UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

PERSPECTIVAS E INOVAÇÕES NA ÁREA DO BIODIESEL

ORIANNA ARAÚJO SILVA

João Pessoa, 2020.

ORIANNA ARAÚJO SILVA

PERSPECTIVAS E INOVAÇÕES NA ÁREA DO BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energias Renováveis do Departamento de Engenharia de Energias Renováveis da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do Título de Engenheiro de Energias Renováveis.

Orientador (a): Prof.ª Silvia Layara Floriani Andersen

João Pessoa, 2020.

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Orianna Araújo.
Perspectivas e inovações na área do biodiesel / Orianna Araújo Silva. - João Pessoa, 2020.
47 f. : il.

Orientação: Silvia Layara Floriani Andersen.
Monografia (Graduação) - UFPB/CEAR.

1. Biocombustíveis. 2. Biodiesel. 3. Transesterificação. 4. Ácido Graxo Livre. I. Andersen, Silvia Layara Floriani. II. Título.

UFPB/BC

ORIANNA ARAÚJO SILVA

PERSPECTIVAS E INOVAÇÕES NA ÁREA DO BIODIESEL

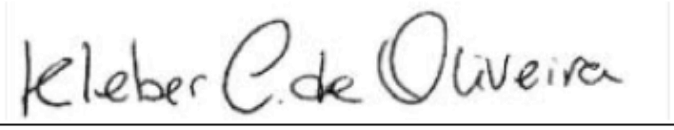
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energias Renováveis do Departamento de Engenharia de Energias Renováveis da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do Título de Engenheiro de Energias Renováveis.

Aprovada em 07/08/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Silvia Layara Floriani Andersen (Orientadora)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof. Kleber Carneiro de Oliveira

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof.ª Sabrina Alves de Freitas

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

RESUMO

Diante de um cenário de crescimento contínuo na demanda de energia, no setor de transportes, os biocombustíveis se destacam devido a sua origem renovável, menor emissão de poluentes e diversidade de matérias-primas para a sua produção. O Brasil ocupa o 2º lugar na produção de biocombustíveis no mundo e graças ao Renovabio, a Política Nacional de Biocombustíveis, possui uma grande perspectiva de crescimento. O biodiesel, substituto ao diesel fóssil, é geralmente produzido através do processo de transesterificação, onde o óleo seja de origem animal ou vegetal reage com um álcool na presença de um catalisador. De acordo com a matéria-prima usada na sua produção, o biodiesel pode ser classificado em quatro gerações, a primeira geração são os óleos comestíveis, a segunda os óleos não comestíveis, a terceira os óleos e gorduras usados e algas e a quarta que se encontra em fase de pesquisa, utiliza princípios de biologia sintética. A escolha da matéria-prima é o primeiro passo no processo produtivo, influenciando fatores como custo, composição e rendimento do biodiesel. As propriedades do biodiesel, como densidade, viscosidade, número de cetano devem estar de acordo com as especificações de normas, como as da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN), para então ser comercializado.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Biodiesel. Transesterificação. Ácido graxo livre.

ABSTRACT

Against with a scenario of continuous growth in energy demand, in the transport sector, biofuels stand out due to their renewable origin, less emission of pollutants and diversity of feedstocks for their production. Brazil occupies the 2nd place in the production of biofuels in the world and thanks to Renovabio, the National Biofuels Policy, has a great growth perspective. Biodiesel, a substitute for fossil diesel, is generally produced through the transesterification process, where the oil is of animal or vegetable origin reacts with an alcohol in the presence of a catalyst. According to the feedstock used in its production, biodiesel can be classified into four generations, the first generation being edible oils, the second being non-edible oils, the third being used oils and fats and algae and the fourth being is in the research phase, uses principles of synthetic biology. The choice of feedstock is the first step in the production process, influencing factors such as cost, composition and yield of biodiesel. The properties of biodiesel, such as density, viscosity, cetane number must comply with the specifications of standards, such as those of the ABNT (Brazilian Association of Technical Standards, ASTM (American Society for Testing and Materials) and CEN (European Committee for Normalization), to then be commercialized.

Keywords: Biofuels. Biodiesel. Transesterification. Free fatty acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção global de biocombustíveis por conteúdo energético..... 15
Figura 2 - Esquema de funcionamento do Renovabio..... 19
Figura 3 - Consumo final de biodiesel 20
Figura 4 - Produção mensal de biodiesel..... 22
Figura 5 - Etapas da transesterificação..... 29
Figura 6 - Diagrama esquemático do processo industrial de produção do biodiesel 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) 21
Tabela 2 - Capacidade total das unidades produtoras..... 22
Tabela 3 - Matérias primas usadas na produção de biodiesel..... 25
Tabela 4 - Propriedades de óleos e do biodiesel..... 37
Tabela 5 - Especificação do óleo diesel BX a B30..... 38

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácido graxo livre
Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
Bx	Teor de biodiesel misturado ao diesel (%)
$Ca(OCH_3)^2$	Metóxido de cálcio
CBIO	Crédito de Descarbonização
CEN	*Comité Européen de Normalisation*
CMBC	Comitê de Monitoramento de Biocombustíveis e Combustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
CFPP	*Cold filter plugging point*
Cs	Césio
EJ	Exajoules
FAME	*Fatty Acid Methyl Ester*
Fe_3O_4	Óxido de ferro
HEFA	*Hydrotreated Esters and Fatty Acids*
HVO	*Hydrotreated Vegetable Oil*
IC	Índice de cetano
ISO	*International Organization for Standardization*
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MME	Ministério de Minas e Energia

NC	Número de cetano
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
PRONAF	Programa Nacional para o Fortalecimento da Agricultura Familiar
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes
RCLA	Reatores contínuos de leito agitado
SCS	Selo Combustível Social
tep	Toneladas equivalentes de petróleo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

2. METODOLOGIA 13

3. PANORAMA DE EVOLUÇÃO DO BIODIESEL 14

4. GERAÇÕES DO BIODIESEL 24

5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL 26

6. PROPRIEDADES DO BIODIESEL 33

6.1 Densidade 33

6.2 Viscosidade 33

6.3 Número de Cetano 34

6.4 Propriedades a baixas temperaturas 34

6.5 Estabilidade a oxidação 35

6.6 Número de acidez 35

7. CONCLUSÃO 39

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 40

1. INTRODUÇÃO

A energia é um fator primordial para o desenvolvimento humano, já que é utilizada desde a sua função básica de manter o corpo em funcionamento, até na locomoção e em equipamentos elétricos. Nos dias atuais, a demanda de energia vem aumentando significativamente devido entre outros fatores ao crescimento populacional e ao advento de novas tecnologias. A utilização de combustíveis fósseis é responsável pela emissão de diversos poluentes na atmosfera, que por sua vez acarretam problemas climáticos e ambientais. É nesse cenário que as fontes renováveis vêm ganhando destaque, devido a sua disponibilidade e minimização dos impactos ambientais.

A energia obtida de forma renovável, como o próprio termo já indica, se renova de maneira natural (o Sol, ventos, água dos rios) ou antrópica (plantação de biomassa, utilização de dejetos animais) (SIMIONI, 2006). A biomassa pode ser definida como qualquer material orgânico, originado a partir do processo direto ou indireto de fotossíntese das plantas e algas. Devido à enorme variedade de materiais que se encaixam nessa definição, a biomassa pode ser utilizada para diversos fins (SILVA et al., 2018). Sendo utilizada como fonte de energia, a biomassa é uma alternativa aos combustíveis fósseis, além de atuar na redução dos impactos climáticos provocados pelo homem, decorrentes do aumento na emissão de gases do efeito estufa (LAESECKE; ELLIS; KIRCHEN, 2017).

O conceito atual de bioenergia abrange diversos materiais biológicos que podem ser utilizados para produção de energia através de diferentes processos, onde são convertidos em eletricidade, energia térmica e biocombustíveis. Dos processos de bioenergia, existem vários estabelecidos e comprovados, aos quais já estão disponíveis a nível comercial, além dos novos processos que estão nas fases iniciais. A nível global, do consumo final por fonte de energia em 2018, a parcela correspondente aos combustíveis fósseis é de 79,9%, seguida de 11% de bioenergia, 6,9% da biomassa tradicional e 2,2% de energia nuclear. Dessa parcela de bioenergia, a estimativa é de 5,7% utilizados para geração de eletricidade, 4,3% para aquecimento e 1% na produção de biocombustíveis para o transporte (REN 21,2020).

O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de óleos e/ou gorduras, de origem vegetal ou animal (ANDRADE; GALVÃO, 2014). Em relação às matérias primas utilizadas na produção de biodiesel, estas podem ser tradicionais, como por exemplo, os óleos comestíveis e não comestíveis, resíduos e outras fontes, tais como gorduras animais, restos de frango, óleo de algas, óleos e gorduras residuais, óleos microbianos, óleo de peixe usado,

microalgas e pinho (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

O biodiesel pode ser classificado em quatro gerações, levando em consideração a matéria prima ao qual é originado. A primeira geração de biodiesel é produzida através de óleos comestíveis, a segunda através de óleos não comestíveis e a terceira utiliza óleos usados e microalgas. A quarta geração de biodiesel, ainda em fase de pesquisa, aplica tecnologia de biologia sintética (EASAC, 2012).

