			2	2*10 = 20	2*4 = 8	
	Biodegradabilidade	Não renovável (D)				2	2*10 = 20	2*2 = 4	
	Segurança do combustível			Poucos riscos (D)		2	2*10 = 20	2*6 = 12	
	Ruídos dos motores			Regular para ambos		1	1*6 = 6	1*6 = 6	
Social	Geração de empregos			Moderada (D)	Alta (B)	3	3*8 = 24	3*6 = 18	
	Desenvolvimento local				Positivo para comércio e indústria (D)	3	3*10 = 30	3*8 = 24	
	Contribuição para a qualidade de vida			Sem alteração significativa (D)		3	3*10 = 30	3*6 = 18	

Observação 1: preço médio do biodiesel de soja referente à venda no produtor, incluindo tributos PIS/COFINS e sem o valor do ICMS.

Observação 2: preço calculado do biodiesel de resíduo de fritura levando em consideração as perdas através do processo de filtração e tendo como base o preço do biodiesel de soja.

Observação 3: preço calculado do biodiesel de arroz bruto levando em consideração as perdas através do processo de degomagem e tendo como base o preço do biodiesel de soja.

Observação 4: os resultados são os seguintes: biodiesel de soja ($4 \times 4 = 16$) e biodiesel de resíduo de fritura e de arroz bruto ($4 \times 2 = 8$).

Fonte: Adaptado de UDAETA, 2004.

Como o preço do biodiesel de soja vendido pelo produtor é de R\$ 1,88, as tarifas calculadas para o biodiesel proveniente do óleo residual de fritura e do óleo de arroz bruto foram baseadas nos rendimentos esperados para os mesmos. Portanto, salientando as perdas inerentes no processo, é estimado para o óleo residual de fritura o rendimento de $88\% \pm 5$ e, para o óleo de arroz bruto degomado, o valor de $75\% \pm 5$. Assim, realizando o cálculo da divisão de R\$ 1,88 por 0,88, obtemos R\$ 2,14 para o biodiesel de resíduo de fritura e a divisão de R\$ 1,88 por 0,75, alcançamos R\$ 2,50 para o biodiesel de arroz bruto.

Tabela VIII. Comparação dos valores percentuais e globais dos combustíveis.

	Área	Econômica	Ambiental	Social	Total
Combustível	Biodiesel	156 (148) ¹	122	84	362 (354) ¹
		70,9% (67,2%) ¹	87,1%	93,3%	80,4% (78,6%) ¹
Diesel		164	50	60	274
		74,5%	35,7%	66,6%	60,8%

Observação 1: valores entre parênteses referentes ao biodiesel oriundo do resíduo de fritura e do arroz bruto. Fonte: Adaptado de UDAETA, 2004.

O resultado completo assinala que o biodiesel oferece vantagem nas áreas Ambiental e Social, enquanto que o diesel petroquímico possui proveito na área Econômica, porém salientando que o saldo não é definitivo, podendo ser alterado conforme os fatores de influência pesquisados e os pesos atribuídos a cada item. Aliás, muitas das características analisadas estão interligadas com mais de uma área, como, por exemplo, a geração de empregos, que é um fator socioeconômico, e a vida útil do motor, que é um fator tanto econômico quanto ambiental. Uma ampliação da disponibilidade do biodiesel a médio e

longo prazo por meio de incentivos governamentais pode acarretar em melhorias nos resultados.

8. CONCLUSÕES

Neste estudo foi averiguada a viabilidade de utilização do biodiesel como combustível com relação aos aspectos econômicos, ambientais e sociais por meio de fundamentos teóricos e experimentais a fim de possibilitar a ampliação de seu aproveitamento, assim como ocorre atualmente com o diesel petroquímico. Deste modo, contando com os resultados da análise de custos realizada e com os argumentos propostos, fica evidenciado que a questão econômica ainda é o principal obstáculo para maior propagação do biodiesel no Brasil, sendo necessários maiores incentivos e investimentos governamentais para permitir a sua maior comercialização.

A síntese do biodiesel foi efetuada por meio da reação de transesterificação do óleo de soja, do óleo residual de fritura e do óleo de arroz bruto via metodologia TDSP, com condições reacionais estabelecidas. O procedimento TDSP para o óleo de soja e para o óleo residual de fritura mostrou-se eficiente e exequível para a produção de biodiesel, com facilidade de manuseio dos equipamentos, baixo custo com materiais e reagentes, reduzido tempo do processo e alcance de resultados satisfatórios. Entretanto, para o óleo de arroz bruto, a técnica apresentou-se não adequada para a obtenção do produto biodiesel, uma vez que o rendimento alcançado foi baixo, mesmo realizando modificações no processo para tentar obter êxito, como a etapa de degomagem e a inversão das fases de catálise. Aliás, é relevante destacar que a matéria-prima óleo de arroz bruto também pode se oferecer imprópria para a formação de biodiesel, pois possuem compostos indesejáveis como ácidos graxos livres, fosfolipídios, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas.

