



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO DOUGLAS COSTA DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE ÓLEOS

JOÃO PESSOA – PB

2020

JOÃO DOUGLAS COSTA DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE ÓLEOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

JOÃO PESSOA – PB

2020

JOÃO DOUGLAS COSTA DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE ÓLEOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade Federal da
Paraíba, como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

João Pessoa, __ de _____ de ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Andrea Lopes de Oliveira Ferreira
DEQ/CT/UFPB
Orientadora

Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva
DEQ/CT/UFPB

Dr. Alessandro Fernandes Marinho
DEQ/CT/UFPB

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia tem ajudado a desenvolver tecnologias que possam ser mais amigáveis ao meio ambiente, principalmente pela redução na utilização de combustíveis fósseis. Daí vem o advento da ampliação do uso de biocombustíveis com destaque para o biodiesel que surge como um incremento e eventual futuro substituto ao diesel mineral. Para a produção do biodiesel, a principal matéria prima é uma fonte lipídica, proveniente principalmente de óleos vegetais e gordura animal. Entretanto, com o custo relativamente elevado desses materiais, a utilização de óleos residuais vem sendo cada vez mais estudada como uma alternativa de barateamento do processo produtivo de biodiesel, além de ajudar a dar um novo destino a um material altamente poluente. O processo mais utilizado na produção de biodiesel é a transesterificação, com destaque para a reação conduzida em meio alcalino, onde a matéria gordurosa reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador básico, comumente hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, gerando biodiesel e tendo a glicerina como subproduto. Neste trabalho, foram utilizados os óleos de soja, coco, algodão, milho e o óleo de soja residual de fritura, onde o etanol foi o álcool da reação e o processo foi catalisado pelo NaOH. A etanólise desses óleos foi conduzida com uma razão molar (RM) etanol:óleo de 9:1, com um tempo de reação de 1 hora e 30 minutos, mediante agitação mecânica de 200 rpm, sob as temperaturas de 30 °C e 40 °C. Todos os ensaios utilizaram 10 g do óleo em estudo e 1% em massa medida do óleo do catalisador básico, com a quantidade de álcool sendo definida pela razão molar pré-estabelecida. Para todos os óleos, os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 30 °C com destaque para o óleo de soja e principalmente para o óleo de milho que apresentou rendimento de 88,18%. O óleo residual de fritura também apresentou um rendimento satisfatório de 75,26%, o que ajuda a mostrar que pode ser um processo viável de produção, principalmente com a utilização de técnicas reacionais mais avançadas.

Palavras-chave: Biodiesel, Óleo de côco, Óleo de fritura, Óleo de soja, Transesterificação.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources has helped to develop technologies that can be more friendly to the environment, mainly by reducing the use of fossil fuels. Hence the advent of the expansion of the use of biofuels, with emphasis on biodiesel, which appears as an increase and possible future substitute for mineral diesel. For the production of biodiesel, the main raw material is a lipid source, mainly from vegetable oils and animal fat. However, with the relatively high cost of these materials, the use of residual oils has been increasingly studied as a cheaper alternative to the biodiesel production process, in addition to give a new destination to a highly polluting material. The most used process in the production of biodiesel is transesterification, with emphasis on the reaction conducted in an alkaline environment, where the fatty material reacts with an alcohol, usually methanol or ethanol, in the presence of a basic catalyst, commonly potassium hydroxide or sodium hydroxide, generating biodiesel and using glycerin as a by-product. In this work, soybean, coconut, cotton, corn and residual frying soybean oil were used, where ethanol was the reaction alcohol and the process was catalyzed by NaOH. The ethanolysis of these oils was carried out with a molar ratio (MR) of ethanol:oil of 9: 1, with a reaction time of 1 hour and 30 minutes, by means of mechanical stirring of 200 rpm, under temperatures of 30 ° C and 40 ° C. All tests used 10 g of the oil under study and 1% by the oil weight of the base catalyst, with the amount of alcohol being defined by the pre-established molar ratio. For all oils, the best results were obtained at a temperature of 30 ° C, with emphasis on soybean oil and mainly on corn oil, which yielded 88.18%. The residual frying oil also presented a satisfactory yield of 75.26%, which helps to show that it can be a viable production process, mainly with the use of more advanced reaction techniques.