O biodiesel geralmente é produzido por meio do processo de transesterificação, uma reação reversível, onde o álcool e o óleo são convertidos em ésteres alquílicos na presença de um catalisador (OGUNKUNLE; AHMED, 2019). Diversos fatores comprovam que o biodiesel é a solução mais viável para aplicação em motores a diesel, entre eles destacam-se: o fato de ser biodegradável, ter maior eficiência de combustão, elevado número de cetano e menores emissões de CO. No entanto, comparado ao diesel, o custo da produção do biodiesel é relativamente alto, o que dificulta a sua utilização em larga escala. Além disso, a demanda mundial de combustível líquido, ultrapassa a atual taxa de produção (SINGH et al., 2019).

O estudo desenvolvido no presente trabalho tem como objetivo revisar os principais aspectos acerca da produção de biodiesel, inovações e perspectivas, com ênfase no histórico, dados quantitativos a respeito da produção, processo de transesterificação, custo e as principais propriedades físico-químicas.

2. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado tendo como base a metodologia do tipo pesquisa bibliográfica. Inicialmente, foi feito um levantamento na literatura disponível em meio eletrônico acerca dos assuntos a serem abordados. Em relação aos principais conceitos gerais biomassa e bicombustíveis, uma pesquisa preliminar indicou uma grande variedade de materiais que serviram de embasamento para a compreensão destes conceitos, bem como, delimitou a área de pesquisa. Em seguida, a pesquisa referente ao tema central, biodiesel, revelou da mesma forma, um grande acervo, em termos de conceitos, dados estatísticos e experimentais. As plataformas utilizadas foram o *Science Direct*, Scielo, Google Acadêmico, assim como livros, teses e dissertações, *sites* e reportagens de periódicos. As palavras chaves que nortearam a pesquisa foram: biomassa, bioenergia, bicombustíveis e biodiesel. O material encontrado foi selecionado e serviu como base para esse trabalho.

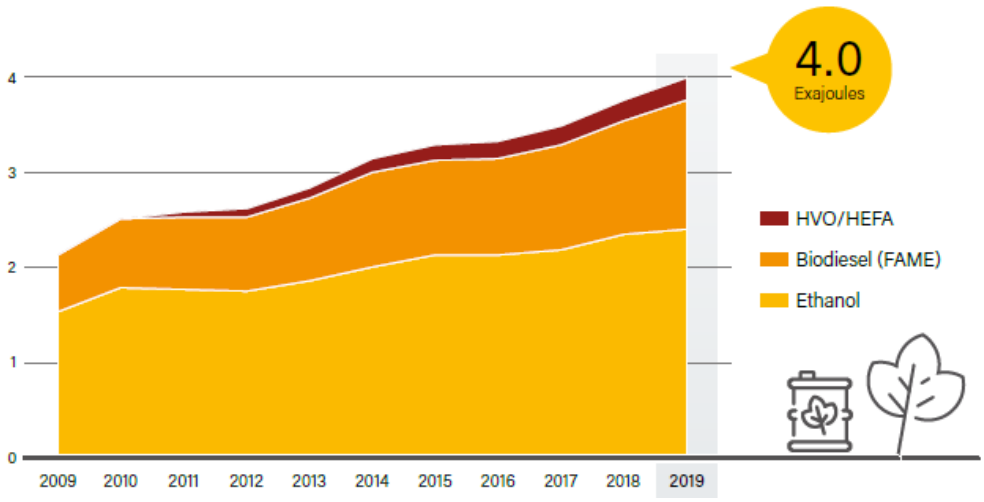
3. PANORAMA DE EVOLUÇÃO DO BIODIESEL

A primeira experiência de utilizar biocombustíveis em motores a diesel foi feita por Rudolf Diesel na feira mundial de Paris em 1900, onde o óleo de amendoim era usado como combustível. Em seguida, foi constatado que o óleo obtido das culturas locais poderia ser aplicado em seus motores. O diesel fóssil ainda é amplamente utilizado em vários setores da economia, como industrial, agricultura e transporte, em razão da sua fácil adaptação e disponibilidade. No entanto, em relação aos combustíveis fósseis, a escassez de recursos é uma preocupação constante, principalmente no setor agrícola, que busca um combustível alternativo para sua demanda. (OGUNKUNLE; AHMED, 2019).

Outros motivos despertam o interesse nos biocombustíveis, como as questões ambientais e os elevados custos de importação de energia. Um combustível alternativo deve apresentar poucos problemas ambientais, ser economicamente viável e disponível, em comparação aos combustíveis convencionais (SINGH et al., 2020).

Em 2019, a produção global de biocombustíveis líquidos aumentou 5%, totalizando 161 bilhões de litros, o equivalente a 4 exajoules (EJ). Os Estados Unidos lideram a produção, com uma participação de 41%, seguido do Brasil com 26% e, mais distante, a Indonésia (4,5%), a China (2,9%) e a Alemanha (2,8%). Conforme pode ser visto na Figura 1, a produção de etanol representa 59% do total, seguido do biodiesel com 35% e do bioquerosene com 6%, produzido através do tratamento de óleos e gorduras animais e vegetais com hidrogênio (HVO/HEFA) (REN 21,2020).

Figura 1 - Produção global de biocombustíveis por conteúdo energético



Fonte: (REN 21,2020).

De forma geral, o biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias primas oleosas, tais como óleos vegetais, gorduras animais, óleo de fritura e algas. É uma fonte alternativa ao diesel derivado do petróleo, já que pode ser misturado a ele para ser utilizado em motores de ignição por compressão, sem a necessidade de que estes sejam modificados (NATIONAL BIODIESEL BOARD, USA, 2015). Em comparação aos combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel é isento de enxofre e compostos aromáticos, não é tóxico, apresenta um alto número de cetano, promove uma menor emissão de poluentes, como o monóxido de carbono, é biodegradável, além de constituir uma fonte de renda e geração de empregos no campo (BARBOSA et al., 2008).

De acordo com a Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014, o biodiesel é definido como, "[...] combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal [...]" (BRASIL, 2014).

O Brasil iniciou os estudos sobre o biodiesel na década de 1920, através do Instituto Nacional de Tecnologia. Entretanto, apenas nos anos 1970, no período das crises do petróleo é que o programa brasileiro de biocombustíveis ganhou visibilidade (BAILIS, 2014).

A Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº007, de 22 de outubro de 1980 elaborou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO), que estabeleceu uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel, com

perspectiva futura de substituição integral. Além disso, abordou como tecnologia a transesterificação ou alcoólise de vários óleos ou gorduras advindos da agricultura e extrativismo. Em 1986, devido à diminuição do preço do petróleo, esse programa foi abandonado, mas as pesquisas nessa área continuaram sendo realizadas (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Tendo como cenário o aumento nos preços do óleo diesel, o Governo Federal com o intuito de diminuir a importação deste, criou por meio do Ministério da Ciência e Tecnologia, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), através da Portaria nº. 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002. O principal objetivo desse programa foi estimular a produção e utilização do biodiesel, visando o seu uso comercial, com uma mistura de 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel (B5), prevendo para 2010 o aumento da parcela do biodiesel para 10% (B10) e até 2020 para 20% (B20) (URIOSTE et al., 2008). Esse programa não alcançou as metas esperadas, conforme será visto adiante a porcentagem de biodiesel acrescida ao diesel, inicialmente B2, se tornou obrigatória apenas em 2008.

Em 2005, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), por meio da Lei Federal nº 11097/2005 de 13 de janeiro de 2005, que estabelece em seus artigos 1º e 3º:

> Art. 1º. O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:
>
> "Art. 1º .....
> .....
> XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional." (NR)
> Art. 3º O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:
>
> "Art. 2º .....
> .....
> IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;
>
> (BRASIL, 2005).

Os principais objetivos do PNPB voltados à produção de biodiesel no Brasil são a

redução nas importações do diesel, desenvolvimento de um programa sustentável baseado na geração de empregos e renda no ambiente rural, elevação da qualidade e competitividade do biocombustível e diversificação das matérias primas tendo como base o aproveitamento do potencial de cada região (SILVA, 2013).

Com o intuito de promover a inclusão social, que faz parte dos objetivos do PNPB, o Departamento de Desenvolvimento Agrário teve como apoio o Selo Combustível Social (SCS), criado através do Decreto nº 5297, de 6 de dezembro de 2004, de acordo com seu parágrafo 3:

> § 3º O selo "Combustível Social" poderá, com relação ao produtor de biodiesel:
>
> I - conferir direito a benefícios de políticas públicas específicas voltadas para promover a produção de combustíveis renováveis com inclusão social e desenvolvimento regional; e
>
> II - ser utilizado para fins de promoção comercial de sua produção (BRASIL ,2004).