O grau de conversão e de rendimento foi determinado por espectroscopia de RMN ^1H e por análise gravimétrica e verificou-se que ambos foram eficazes, igualmente a outros métodos empregados em outras pesquisas. Os valores alcançados de conversão através do RMN ^1H foram elevados, sendo 100% para óleo de soja, 98% para óleo residual de fritura e 99% para óleo de arroz bruto degomado, e rendimento também alto para o biodiesel proveniente da soja (α : 95,64%) e da fritura (α : 94,77%). Por meio de análise gravimétrica, também se obtiveram altos rendimentos (α_{soja} : 94,81% e α_{fritura} : 90,22%) em biodiesel.

Analisando comparativamente as matérias-primas utilizadas, observa-se que o óleo de soja apresenta melhores condições para a produção de biodiesel, porque, mais adiante as maiores taxas de conversão e de rendimento obtidas, possui uma cadeia produtiva já

estruturada e consolidada, apesar do óleo de fritura ser um forte concorrente, pois tem um custo baixíssimo frente aos demais óleos.

A avaliação das propriedades do biodiesel produzido segundo oito parâmetros físico-químicos, de acordo com metodologia definida pela ANP, demonstrou que é necessário mais estudo na melhoria da etapa de purificação, além do emprego de mais catalisador e antioxidantes, a fim de que o mesmo atenda a todas as especificações impostas para aplicabilidade como combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIOVE. Estatísticas. 2014. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>>. Acesso em: 15 de setembro de 2014.
2. ANP. 2014a. Boletim Mensal do Biodiesel de Agosto de 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=72218&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1411932023918>>. Acesso em: 13 de setembro de 2014.
3. ANP. 2014b. Resolução nº 45 de 28 de Agosto de 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 28 de setembro de 2014.
4. APROBIO. 2014a. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
5. APROBIO. 2014b. Disponível em: <<http://www.aprobio.com.br/mercado.html>>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
6. ARAUJO, V. K. W. S.; HAMACHER, S.; SCAVARDA, L. P. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oil. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4415-4422. 2010.
7. BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2727-2741. 2008.
8. BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com.br/>>. Acesso em: 9 de setembro de 2014.
9. BRASIL. 2004. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Dossiê Biodiesel. Disponível em: <<http://www.sistemas.mda.gov.br/condraf/arquivos/1372414257.pdf>>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
10. BRASIL. 2005a. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 07 de setembro de 2014.
11. BRASIL. 2005b. Ministério da Ciência e Tecnologia. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, p. 120. 2005.
12. BRASIL. 2014a. Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 28 de setembro de 2014.

13. BRASIL. 2014b. Ministério de Minas e Energia. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis de Setembro de 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spg/menu/boletim_combustivel.html>. Acesso em: 13 de outubro de 2014.
14. BRASIL. 2014c. Ministério da Agricultura. 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/05/mapa-comemora-alteracao-no-biodiesel>>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
15. BRUSCATTO, M. H. Estabilidade de biofenóis no óleo de arroz submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.
16. BOULIFI, N. E.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. *Renewable Energy*, v. 53, p. 141-147. 2013.
17. CANAKCI, K.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 42, p. 1203-1210. 1999.
18. CARTONI, C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise térmica, econômica e ambiental. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
19. CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 294-306. 2007.
20. CHEN, L.; LIU, T.; ZHANG, W.; CHEN, X.; WANG, J. Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion. *Bioresource Technology*, v. 111, p. 208-214. 2012.
21. COSTA, M. B. R. Estudo do processo e dos produtos da polimerização de biodiesel do óleo de soja com anidrido ftálico e 2-metil-imidazol utilizando biodiesel como solvente. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
22. ÇAYLI, G.; KÜSEFOĞLU, S. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 118-122. 2008.
23. DA SILVA, P. R. F.; DE FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, p. 843-851. 2008.
24. DA SILVA, R. A. Estudo da transesterificação de óleo de soja, residual de fritura e linhaça visando à obtenção de parâmetros a serem aplicados na automação de planta piloto. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

25. DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 14-34. 2009a.
26. DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 923-927. 2009b.
27. ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 513-522. 2007.
28. ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2205-2224. 2009.
29. FAN, X.; BURTON, R.; AUSTIC, G. Preparation and characterization of biodiesel produced from fish oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 46, p. 287-293. 2010.
30. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MONTUS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, p. 1638-1643. 1984.
31. GLOBO, 2011. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI284961-18077,00-DILMA+SANCIONA+LEI+E+ISENTA+USINAS+DE+BIODIESEL+DE+IMPOSTOS.html>>. Acesso em: 08 de setembro de 2014.
32. GUNER, F. S.; YAĞCI, Y.; ERCIYES, A. T. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 633-670. 2006.
33. GUNSTONE, F. D.; HAMILTON R. J. *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield, England. Editora CRC, 2001.
34. GUZATTO, R. Otimização da metodologia TDSP para produção de biodiesel e projeto de planta piloto. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
35. GUZATTO, R.; MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 2083-2088. 2011.
36. HAYYAN, A.; ALAM, M. Z.; MIRGHANI, M. E. S.; KABBASHI, N. A.; SIRAN, Y. M.; HAKIMI, N. I. N. M.; TAHIRUDDIN, S. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7804-7811. 2010.
37. INDEX MUNDI. Índices de preços do petróleo bruto. 2014. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/pt/pre%27os-de-mercado/?mercadoria=petr%C3%B3leo-bruto&moeda=brl>>. Acesso em: 20 de outubro de 2014.

38. KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 669-677. 2007.
39. KNOTHE, G. Biodiesel: Current Trends and Properties. *Top. Catal.*, v. 53, p. 714-720. 2010.
40. KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 2006.
41. KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. 147 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
42. LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 883-890. 2006.
43. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095. 2010.
44. LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363. 2005.
45. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15. 1999.
46. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300-1311. 2007.
47. MAZUR, L. P.; DA SILVA, D. D.; GRIGULL, V. H.; GARCIA, M. C. F.; MAGALHÃES, T. O.; WAGNER, T. M.; EINLOFT, S.; DULLIUS, J.; SCHNEIDER, A. L.; PEZZIN, A. P. T. Strategies of biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) supplemented with biodiesel obtained from rice bran oil. *Materials Science of Engineering C*, v. 29, p. 583-587. 2009.
48. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268. 2006.
49. MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 841-849. 2006.
50. MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, p. 639-648. 2009.
51. NICOLAU, A.; SAMIOS, D.; PIATNICK, C. M. S.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; CHAGAS, A. L. On the polymerisation of the epoxidised biodiesel: The importance of the epoxy rings position, the process and the products. *European Polymer Journal*, v. 48, p. 1266-1278. 2012.

52. PATIL, P.; DENG, S.; RHODES, J. I.; LAMMERS, P.J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. *Fuel*, v. 89, p. 360-364. 2010.
53. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330. 2005.
54. PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; DE CASTRO, M. D. L.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2325-2341. 2009.
55. PORTAL BRASIL. Fonte Embrapa. 2010. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/ciencia-e-tecnologia/2010/10/oleaginosas-brasileiras-variadas-podem-gerar-biodiesel>>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
56. REPÓRTER BRASIL. Biodiesel, 10 anos: os desafios da inclusão social e produtiva. 2014. Disponível em: <<http://reporterbrasil.org.br/2014/07/reporter-brasil-lanca-cartilha-didatica-sobre-os-10-anos-do-programa-nacional-de-biodiesel/>>. Acesso em: 17 de setembro de 2014.
57. REIZNAUTT, Q. B.; GARCIA, I. T. S.; SAMIOS, D. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 2302-2311. 2009.
58. RICE, B.; FRÖHLICH, A.; LEONARD, R.; KORBITZ, W. Bio-diesel production based on waste cooking oil: promotion of the establishment of an industry in Ireland. Final Report, Setembro de 1997, ALTENER Contract XVII/4.1030/AL/77/95/IRL, European Commission.
59. RURALCENTRO. 2013. Notícias. Disponível em: <<http://ruralcentro.uol.com.br/noticias/biodiesel-brasil-ocupa-3-posicao-no-ranking-mundial-de-produtores-65925>>. Acesso em: 11 de setembro de 2014.
60. SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A transesterification double step process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 599-605. 2009.
61. SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; DI SERIO, M.; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, v. 195, p. 2-13. 2012.
62. SRILATHA, K.; DEVI, B. L. A. P.; LINGAIAH, N.; PRASAD, R. B. N.; PRASAD, P. S. S. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. *Bioresource Technology*, v. 119, p. 306-311. 2012.
63. SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133. 2000.

64. UDAETA, M. E. M.; Baitelo, R. L.; Burani, G. F.; Grimoni, J. A. B. Comparação da produção de energia com diesel e biodiesel analisando todos os custos envolvidos. *An.5. Enc. Energ. Meio Rural*, 2004.
65. UNITED STATES OF AMERICA. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Oilseeds: World Markets and Trade. *Circular Series*, July 2014.
66. WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 184-188. 2007.
67. YAAKOB, Z; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cookin oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 184-193. 2013.
68. ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. *B. Ceppa.*, v. 25, p. 111-120. 2007. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/alimentos/article/download/8399/5848>>. Acesso em: 13 de setembro de 2014.
69. ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 229-240. 2003.
70. ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p. 267-272. 2006.