Keywords: Biodiesel, soybean, coconut, cotton, corn and residual frying soybean oil, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perspectiva do teor de biodiesel presente no diesel	15
Figura 2: Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais	21
Figura 3: Reação de Transesterificação	26
Figura 4: Mecanismo de Transesterificação Alcalina	26
Figura 5: Mecanismo de Transesterificação Ácida	27
Figura 6: Mecanismo de Esterificação	28
Figura 7: Etapas do processo de hidroesterificação.....	29
Figura 8: Possíveis reações mediante a utilização do hidróxido de potássio	30
Figura 9: Protonação do grupo carbonila de um material graxo por um ácido de Bronsted-Lowry	31
Figura 10: Fluxograma do processo experimental da reação de alcoólise alcalina de óleos refinados	33
Figura 11: Separação de fases da transesterificação alcalina do óleo de soja a 30 °C	39
Figura 12: Separação de fases da transesterificação alcalina do óleo de soja residual a 30 °C	39
Figura 13: Etapas de lavagem dos ésteres etílicos.....	40
Figura 14: Amostras de ésteres etílicos antes do processo de secagem	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações nacionais para o biodiesel no Brasil	17
Tabela 2: Perfil Nacional de matérias primas consumidas para produção de biodiesel no ano de 2018	22
Tabela 3: Matriz de planejamento experimental dos óleos vegetais refinados	34
Tabela 4: Matriz de planejamento experimental do óleo residual.....	35
Tabela 5: Matriz de rendimento dos experimentos realizados com óleos refinados	37
Tabela 6: Matriz de rendimento dos experimentos realizados com óleo residual.....	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Contexto Histórico	14
3.2. Aplicações Alternativas do Biodiesel.....	16
3.3. Propriedades do Biodiesel	16
3.4. Matérias Primas	20
3.5. A escolha do Álcool	23
3.6. Tecnologias de Produção de Biodiesel	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Reagentes utilizados.....	32
4.2. Equipamentos.....	32
4.3. Alcoólise alcalina dos óleos refinados.....	33
4.4. Alcoólise alcalina do óleo residual de fritura	34
4.5. Purificação do produto obtido no processo de transesterificação	35
4.6. Equação de rendimento da reação	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Alcoólise alcalina dos óleos refinados.....	37
5.2. Alcoólise alcalina do óleo residual de fritura	38
5.3. Purificação do produto da transesterificação	39
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

A busca por alternativas sustentáveis de fontes de energia no cenário socioeconômico vem se tornando cada vez mais importante com o passar dos anos. Pressões políticas e populares por um maior cuidado com o meio ambiente conduzem governos e empresas a buscarem novos métodos de explorar a natureza de maneira menos agressiva, tendo em vista que recursos como o petróleo são limitados e escassos a longo prazo, além de causarem bastante poluição. Outras fontes de energia como a nuclear, mesmo sendo uma fonte limpa, ainda pode causar graves problemas à saúde e ao meio ambiente mediante a eventos que saiam do controle do ser humano. Tendo em vista isto, é importante destacar o valor de uma nação apresentar uma matriz energética variada, ajudando a contornar momentos de crise econômica, por ser capaz de alternar suas opções mediante as necessidades, além dos benefícios ambientais destacados.

Tendo em vista a exigência de mudanças e o auxílio do avanço científico e tecnológico, os biocombustíveis vêm tendo seu uso expandido por serem produzidos a partir de biomassa, o que os tornam menos poluentes e mais renováveis do que derivados do carvão e gás natural, por exemplo. Dessa forma, o biodiesel classifica-se como um desses biocombustíveis, sendo obtido a partir de fontes como óleos vegetais, gordura animal e resíduos de menor utilidade como rejeitos agrícolas e óleos obtidos a partir de fritura, tornando a sua produção também uma forma de agregar valor a matérias primas de menor custo e até então pouca utilidade (KNOTHE, 2006).

Biodiesel pode ser obtido a partir de processo químico chamado de transesterificação. Por meio desta reação, os triglicerídeos presentes em sua matéria prima oleaginosa reagem com um álcool, que geralmente é metanol ou etanol, na presença de um catalisador, sendo geralmente básico, mas também podendo ser ácido ou enzimático. Dessa maneira, ocorre a formação de glicerina e ésteres alquílicos, onde estes ésteres passam por um processo de purificação e padronização de modo que se tornem viáveis e regulamentados para sua comercialização na forma de biodiesel, o qual é destinado principalmente para a atuação em motores de ignição a base de diesel (TORQUATO, 2019).

Essa capacidade de agir como o diesel derivado de petróleo também permite ao biodiesel a capacidade de ser utilizado misturado àquele, em vez de ser usado puro. Essa propriedade de ser usado em uma mistura binária diesel/biodiesel é utilizada em diversos países, sendo identificada por acrônimos como, por exemplo, B10, que indica uma presença

de 10% de biodiesel na mistura. A utilização de combinações como esta, permite uma utilização menor do óleo derivado de petróleo, além de fomentar a implantação de um produto renovável, onde ao se juntarem, criam um produto compatível em praticamente todas as propriedades do diesel puro (KNOTHE, 2006).