O SCS tornou-se um instrumento de premiação para os produtores de biodiesel que compraram sua matéria prima dos pequenos agricultores, que eram membros de cooperativas, que por sua vez, estavam cadastradas no PRONAF (Programa Nacional para o Fortalecimento da Agricultura Familiar). Após obter seus selos, os produtores tinham prioridades na venda dos biocombustíveis nos leilões públicos realizados pela ANP (OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Para estimular a produção e o consumo do biodiesel, o PNPB estabeleceu em 2005 uma mistura voluntária de 2% ao diesel de petróleo (B2), que em 2008 se tornou obrigatória em todo o país. Em seguida, o governo aumentou essa proporção gradualmente, de forma que em novembro de 2014 chegou a 7% (B7), e em março de 2017 a 8% (B8). As previsões do programa é que essa proporção aumente para 9% (B9) em março de 2018 e 10% (B10) em março de 2019 (MORENO-PÉREZ; MARCOSSI; ORTIZ-MIRANDA, 2017).

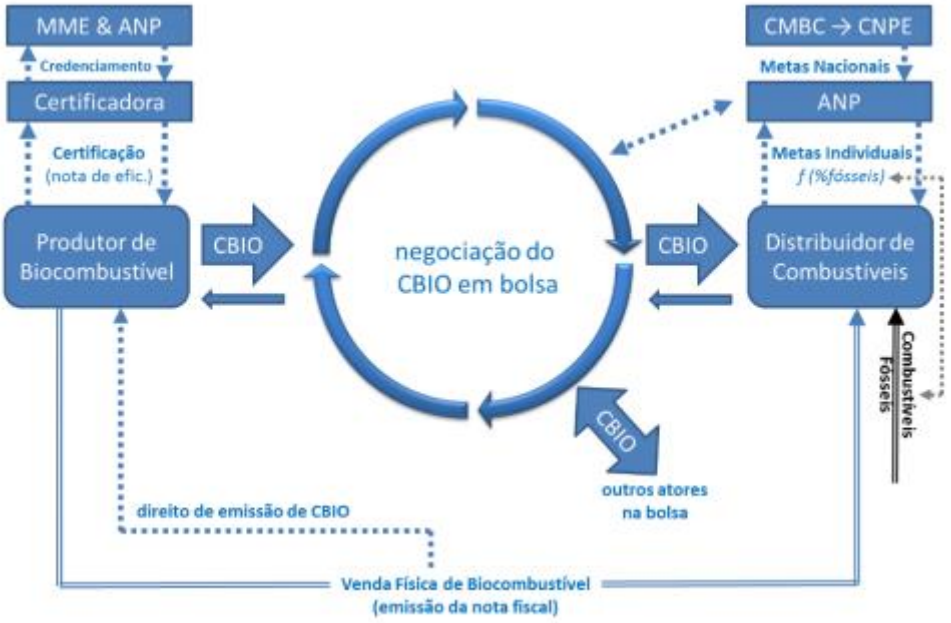
Em 2017, entrou em vigor a Lei nº 13.576, que estabelece a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), com os objetivos de: contribuir na execução dos compromissos determinados pelo Brasil no Acordo de Paris, expandir a participação dos biocombustíveis na matriz energética e garantir previsibilidade para o mercado de combustíveis, através de ganhos na eficiência energética e redução das emissões de gases causadores do efeito estufa (BRASIL, 2017).

De acordo com os artigos 5º e 6º da Lei nº 13.576/2017:

> **Art. 5º** Ficam estabelecidas as seguintes definições:
>
> I - Certificação de Biocombustíveis: conjunto de procedimentos e critérios em um processo, no qual a firma inspetora avalia a conformidade da mensuração de aspectos relativos à produção ou à importação de biocombustíveis, em função da eficiência energética e das emissões de gases do efeito estufa, com base em avaliação do ciclo de vida;
>
> II - Certificado da Produção Eficiente de Biocombustíveis: documento emitido exclusivamente por firma inspetora como resultado do processo de Certificação de Biocombustíveis; [...]
>
> V - Crédito de Descarbonização (CBIO): instrumento registrado sob a forma escritural, para fins de comprovação da meta individual do distribuidor de combustíveis [...];
>
> **Art. 6º** As metas compulsórias anuais de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa para a comercialização de combustíveis serão definidas em regulamento, considerada a melhoria da intensidade de carbono da matriz brasileira de combustíveis ao longo do tempo, para um período mínimo de dez anos [...]
>
> (BRASIL, 2017).

O Renovabio possui dois instrumentos principais, as metas de redução das emissões, estabelecidas para um período de 10 anos e a certificação de biocombustíveis, que atribui notas para cada produtor, de acordo com a sua contribuição na diminuição de determinada quantidade de gases de efeito estufa em comparação ao substituto fóssil produzido (em termos de toneladas de CO_2 equivalente). Esses dois instrumentos são interligados através do Crédito de Descarbonização (CBIO), que é um ativo contábil, negociável em bolsa de valores, emitido pelo produtor de biocombustível a partir da comercialização. Os distribuidores de combustíveis, por sua vez, cumprirão as metas ao adquirir a propriedade dos CBIOs em seu portifólio. A Figura 2 mostra o esquema de funcionamento do Renovabio (BRASIL,2017).

Figura 2 - Esquema de funcionamento do Renovabio



Fonte: (BRASIL,2017).

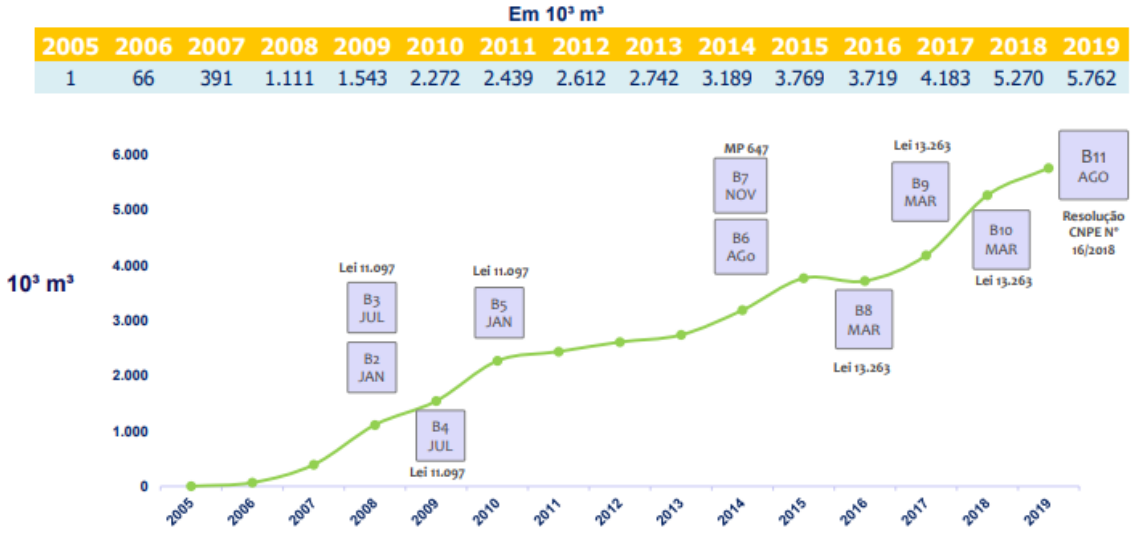
De acordo com o esquema, de forma resumida as metas nacionais de redução de emissões são transformadas em metas individuais para os distribuidores de combustíveis, que por sua vez, adquirem os CBIOs emitidos pelos produtores/importadores certificados de biocombustíveis (BRASIL,2017).

As metas nacionais foram estabelecidas pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) para um período de 10 anos, em seguida são divididas em metas anuais obrigatórias e individuais pela ANP para os distribuidores de combustível. Os produtores e importadores de biocombustíveis, participantes no RenovaBio, são obrigados a disponibilizar todas as informações necessárias para o cálculo da nota de eficiência energética e a fração do volume de biocombustível, com inclusão da geração, tratamento e conversão de biomassa em biocombustível. Através da certificação de biocombustíveis, as notas serão atribuídas a cada produtor ou importador de biocombustível, em quantidade inversamente proporcional à intensidade de carbono do biocombustível (DENNY, 2020).

Segundo o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional (2020), o setor de transportes apresentou 25% de fontes renováveis na matriz energética em 2019, contra 23% no ano anterior. O consumo final de biodiesel no país cresceu 9,3%, já em relação ao setor

de transporte de cargas rodoviário, houve um aumento de 9,6% (0,32 milhões de tep), impulsionado pela vigência do B11, conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Consumo final de biodiesel



Fonte: (BRASIL,2020).

De acordo com a Figura 3, pode-se verificar o crescimento no consumo final de biodiesel em 2019, devido a implantação do B11, que superou a previsão do PNPB e também pelas metas estabelecidas pelo Renovabio.

Atualmente, o percentual mínimo de biodiesel acrescido ao óleo diesel é 12%, conforme estabelecido na Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018 e o Despacho ANP nº 621, de 06 de agosto de 2019. De acordo com essa Resolução, o percentual de biodiesel aumentará 1% a cada ano, até atingir o limite de 15% em 1º de março de 2023 (BRASIL,2020).