Além disso, o uso do biodiesel consegue promover inúmeras vantagens, principalmente de cunho ambiental como ser derivado de fontes naturais, o que diminui a dependência do combustível fóssil, além de preservar suas últimas reservas, é biodegradável e resulta em uma menor emissão de gases poluentes. Também apresenta vantagens que dizem respeito a fatores como um alto ponto de fulgor, o que o torna mais seguro, principalmente em relação ao seu manuseio e armazenamento, e apresenta uma excelente lubricidade, o que o torna importante para a utilização em diesel com baixo teor de enxofre, onde parte desta propriedade é perdida durante o processo produtivo, ajudando que seja recuperada. Além de tudo isso, também ajuda a criar mais empregos e renda no campo, ajudando a elevar a produção de matéria prima a ser utilizada (KNOTHE, 2006).

Por outro lado, pode vir a apresentar certas desvantagens como o custo envolvido em sua produção que ainda é elevado e potencialmente, a elevada ocupação de áreas agrícolas dependendo da sua demanda produtiva. Quando acaba ocupando muitas terras para a produção de matéria prima, essa área produtiva acaba não sendo utilizada para a produção de alimentos, o que pode acabar causando o aumento no preço de insumos derivados de produtos como milho e soja, por exemplo. Por conta disso, uma maneira de tentar contornar ambos os problemas é a utilização de matéria prima de menor valor agregado, como os óleos de descarte, principalmente os óleos de fritura. Além do já observado, também existem dificuldades relacionadas ao aumento na emissão de óxidos de nitrogênio, responsáveis por dificultar a troca gasosa entre folhas, prejudicando a fotossíntese, além de poderem provocar edemas pulmonares nos seres humanos. Também apresenta baixa estabilidade à oxidação, quando expostos ao ar (KNOTHE, 2006).

Mediante o que foi apresentado, é possível observar que os principais incentivos para a produção de biodiesel residem em fatores sociais, econômicos e ambientais, gerando motivações regionais para a produção e consumo deste produto. Levando em consideração o Brasil, que é o segundo maior produtor e consumidor deste biocombustível, com a sua vasta extensão territorial e variedade climática, diversas formas de produção podem ser implantadas, variando principalmente a origem do óleo utilizado. É possível tomar como exemplo a região amazônica, de clima equatorial úmido e terreno fértil em comparação ao

sertão nordestino de clima seco e solo predominantemente árido. Essas diferenças ajudam a mostrar como a variedade agrícola pode ser explorada no país (KOGA et al., 2006).

Nas diversas regiões do país, variam as principais espécies vegetais utilizadas como na região Norte com a utilização do dendê, no Nordeste com a mamona ou no Sul com o girassol, mas em todo o país uma matéria prima se destaca, principalmente na região Centro-Oeste, sua maior produtora bem como de biodiesel: a soja. Segundo dados da Abiove, 76% da produção de biodiesel no país é proveniente do óleo de soja, o que permite relacionar o crescimento da produção desse grão com a expansão do biodiesel. Em 2015, foram consumidas 40,5 milhões de toneladas de soja para a produção de 8 milhões de toneladas de óleo (ABIOVE, 2018), ajudando a observar a magnitude da produção, e com o aumento do percentual de biodiesel à mistura com o diesel passando para B10 desde 2018, a perspectiva é que os valores só aumentem.

Como forma de auxiliar no crescimento dessa matriz, surgiu, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB – que estabeleceu as bases legais para a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, com o objetivo de fomentar de forma sustentável tanto técnica quanto economicamente a produção e consumo de biodiesel. Além de tentar implantar uma nova forma de inclusão social e desenvolvimento regional por meio de geração de empregos e renda. Uma das principais diretrizes da PNPB era justamente voltada à variedade que o território brasileiro consegue disponibilizar em matérias prima, buscando utilizar de diferentes fontes de oleaginosas mediante a capacidade de cada região, ajudando a desenvolver a economia, principalmente de pequenos produtores (KOGA et al., 2006).

Com a eventual expansão do biodiesel, o aproveitamento de óleos e gorduras residuais encontrou esse novo caminho. A falta de uma legislação específica sobre o encaminhamento destes rejeitos que causam entupimento em redes de esgoto e muito prejuízo ao meio ambiente ainda atrapalha principalmente no que diz respeito à coleta, mas a sua eventual utilização na produção do biodiesel ajudou a agregar um valor maior ao que antes era descartado arbitrariamente. Dessa forma, com o seu grande apelo ambiental e baixo custo, estes materiais constituem uma importante matéria prima que tem chamado cada vez mais atenção. Ainda apresentam uma vantagem tecnológica por evitar a necessidade de extração do óleo (DIB, 2010).

Dependendo do óleo utilizado para a produção do biocombustível, o tipo de reação aplicada pode mudar principalmente ao se levar em consideração o tipo de catalisador utilizado. Com a utilização de óleos muito ácidos como o de dendê ou o próprio óleo de fritura, a catálise básica não é tão recomendada por acabar levando a uma maior produção de sabão. Dessa forma, a utilização de enzimas acaba surgindo como uma forma de diminuir este problema, mesmo que uma implantação em escala industrial ainda seja dificultada pelo seu custo elevado. E mesmo assim, dependendo dos níveis de acidez, a utilização de enzimas também pode ser prejudicada, levando até a sua desnaturação. Por isso é muito importante conhecer a matéria prima que está sendo usada e perceber que para um mesmo método, nem todos os resultados serão satisfatórios (TORQUATO, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Estudar a aplicação da reação de transesterificação de óleos vegetais, visando à produção de biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o processo de alcoólise alcalina de diferentes óleos vegetais refinados em diferentes temperaturas;
- Avaliar o processo de alcoólise alcalina do óleo residual de fritura em diferentes temperaturas;
- Purificar os ésteres alquílicos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contexto Histórico

Desde antes da crise energética dos anos 1970, a utilização de biocombustíveis já era investigada para a utilização no ciclo diesel, e no início da década de 1980, teve tal interesse ampliado. O próprio inventor do motor a diesel, Rudolf Diesel (1858-1913), já estudava a possibilidade da utilização de óleos vegetais como combustíveis. No entanto, são encontradas inconsistências sobre os fatos relatados a respeito dos estudos nessa área do conhecimento (KNOTHE, 2006).

Em seu livro, *O Surgimento das Máquinas Diesel*, Diesel explicou de onde surgiu a idéia para a construção de sua máquina. Desafiou-se a encontrar uma forma de melhor converter o poder calorífico de um combustível numa época onde as máquinas a vapor convertiam apenas 6-10% do fornecido em trabalho. Ainda em seu livro, ele relata um acontecimento ocorrido na Exposição de Paris de 1900, em que a empresa francesa Otto demonstrou o funcionamento de uma máquina a diesel com a utilização de óleo de amendoim como combustível. Um motor até então utilizado para funcionar a base de derivados do petróleo, foi operada com um combustível vegetal sem passar por qualquer alteração. Entretanto, na biografia intitulada *Rudolf Diesel, Pioneer of the Age of Power*, os autores da obra também citaram o ocorrido, porém, deixaram a entender que a máquina utilizada foi feita exclusivamente para funcionar com aquele tipo de óleo vegetal empregado. Mesmo com alguma divergência entre as informações, é possível perceber que essa fonte alternativa já era observada a bastante tempo (KNOTHE, 2006).

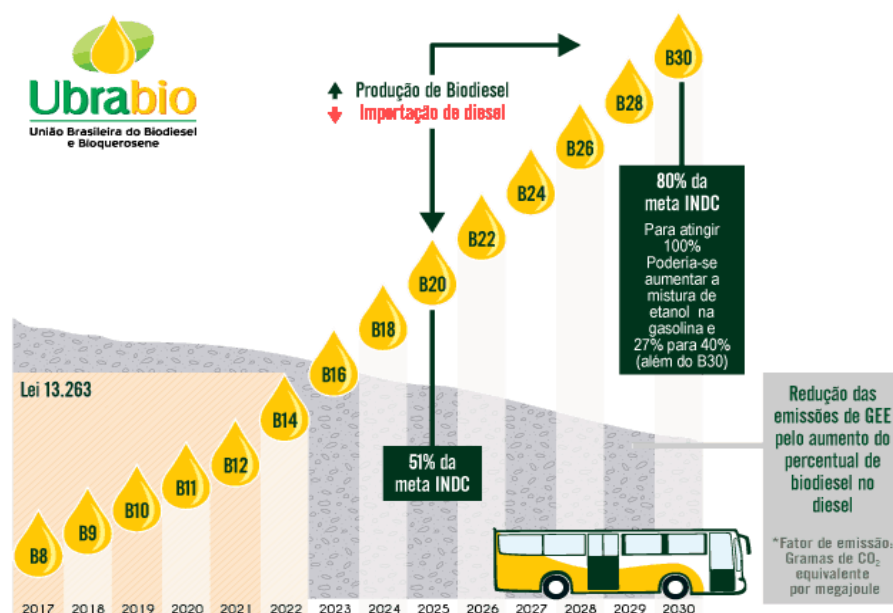
Essa nova maneira de usar uma possível nova fonte energética acabou se mostrando uma oportunidade. Assim, a utilização de produtos agrícolas era vista como uma maneira dos colonizadores europeus tornarem suas colônias na África energeticamente independentes, já que eram capazes de fornecer matéria prima útil para tal finalidade. Até durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais também tiveram relevância, sendo usado como combustíveis de emergência. Após o término da guerra, novas pesquisas sobre estes óleos foram ampliadas, mas encerradas com o passar do tempo, à medida que o preço do petróleo se tornava mais acessível no mercado (KNOTHE, 2006).