O Brasil possui o cultivo de diversas matérias primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, entres elas destacam-se a soja, babaçu, amendoim, girassol, palmeira, pinhão manso, canola e entre outras. A soja possui um baixo teor de óleo, mas é a principal matéria prima utilizada na produção de biodiesel, devido a sua ampla disponibilidade e possibilidade de reaproveitamento do subproduto do processo (CREMONEZ et al., 2015). A tabela 1, mostra as matérias primas usadas na produção de biodiesel.

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100)

Matérias-primas	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) (m^3)										19/18 %
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	
Total	**2.387.639**	**2.672.771**	**2.719.897**	**2.921.006**	**3.415.467**	**3.938.873**	**3.817.055**	**4.289.351**	**5.352.807**	**5.908.237**	**10,38**
Óleo de soja	1.980.346	2.171.113	2.105.334	2.231.464	2.625.558	3.061.027	3.020.819	3.072.446	3.703.066	4.037.087	**9,02**
Óleo de algodão	57.054	98.230	116.736	64.359	76.792	78.840	39.628	12.426	49.175	66.577	**35,39**
Gordura animal[1]	302.459	358.686	458.022	578.427	675.861	738.920	622.311	720.935	860.194	830.761	**-3,42**
Outros[2]	47.781	44.742	39.805	46.756	37.255	60.086	134.297	483.544	740.372	973.813	**31,53**

Fonte: (BRASIL,2020).

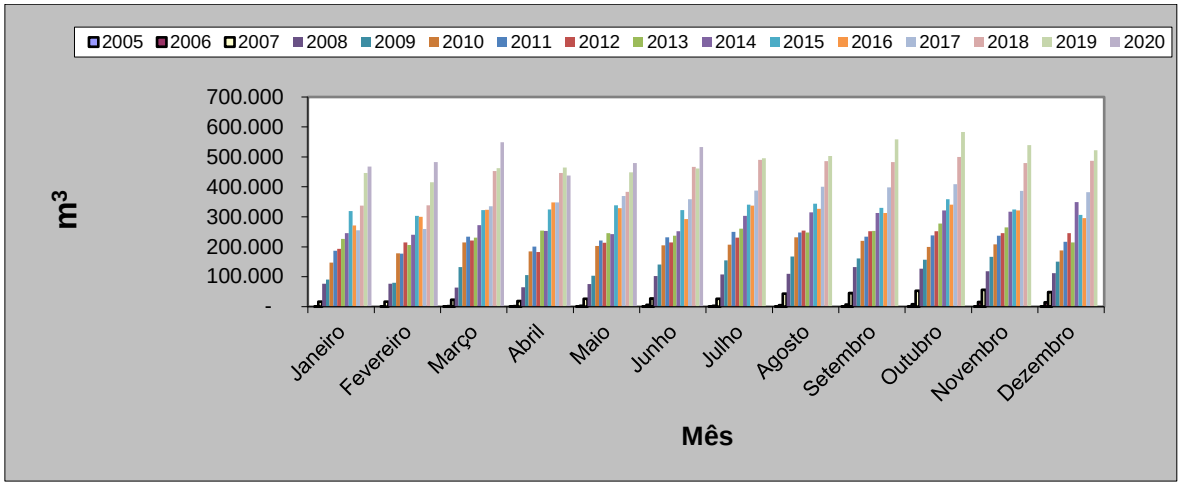
[1]Inclui gordura bovina, de frango e de porco.

[2]Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que de acordo com as matérias primas, com exceção da gordura animal, houve um crescimento na produção de biodiesel em 2019, com destaque para o óleo de algodão que apresentou a maior variação em relação a 2018. O óleo de soja é a matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, uma vez que corresponde a 68% do valor total. No entanto, nota-se que outras matérias primas (óleo de palma, óleo de fritura usado e entre outros) vem ganhando destaque, já que representam 16,5% do valor total, maior que o valor final de somadas a produção a partir do óleo de algodão e gordura animal.

Atualmente no Brasil estão funcionando 51 usinas de produção de biodiesel autorizadas pela ANP, representando uma capacidade total de 26.602,26 m^3/dia. A Figura 4 mostra a produção mensal em m^3 e a Tabela 2, mostra a capacidade total por região (BRASIL,2020).

Figura 4 - Produção mensal de biodiesel



Fonte: (BRASIL,2020).

Tabela 2 - Capacidade total das unidades produtoras

Região	UF	Nº Usinas	Capacidade Total Autorizada (m^3/dia)
Norte	RO	1	90,00
	TO	2	881,00
		3	**971,00**
Nordeste	BA	2	1.645,46
	CE	1	50,00
	PI	1	250,00
		4	**1.945,46**
Centro-oeste	GO	6	3.500,00
	MS	2	1.300,00
	MT	17	6.263,46
		25	**11.063,46**
Sudeste	MG	1	463,64
	RJ	2	616,70
	SP	4	1.321,67
		7	**2.402,01**
Sul	PR	2	2.277,00
	RS	9	7.433,33
	SC	1	510,00
		12	**10.220,33**
Total		**51**	26.602,26

Fonte: (BRASIL,2020).

A Figura 4 mostra que a produção de biodiesel em 2020, mostrada no gráfico até o mês de junho, já apresenta um crescimento em relação a 2019, com destaque para o mês de março, quando entrou em vigor o B12. Em relação a Tabela 2, a região centro-oeste concentra a maior capacidade de produção de biodiesel, com destaque para o estado de Mato Grosso, que possui 17 usinas, no entanto, o Rio Grande do Sul possui a maior capacidade total, 7.433,33 m^3/dia.

4. GERAÇÕES DO BIODIESEL

A primeira etapa da produção de biodiesel é a escolha da matéria-prima, que influencia diversos fatores, como a pureza do biodiesel, custo, composição e rendimento. O biodiesel de primeira geração é produzido a partir de matérias-primas comestíveis, cuja utilização marca o início da era do biodiesel. As vantagens associadas a essa geração são a facilidade no processo de conversão e a disponibilidade das culturas. Entretanto, apresenta desvantagens em relação ao custo, uma vez que compete com a alimentação, além da necessidade de adaptação às condições climáticas e ambientais e área limitada de cultivo. Na segunda geração, o biodiesel é produzido a partir de matérias-primas não comestíveis, cujo principal benefício é a diminuição no custo de produção, uma vez que, as matérias primas não exigem cuidados especiais no cultivo. As desvantagens se referem ao menor rendimento do biodiesel produzido e a necessidade de uma quantidade adicional de álcool (SINGH et al., 2020).

O biodiesel produzido a partir de microalgas e óleos usados é denominado como biodiesel de terceira geração. As principais vantagens dessa geração se referem a maiores taxas de produtividade e quantidade de óleo. Já as desvantagens são a exigência de maiores investimentos e dificuldades na extração do óleo. Atualmente, estudos acerca do processo de produção de biodiesel através de algas estão sendo feitos com o intuito de aumentar a taxa de produção de biodiesel e o processo de extração. O biodiesel de terceira geração produzido a partir de óleos usados é a solução para o problema de descarte indevido de óleos e gorduras, uma vez que, diminui a carga da estação de tratamento de resíduos e a poluição da água (SINGH et al., 2020). A Tabela 3, mostra exemplos das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel de diferentes gerações.

Tabela 3 - Matérias primas usadas na produção de biodiesel

Óleos comestíveis 1ª geração		**Óleos não comestíveis 2ª geração**	**Óleos e gorduras usados/ Algas 3ª geração**
Castanha de caju	Pistache	Babaçu	Sebo animal
Coco	Rabanete	Pinhão manso	Gordura de frango
Milho	Canola (colza)	Mamona	Peixe
Semente de algodão	Farelo de arroz	Nim	Óleo de cozinha usado
Avelã	Soja	Resina líquida	Botryococcus braunii
Mostarda	Semente de Girassol	Semente de borracha	Chlorella vulgaris algae
Azeitona	Noz	Jojoba	Dunaliella salina algae

Fonte:(SINGH et al., 2020).

5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Os óleos vegetais apresentam em sua composição misturas de compostos orgânicos, formados em sua maioria por triglicerídeos e em pequenas proporções monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolípidos, carotenos, tocoferóis, água, além de impurezas. Os óleos vegetais são caracterizados com base nos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos, que também estão presentes nas gorduras de origem animal. Estudos do uso direto dos óleos vegetais como combustíveis são feitos desde a década de 1980, e constataram que eles apresentam elevados valores de calor de combustão, entretanto apresentam alta viscosidade e baixa volatilidade, acarretando problemas como a combustão incompleta, com consequente deposição de carbono nos motores. A solução encontrada para esses problemas foi à modificação química dos triglicerídeos através de processos como a transesterificação e pirólise (SILVA; SOUZA, 2013).

O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, onde os óleos vegetais e gorduras animais reagem com um álcool, na presença de um catalisador, tendo como produtos os respectivos alquil ésteres da mistura de ácidos graxos presente no reagente (KNOTHE et al., 2006).

O teor de ácidos graxos livres (AGLs) e de água presentes nos óleos podem afetar de forma significativa o rendimento dos ésteres produzidos no processo de transesterificação. Se for utilizado um catalisador alcalino, durante a reação entre o catalisador e o AGL, ocorre a formação de sabão e água (saponificação). Em relação à água presente, essa irá favorecer a hidrólise dos glicerídeos, formando sabão e glicerol, além disso, poderá provocar a hidrólise do éster para formar ácidos graxos livres, diminuindo assim o rendimento dos ésteres. As consequências decorrentes do processo da saponificação são aumento na viscosidade ou a formação de gel que interferem na transesterificação, assim como na separação do glicerol (ISSARIYAKU; DALAI, 2014).

A reação mostrada na equação 1, representada para ésteres metílicos, mostra como ocorre a hidrólise do éster alquílico reduzidos a AGL. De forma semelhante, na reação de triacilgliceróis com água pode-se formar AGL, já que essas substâncias também são ésteres (KNOTHE et al., 2006).

$$R - COOCH_3 + H_2O \rightarrow R - COOH + CH_3OH \quad (1)$$
$$(R = aquil)$$

Os principais álcoois utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol, seguidos dos álcoois de cadeia curta, como o propanol, butanol, iso-propanol, terc-butanol, os álcoois ramificados e o octanol. O metanol, propanol e iso-propanol são derivados de materiais petroquímicos, já o etanol é renovável, trazendo benefícios como menor toxidade e neutralidade em dióxido de carbono (CO_2) (MUSA, 2016). O metanol apresenta algumas vantagens, tais como, separação espontânea do glicerol, processo reacional simplificado, rendimento alto, seja utilizando metóxidos ou hidróxidos de sódio ou potássio, e baixo teor de umidade comparado ao do etanol. Entretanto, este apresenta elevada toxicidade. Já o processo de transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhoso, pois a utilização de álcool etílico, mesmo que anidro, gera problemas na separação do glicerol (GARCIA, 2006).

Os catalisadores impulsionam o processo de transesterificação, além de melhorar o seu rendimento. Três tipos são utilizados, homogêneos (ácidos e alcalinos), heterogêneos e enzimas. Os catalisadores alcalinos mais utilizados são o hidróxido de sódio, o metano-óxido de sódio e o hidróxido de potássio, que tornam as reações mais rápidas e moderadas, entretanto, têm a desvantagem de poder formar sabão durante o processo de transesterificação de óleos vegetais. A formação de sabão acarreta a diminuição no rendimento de biodiesel, consumo parcial do catalisador e dificulta as etapas de separação e purificação. Os catalisadores ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e o ácido sulfônico, que evitam a formação de sabão e melhoram a esterificação dos ácidos graxos livres, com o objetivo de produzir ésteres metílicos de ácidos graxos. A desvantagem desses é que o processo é mais lento se comparado aos alcalinos. Já a utilização de enzimas, diminui os custos do pós-tratamento do biodiesel e não produz sabão e incluem-se nessa categoria os silicatos de titânio e compostos de metais alcalino-terrosos (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

Diferente dos catalisadores homogêneos, os heterogêneos podem ser reutilizados, regenerados e utilizados em processos contínuos. Estão sendo desenvolvidos catalisadores heterogêneos ácidos e alcalinos, que são promissores para a reação de transesterificação de óleos vegetais, já que simplificam e economizam a etapa de pós-tratamento dos produtos. De forma geral, os processos de produção de biodiesel com catálise heterogênea têm menor número de operações unitárias, com etapas simples de separação e purificação do produto, sem a necessidade de um processo de neutralização. As vantagens na utilização de um catalisador heterogêneo se referem a maior vida útil, fácil separação de produtos, são recicláveis, não corrosivos e possuem maior seletividade. As maiores dificuldades dos

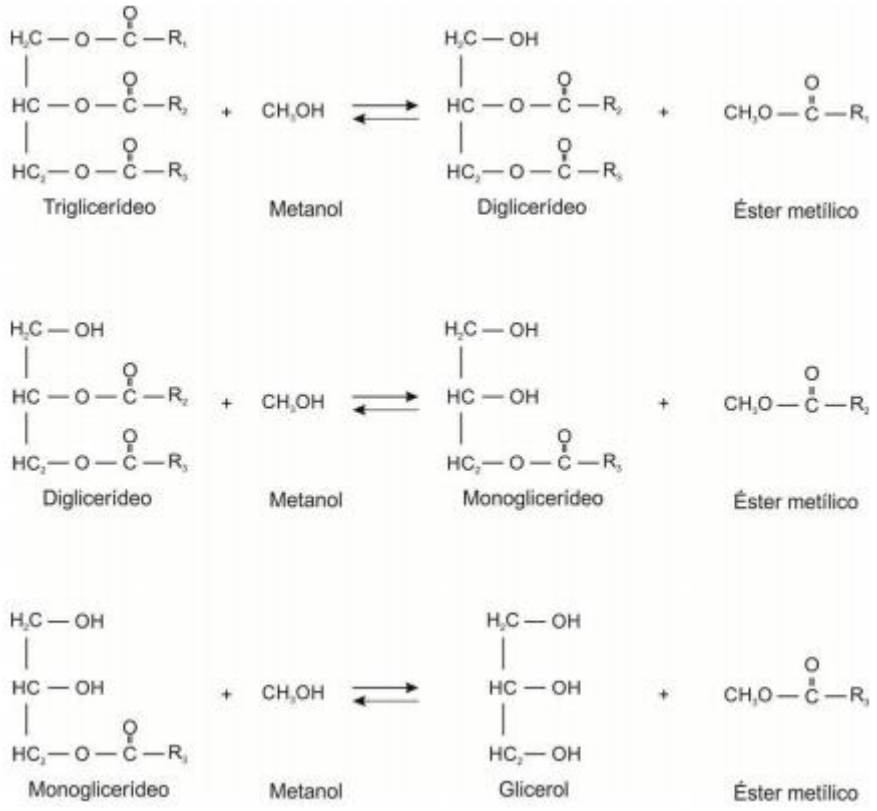
catalisadores heterogêneos são a menor eficácia em relação aos catalisadores homogêneos e alta razão molar álcool / óleo (CHOZHAVENDHAN, S. et al., 2020).

A utilização de nanomateriais como catalisadores na produção de biodiesel, surgiu como uma opção promissora para fornecer uma conversão mais econômica e eficiente, uma vez que possuem características específicas que podem resolver várias limitações associadas as reações de transesterificação. As características dos nanocatalisadores incluem alta estabilidade, possibilidade de reutilização e resistência à saponificação, que resultam em um rendimento relativamente maior de biodiesel. Os nanocatalisadores também mostraram alta eficiência de conversão de óleos, graxas e gorduras residuais, onde o rendimento do biodiesel é fortemente dependente do tipo de catalisador (ABOMOHRA et.al, 2020).

Diversos estudos utilizando nanocatalisadores vêm sendo testados para a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, como por exemplo, a transesterificação do óleo de girassol com o nanocatalisador Cs / Al / Fe_3O_4 (30-35 nm) e apresentou rendimento de biodiesel de 94,8% após 2 h de tempo de reação na proporção metanol: óleo de 14: 1 e 58 ° C (AKIA et al., 2014). Utilizando microalgas, a transesterificação de lipídios do clorofito Nannochloropsis sp. com $Ca(OCH_3)^2$ (3% em peso) alcançou 99% de rendimento de biodiesel (TEO; ISLAM; TAUFIQ-YAP, 2016).

O processo global de transesterificação envolve três etapas seguidas, nas quais os compostos intermediários diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados (Figura 5). Esses compostos afetam de forma direta o potencial energético do biodiesel, assim como seus padrões de qualidade (CALIXTO, 2011).

Figura 5 - Etapas da transesterificação



Fonte: (ISSARIYAKU; DALAI, 2014).

Essa reação química envolve três etapas reversíveis (Figura 5), as quais o triglicerídeo, presente nos óleos e gorduras é transformado de forma sucessiva em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol, através do consumo de um mol de álcool a cada etapa e liberação uma molécula de éster (STEPHENSON; DENNIS; SCOTT, 2008).

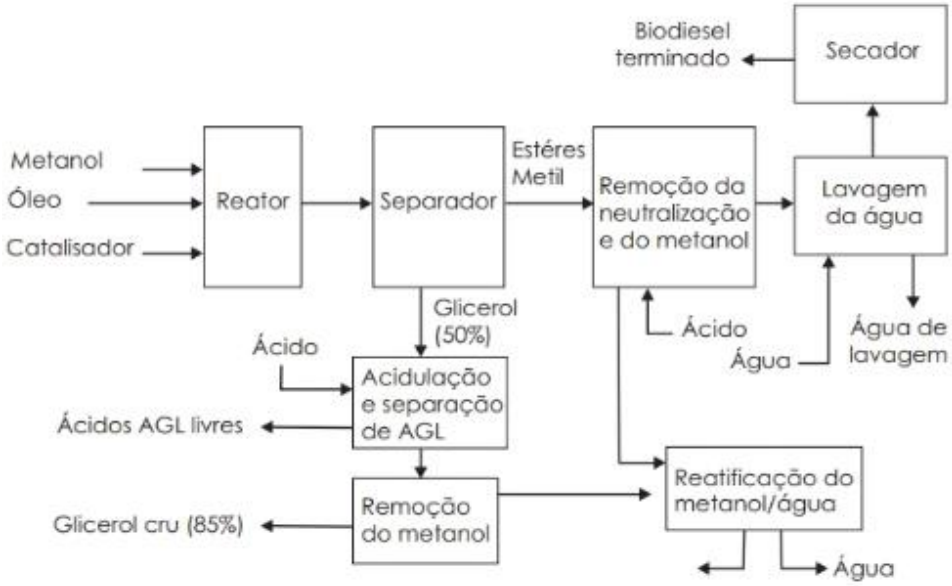
A transesterificação é considerada uma reação reversível, logo tende a atingir o equilíbrio em um determinado tempo no decorrer do processo. Geralmente, é utilizada uma maior quantidade de álcool, a fim de que o equilíbrio reacional seja deslocado na direção dos produtos da reação, favorecendo um aumento no rendimento de monoésteres (FREITAS, 2013).

A reação química de transesterificação para obtenção do éster metílico necessita de uma proporção de 100% de excesso estequiométrico de metanol, uma razão molar álcool:óleo de pelo menos 6:1 e um teor de 0,5 a 10% de um catalisador alcalino, a fim de que sejam produzidos rendimentos superiores a 95% (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

Na produção industrial do biodiesel, as plantas de pequeno porte utilizam geralmente

reatores de batelada, já a maioria das plantas de grande porte (acima de 4 milhões de litros/ano) utiliza processos de fluxo contínuo, com reatores contínuos de leito agitado (RCLA) ou reatores de fluxo pistonado (plug flow). A Figura 6, apresenta um diagrama esquemático do processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação alcalina com matérias primas que contém um baixo teor de AGL (KNOTHE et al., 2006).

Figura 6 - Diagrama esquemático do processo industrial de produção do biodiesel



Fonte: (KNOTHE et al., 2006).

A primeira etapa do processo acontece no reator, onde o álcool, o catalisador e o óleo são agitados por aproximadamente 1 h a 60ºC. Em seguida, no separador (etapa 2), o glicerol é removido dos ésteres metílicos, em decantadores ou por meio de uma centrífuga. Nessa etapa, água pode ser adicionada ao meio reacional depois que a transesterificação está completa para melhorar a separação do glicerol. Na etapa 3, ocorre a neutralização dos ésteres metílicos, onde ácido é adicionado para neutralizar os resíduos de catalisador e reagir com o sabão formado durante a reação, convertendo-o em sais solúveis em água e AGL (KNOTHE et al., 2006).

A etapa 4 é a lavagem aquosa, que remove os sais, resíduos de catalisador, sabões, metanol e glicerina livre. Na etapa 5, a água residual é removida do biodiesel através do processo de evaporação a vácuo. Na etapa 2, a fase glicerínica que deixa o decantador contém geralmente apenas 50% de glicerol, o restante consiste em metanol, grande parte do

catalisador e sabões formados no processo. Na primeira etapa de refino do glicerol (etapa 6), ácido é adicionado para quebrar os sabões em AGL e sais. Os AGL que não são solúveis no glicerol, irão flutuar na superfície da mistura, onde podem ser removidos e reciclados. Já os sais, dependendo da composição química do meio podem precipitar da solução. Após a acidulação e separação dos AGL (etapa 6), o metanol presente no glicerol é removido por evaporação (etapa 7). O metanol possui a tendência de absorver a água formada no processo, logo essa água deve ser removida em uma coluna de destilação (etapa 8) antes que o metanol retorne ao processo (KNOTHE et al., 2006).

Os óleos de fritura são matérias primas de baixo custo que podem ser utilizadas no processo, entretanto, possuem elevadas quantidades de ácidos graxos livres e água em sua composição. Os óleos de fritura necessitam de um pré-tratamento (refino) para removê-los, como a refinação alcalina, destilação ou um processo de esterificação-transesterificação (ISSARIYAKU; DALAI, 2014).

O pré-tratamento é utilizado para eliminar os componentes indesejáveis ao processo de transesterificação, como corantes, fosfatos, tocoferóis e ácidos graxos livres. Esses componentes interferem em outras etapas do processo e afetam a vida útil do óleo. Além disso, o tipo de matéria prima e suas propriedades físico-químicas influenciam o processo de refino (SINGH et al., 2020).

O pré-tratamento é necessário quando a matéria prima possui quantidades significativas de AGL, uma vez que, quando utilizado um catalisador alcalino, os AGL reagem com o catalisador para formar sabões e água, de acordo com a reação mostrada na equação 2 (KNOTHE et al., 2006).

$$R-COOH \quad + \quad KOH \quad \rightarrow \quad R-COOK \quad + \quad H_2O \qquad (2)$$

Ácido graxo Hidróxido de potássio Sabão de potássio Água

A esterificação é um processo que pode ser utilizado como um pré-tratamento para converter AGL a ésteres metílicos, dessa forma, o óleo pré-tratado, com baixo teor de AGL, pode ser transesterificado com um catalisador alcalino para transformar os triacilgliceróis em ésteres metílicos. Na esterificação é utilizado um catalisador ácido, como por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4), de acordo com a reação mostrada na equação 3 (KNOTHE et al., 2006).

$$R-COOH \quad + \quad CH_3OH \quad \rightarrow^{H_2SO_4} \quad R-COOCH_3 \quad + \quad H_2O \qquad (3)$$

Ácido graxo Metanol Éster metílico Água

A qualidade do biodiesel é estabelecida tomando como base um padrão apropriado. De forma geral, a qualidade de um combustível é influenciada por fatores como a qualidade da matéria prima, processo produtivo, composição do óleo ou gordura em termos dos ácidos graxos, adoção de outros materiais no processo e padrões pós-produção. Atendidas as especificações necessárias, pode-se utilizar o biodiesel em grande parte dos motores sem precisar de modificações, além de não prejudicar a durabilidade destes. Essas especificações devem ser atendidas mesmo quando o biodiesel é misturado ao diesel de petróleo, independente do teor utilizado (KNOTHE et al., 2006).

A viabilidade econômica da produção de biodiesel é estimada pelos seguintes parâmetros, custo da matéria-prima e os preços aos quais são vendidos o biodiesel produzido e seus subprodutos (glicerol). O custo médio da produção de biodiesel é de US $ 0,50 por litro, enquanto que o diesel é US $ 0,35 por litro. O custo total da produção de biodiesel depende principalmente do tipo de matéria-prima, que cobre cerca de 80% do valor total, além disso, a razão molar de óleo/álcool e a porcentagem de catalisador, também afetam esse valor (REZANIA et al., 2019).

6. PROPRIEDADES DO BIODIESEL

Um estudo detalhado da matéria prima que irá ser utilizada na produção do biodiesel é muito importante, pois as propriedades deste são influenciadas por sua origem. Altos valores de viscosidade na matéria prima podem produzir um biocombustível com este parâmetro inaceitável, acarretando problemas na heterogeneidade na combustão do biodiesel em função da redução na eficiência de atomização na câmara de combustão, levando consequentemente, a deposição de resíduos no motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A avaliação das propriedades do biodiesel é muito importante para o processo de obtenção do mesmo, a seguir serão listadas as principais propriedades relacionadas ao biodiesel.

6.1 Densidade

A densidade é uma das principais propriedades do combustível, já que estima a quantidade em que este é injetado na câmara de combustão. A densidade do biodiesel depende de parâmetros como matéria prima, processo de conversão e características do éster. A atomização do combustível, que afeta diretamente a eficiência térmica do motor, também depende da densidade (SAKTHIVEL et al., 2018).

A densidade do biodiesel está relacionada à estrutura de suas moléculas, de forma que, essas estarão mais próximas quanto maior for a interação intermolecular. Logo, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a sua densidade, entretanto, esse parâmetro diminui com o aumento de ligações duplas. No Brasil, a comercialização de biocombustíveis é realizada mediante volumes de referência a 20 ºC, e como as operações ocorrem em temperatura ambiente, se faz necessário conhecer como ocorrem as variações de volume com a temperatura (SANTOS, 2010).

6.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física que determina a resistência de um fluido ao escoamento, dependendo diretamente de fatores como o tamanho das cadeias carbônicas, do número de insaturações e das interações intermoleculares e intramoleculares entre as moléculas. Em relação ao biodiesel, a viscosidade aumenta de forma proporcional ao

tamanho e saturação da cadeia dos ácidos graxos a qual teve origem, já que a superfície a qual as moléculas interagem irá aumentar com a ativação das forças de interação do tipo London (CALIXTO, 2011).

A viscosidade está associada ao atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra, interfere na atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última hipótese, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a probabilidade do combustível em causar tais problemas. A viscosidade do biodiesel, é inferior à do óleo vegetal ao qual foi originado, a diferença destes valores permite o monitoramento da produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

6.3 Número de Cetano

O número de cetano (NC) é estimado pelo índice cetano (IC), uma ferramenta que está de acordo com o padrão ASTM, medido com a ajuda de um motor especial. Geralmente, o biodiesel apresenta NC e/ ou IC maiores em relação ao diesel derivado do petróleo. Isso acontece porque o biodiesel apresenta uma proporção maior de oxigênio em sua composição, beneficiando a ignição, que se torna mais controlada e uma melhor queima no motor. O IC depende da composição da matéria prima utilizada na produção do biodiesel, quanto maior a saturação e o tamanho da cadeia carbônica do éster, maior é o valor de IC. Dessa forma, o biodiesel produzido a partir de gorduras animais tem um maior IC em relação ao produzido a partir de óleos vegetais (MORAES, 2008). Para exemplificar, o biodiesel produzido a partir do óleo de mamona, possui um índice de cetano de 37,55, enquanto que o biodiesel produzido a partir de gordura animal possui um IC de 63,88 (SINGH et al., 2019).

6.4 Propriedades a baixas temperaturas

As propriedades com relação à estabilidade ao frio são o ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro frio, que avaliam a probabilidade de formação de cristais no combustível. O primeiro se refere à temperatura a qual se inicia a cristalização das parcelas saturadas do combustível, já o ponto de fluidez é a temperatura na qual o combustível deixa de fluir. À medida que os valores do ponto de névoa atingem valores maiores que a temperatura ambiente, surgem dificuldades na partida do motor e perdas de potência decorrentes do entupimento das tubulações e filtros de combustível. A estabilidade

ao frio é um empecilho à utilização do biodiesel em países de clima temperado. Essas propriedades podem melhorar, com a adição de diesel fóssil, aditivos redutores de cristalização e a partir de misturas de ésteres graxos de álcoois ramificados com os ésteres metílicos, que podem reduzir a temperatura inicial de cristalização das parcelas saturadas e de solidificação do combustível. De forma geral, essas propriedades são influenciadas diretamente pelo álcool utilizado no processo de produção do biodiesel (GARCIA, 2006).

O ponto de entupimento do filtro frio, em inglês, *Cold filter plugging point* (CFPP), método descrito pela norma padrão ASTM D 6371 determina o resfriamento de uma amostra de óleo a uma velocidade específica e a filtração desta através de um filtro-tela de porosidade específica. O CFPP é então definido como a menor temperatura em que 20 mL do óleo passa com segurança através do filtro em um tempo de 60 s (KNOTHE et al., 2006).

6.5 Estabilidade a oxidação

A estabilidade a oxidação é um parâmetro fundamental na avaliação qualitativa de óleos e gorduras, assim como do biodiesel produzido a partir deles. Os elementos saturados e a ligação dupla levam a oxidação, causada pelo aumento da reatividade com o oxigênio presente no meio, resultando em uma baixa estabilidade. Dessa forma, se faz necessário o conhecimento da composição química do biodiesel e dos óleos e gorduras que o originaram, com a finalidade de melhorar a compreensão da estabilidade do combustível (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016).

Os elementos formados durante o processo de oxidação causam a deterioração eventual do combustível. A questão da estabilidade à oxidação afeta a qualidade do biodiesel principalmente em razão de longos períodos de armazenamento. Determinados parâmetros como a presença de ar, luz, metais e de temperaturas elevadas, facilitam o processo de oxidação (KNOTHE et al., 2006).

6.6 Número de acidez

O número de acidez é determinado através da quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra de combustível. A unidade do número de acidez é dada por mg KOH/g.

Um elevado número de acidez esta relacionado ao alto teor de AGL, podendo gerar a corrosão no canal de fornecimento de combustível do motor. O número de acidez para o biodiesel é determinado experimentalmente pela norma ASTM D664, cujo valor máximo permitido é de 0,5 mg KOH / g (SINGH et al., 2019).

As propriedades do biodiesel comercializado no Brasil estão de acordo com as especificações da Resolução ANP Nº 30, de 23.6.2016, mediante normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN) ou *International Organization for Standardization* (ISO). A Tabela 5 mostra as especificações do óleo diesel BX a B30 (BRASIL, 2016).

A Tabela 4 apresenta os valores das propriedades de diferentes matérias primas e do biodiesel:

Tabela 4 - Propriedades de óleos e do biodiesel

Matéria prima	**Óleo puro/ biodiesel**	**Densidade a 15ºC**	**Viscosidade a 40 °C (mm^2/ s)**	**Número de cetano**	**Número de acidez mg/g**	**Referências**
Soja	Óleo	916	31.83	38	0.28	(MOSER; VAUGHN, 2010) (RAMADHAS, 2005) (GIANNELOS, P. N. et al., 2002) (ATABANI, A. E. et al., 2013) (MIHAELA, et al., 2013) (SARIN, et al., 2007)
	Biodiesel	882	4.15	44.7	0.18	
Amendoim	Óleo	970	37.8	-	-	(BELLO; DANIEL, 2015)
	Biodiesel	920	4.4	59.85	-	
Óleo de cozinha usado	Biodiesel	876	3.65	50.4	-	(ENWEREMADU; RUTTO, 2010)
Chlorella variabilis	Biodiesel	867	4.875	58.6	-	(SINGH, et al., 2015)

Fonte: Adaptado de SINGH et al., (2019).

De acordo com a Tabela 4, o biodiesel não apresenta grandes variações quanto a densidade e ao número de cetano, no entanto percebe-se a diferença entre a viscosidade do óleo de soja e amendoim e do biodiesel produzido a partir deles.

Tabela 5 - Especificação do óleo diesel BX a B30

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO
		S10	S500	S1800 não rodoviário	
Aspecto		LII			Visual
Cor			Vermelho		Visual
Cor ASTM, máx.		3,0			NBR 1443 ASTM D6045 ASTM D1500
Massa Específica (20ºC)	kg/m^3	817,8 a 865,0	817,8 a 875,5	822,4 a 886,0	NBR 7148 NBR 14065 ASTM D1298 ASTM D4052 NBR 15983 ASTM D 7042
Viscosidade a 40ºC	mm²/s	1,9 a 4,1	2,0 a 5,0		NBR 10441 ASTM D445 ASTM D7279 NBR 15983 ASTM D 7042
Teor de Biodiesel, % vol.	% volume	(12)			NBR 15568 EN 14078 ASTM D7861 ASTM D7371
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC				NBR 14747ASTM D6371
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	H	12			EN 14112 EN15751
Número de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,3			NBR 14248 ASTM D664
Número de cetano ou número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	46	42	ASTM D613 ASTM D6890 ASTM D7170 ASTM D7668

Fonte: Adaptado de BRASIL, (2016) e BRASIL, (2019).

7. CONCLUSÃO

Atualmente, a demanda de energia está crescendo em um ritmo acelerado, o que exige meios seguros e eficazes para obtê-la. O setor de transportes também se enquadra em um cenário de rápido crescimento, graças a necessidade básica de locomoção e as novas tecnologias do ramo automotivo. Os combustíveis fósseis fornecem energia de forma majoritária a esse setor, no entanto, é responsável por grande parte das emissões de gases do efeito estufa e possui disponibilidade finita. Os biocombustíveis representam a solução para estes problemas, já que possuem origem renovável, são menos poluentes e podem substituir os combustíveis fósseis. No entanto, a parcela de contribuição dos biocombustíveis na demanda final de energia no mundo ainda é baixa, devido principalmente aos custos e a falta de apoio governamental.

O biodiesel ocupa o 2º lugar na produção global de biocombustíveis e oferece muitos atrativos para sua inserção no mercado de combustíveis, entre eles, a variedade de matérias primas para sua obtenção e facilidade no processo produtivo. O Brasil por sua vez, é o 2º maior produtor de biocombustíveis do mundo e possui um grande potencial de evolução, graças ao Renovabio, a política nacional dos biocombustíveis que apresenta metas anuais de redução das emissões. Em relação ao biodiesel, o benefício da implementação do Renovabio, já é notável no aumento da produção a cada ano.

Apesar de tratar-se de uma tecnologia consolidada, o processo produtivo do biodiesel necessita de inovações com o objetivo principal de diminuir os custos e aumentar o rendimento, para que assim, o setor se torne mais atrativo. Em relação as matérias primas, as pesquisas relacionadas aos óleos não comestíveis, óleos e gorduras residuais e algas, são essenciais para incentivar a produção de biodiesel em larga escala a partir destes, já que não competem com alimentação. As algas possuem um elevado teor de óleo, já os óleos e gorduras residuais têm um baixo custo e a sua utilização na produção de biodiesel, soluciona o problema do descarte inapropriado destes. Os catalisadores heterogêneos e os nanocatalisadores merecem destaque, pois diminuem o custo de produção e simplificam o processo. Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo de outros processos de produção de biodiesel e a sua comparação com a transesterificação. Além disso, a utilização de *blends* (misturas) de álcoois no processo produtivo e como estes afetam o meio reacional e o rendimento final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOMOHRA, Abd El-Fatah *et al*. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 81, Article 100868, 2020.

AKIA, Mandana *et al*. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts. **Biofuel Research Journal**, v. 1, n. 1, p. 16-25, 2014.

AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 90, p. 356-369, jul. 2018.

ANDRADE, Isadora Lucena; GALVÃO, Viviane. Rede de Colaboração científica das principais oleaginosas envolvidas na produção do biodiesel no Brasil. **Diálogos e Ciências**, n. 34, p. 24-27, 2014.

ATABANI, A. E. *et al*. A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending. **Energy**, v. 58, p. 296-304, 2013.

BAILIS R. Brazil: biodiesel. *In*: SOLOMON B; BAILIS R, (ed.). **Sustainable Development of Biofuels in Latin America and the Caribbean**. New York: Springer; p. 103–126. 2014.

BARBOSA, Ronald Leite *et al*. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, out. 2008.

BELLO, E. I.; DANIEL, Fatimehin. Optimization of groundnut oil biodiesel production and characterization. **Applied Science Reports**, v. 9, n. 3, p. 172-180, 2015.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Dados Estatísticos,** 2020. Disponível em:

http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Informações de mercado,** 2020. Disponível em: http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Óleo diesel brasileiro passa a conter mínimo de 12% de biodiesel,** 2020. Disponível em: http://www.anp.gov.br/noticias/5633-oleo-diesel-brasileiro-passa-conter-minimo-12-biodiesel. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Renovabio**, 2017. Disponível em: http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. DECRETO Nº 5.297 DE 6 DE DEZEMBRO DE 2004. **Presidência da República, Casa Civil.** Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d5297.html. Acesso em: 18 nov. 2017.

BRASIL. LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. **Diário Oficial da União,** 14 jan. 2005. Seção 1. Disponível em: http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-pl.html. Acesso em: 18 nov. 2017.

BRASIL. LEI Nº 13.576, DE 26.12.2017 - DOU 27.12.2017. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-federal/leis/2017&item=lei-13.576--2017&export=pdf. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Renovabio**. Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis, 2017. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/36224/459938/Nota+Explicativa+RENOVABIO++Documento+de+CONSOLIDACAO+-+site.pdf/dc4b6756-d7ca-ab6a-4aac-226c4b8bf436. Acesso em: 01 ago. 2020.

BRASIL. Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional. Rio de Janeiro: EPE, 2020. 73 p. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-

abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-521/Relato%CC%81rio%20Si%CC%81ntese%20BEN%202020-ab%202019_Final.pdf. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP Nº 30, DE 23.6.2016 - DOU 24.6.2016 - RET. DOU DE 13.1.2017. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/junho&item=ranp-30-2016. Acesso em: 29 jul. 2020.

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP Nº 798, DE 1.8.2019 - DOU 2.8.2019. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=ranp-798-2019. Acesso em: 29 jul. 2020.

BUGNOLLI, A. L.; LASSO, PRO; RABELLO, L. M. Cuidados básicos com peagômetros. **Embrapa Instrumentação-Recomendação Técnica (INFOTECA-E)**, 1997.

CALIXTO, Clediana Dantas. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja.** 2011, 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CHOZHAVENDHAN, S. *et al*. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1, p. 1-6, 2020.

CREMONEZ, Paulo André *et al*. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 42, p. 415-428, fev. 2015.

DENNY, Danielle Mendes Thame. Competitive renewables as the key to energy transition—RenovaBio: The Brazilian biofuel regulation. In: **The regulation and policy of latin**

American energy transitions. Elsevier, 2020. p. 223-242.

EASAC. **The current status of biofuels in the European Union, their environmental impacts and future prospects**, dez. 2012. Disponível em: https://easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Easac_12_Biofuels_Complete.pdf. Acesso em: 16 jul. 2020.

ENWEREMADU, C. C.; RUTTO, H. L. Combustion, emission and engine performance characteristics of used cooking oil biodiesel—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2863-2873, 2010.

FREEDMAN, Bernard; BUTTERFIELD, Royden O.; PRYDE, Everett H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. **Journal of the American oil chemists' society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FREITAS, Mikael de Lima. **Estudos das espécies Cnidoscolus quercifolius Pax et K. Hoffm E Annona muricata L. para geração de energia**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

GAMA, Michelle da Silva; AFONSO, Júlio Carlos. DE SVANTE ARRHENIUS AO PEAGÂMETRO DIGITAL: 100 ANOS DE MEDIDA DE ACIDEZ. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 232-239, 2007.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006, 136 f. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Química Orgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

GIANNELOS, P. N. *et al*. Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. **Industrial crops and products**, v. 16, n. 1, p. 1-9, 2002.

ISSARIYAKUL, Titipong; DALAI, Ajay K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 31, p. 446-471, mar. 2014.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jurgen; RAMOS, Luiz Pereira (ed.). **Manual de biodiesel.** 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

LAESECKE, Jan; ELLIS, Naoko; KIRCHEN, Patrick. Production, analysis and combustion characterization of biomass fast pyrolysis oil – Biodiesel blends for use in diesel engines. **Fuel.** v. 199, p. 346-357, jul. 2017.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MIHAELA, Patrascoiu *et al*. Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe (comparative study: Safflower, soybean and rapeseed). **Fuel**, v. 111, p. 114-119, 2013.

MIYASHIRO, Caroline Sayury *et al*. Produção de biodiesel a partir da transeterificação de óleos residuais. **Revista brasileira de energias renováveis**, v. 2, n. 3, 2013.

MORAES, M. S. A**. Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 117 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MORENO-PÉREZ, Olga M; MARCOSSI, Gisele P. C.; ORTIZ-MIRANDA, Dionisio. Taking stock of the evolution of the biodiesel industry in Brazil: Business concentration and structural traits. **Energy Policy.** v. 110, p. 525-533, nov. 2017.

MOSER, Bryan R.; VAUGHN, Steven F. Evaluation of alkyl esters from Camelina sativa oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 646-653, 2010.

MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum.** v. 25, p. 21-31, mar. 2016.

NATIONAL BIODIESEL BOARD, U. S. A. Chapter 2 - Introduction to Biodiesel and Glossary of Terms. *In:* DAHIYA, Anju. **Bioenergy**. Academic Press, 2015. p. 37-40.

OGUNKUNLE, Oyetola; AHMED, Noor A. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. **Energy Reports**, v. 5, p. 1560-1579, 2019.

OLIVEIRA, Bruno de Moura; MELO FILHO, João Massena; AFONSO, Júlio Carlos. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 1-10, 2013.

OLIVEIRA, Fernando C. de; COELHO, Suani T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, ago.2017.

RAMADHAS, Arumugam Sakunthalai; JAYARAJ, Simon; MURALEEDHARAN, Chandrashekaran. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

REN 21. **RENEWABLES 2020 GLOBAL STATUS REPORT**. Disponível em: https://www.ren21.net/reports/global-status-report/.Acesso em: 23 jul. 2020.

REZANIA, Shahabaldin *et al*. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, v. 201, Article 112155, 2019.

SAKTHIVEL, R. *et al*. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v.82, p.2970-2992, fev. 2018.

SANTOS, Douglas Queiroz. **Transesterificação de triacilglicerol de óleos de Milho e de soja: análise quimiométrica do processo e Propriedades físico-químicas essenciais do produto, Para uso como biodiesel**. 2010. 125 f. Tese (Doutorado em Química) –

Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SARIN, Rakesh *et al.* Jatropha–palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, n. 10-11, p. 1365-1371, 2007.

SILVA, Carlos Miguel Simões da. *et al*. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2426-2432, fev. 2018.

SILVA, José Alderir da. Avaliação do Progarma Nacional de Produção e Uso do Biodiesel no Brasil – PNPB. **Revista de Política Agrícola**, ano XXII, v. 22, n. 3, p. 18-31, 2013.

SILVA, Victor Teixeira da; SOUSA, Leandro A. Chapter 3 – Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels. *In:* TRIANTAFYLLIDIS, Kostas S.; LAPPAS, Angelos A.; STÖCKER, Michael. **The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals**, p. 67-92, 2013.

SIMIONI, Carlos Alberto. **O USO DE ENERGIA RENOVÁVEL SUSTENTÁVEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA:** obstáculos para o planejamento e ampliação de políticas sustentáveis. 2006. 314 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SINGH, Devendra *et al*. Transient performance and emission characteristics of a heavy-duty diesel engine fuelled with microalga Chlorella variabilis and Jatropha curcas biodiesels. **Energy conversion and management**, v. 106, p. 892-900, 2015.

SINGH, Digambar *et al*. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, Article 116553, 2020.

SINGH, Digambar *et al*. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, p. 60-71, 2019.

STEPHENSON, A.L; DENNIS, J. S.; SCOTT, S.A. Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the UK. **Process Safety and Environmental**

Protection, v. 86, p. 427 – 440, nov. 2008.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. Plentz.70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil**. Quím. Nova**, vol.30, n.8, pp.2068-2071, 2007.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 70, p. 339-412, abr. 2017.

TEO, Siow Hwa; ISLAM, Aminul; TAUFIQ-YAP, Yun Hin. Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process. **Chemical engineering research and design**, v. 111, p. 362-370, 2016.

URIOSTE, Daniele; CASTRO, Matheus B. A.; BIAGGIO, Francisco C.; CASTRO, Heizir F. de. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Quím. Nova**, vol.31, n.2, pp.407-412, 2008.

VERMA, Puneet; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, Gaurav. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 56, p. 319-333, abr. 2016.