No Brasil, os primeiros estudos sobre o biodiesel se deram por volta de 1920 quando o Instituto Nacional de Tecnologia buscava combustíveis renováveis e alternativos, mas sem muito avanço. Entretanto, com a crise do petróleo na década de 1970, surge uma iniciativa

governamental com objetivo de encontrar alternativas e competir com os combustíveis derivados de petróleo: o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, Pró-Óleo. Esse plano buscava gerar excedentes de óleo vegetal de maneira que seus custos de produção fossem competitivos com o petróleo, de modo que fosse implantada uma mistura de 30% de combustível vegetal ao óleo diesel puro, com a eventual substituição total. Entretanto, com a queda do preço do petróleo no mercado, o Pró-Óleo foi abandonado em 1986 (BIODIESELBR, 2014).

Mesmo após passar por um período de falta de incentivo, um projeto de lei do deputado Rubens Otoni Gomide foi aprovado e decretado pelo Congresso Nacional determinando o uso obrigatório de maneira progressiva de biodiesel no diesel de petróleo com o objetivo de iniciar com a porcentagem de mistura de 5%. Por meio de estudos de viabilidade econômica e técnica, a porcentagem de biodiesel a ser adicionado seria ajustada com o passar dos anos de forma que fossem atingidos níveis máximos recomendados. Assim surgiu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, que é operacionalizado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia desde quando entrou em vigor em 2003. Desde setembro de 2019, o percentual mínimo de biodiesel adicionado ao diesel passou de 10% para 11%. A Figura 1 mostra a perspectiva da presença de biodiesel no diesel comercializado para os próximos anos:

Figura 1: Perspectiva do teor de biodiesel presente no diesel



Fonte: Ubrabio, 2016.

3.2. Aplicações Alternativas do Biodiesel

Além da finalidade mais conhecida da sua utilização em motores a diesel de veículos terrestres, o biodiesel também apresenta outras utilidades que são menos conhecidas, mas que abrem espaço para novas explorações. Uma de suas aplicações é como óleo de aquecimento, já sendo utilizado na Itália e com um projeto complexo para aplicação em um prédio na Alemanha. Também pode ser usado como combustível em outros veículos, como já ocorreu na área da aviação. Entretanto, seu uso se torna restrito a baixas altitudes devido às propriedades deste óleo à baixas temperaturas (KNOTHE, 2006).

A utilização dos ésteres a base de óleos vegetais e gordura animal ainda proporcionam inúmeras outras funções. Os ésteres de metila podem ser utilizados como intermediários na produção de alcoóis graxos que serão utilizados como surfactantes e produtos de limpeza. Outros ésteres de origem vegetal também apresentam propriedades lubrificantes e de solvência, sendo utilizados na limpeza de praias contaminadas por petróleo. Os ésteres de metila, especificamente da semente de colza foram capazes de serem utilizados na fabricação de plástico e como absorventes na emissão de gases industriais (KNOTHE, 2006).

Mesmo em menor escala, tais aplicações não tão usuais do biodiesel permitem ampliar os horizontes em relação à investimentos e pesquisas para novas finalidades de um material que pode ser tão versátil.

3.3. Propriedades do Biodiesel

As especificações necessárias para atestar a qualidade de um combustível estão relacionadas a fatores como os efeitos à saúde da população, o desempenho nos motores e a capacidade de produção. Dessa forma, é necessária a existência de leis que sejam capazes de criar normas técnicas que assegurem a padronização e excelência do produto comercializado. Mesmo assim, o combustível pode sofrer alterações físico-químicas durante os processos de transporte, manuseio ou estocagem, o que torna o acompanhamento da sua qualidade durante todo o processo muito importante para atestar a qualidade ao consumidor visando diminuir impactos à saúde humana e ao meio ambiente. No caso do biodiesel é importante afirmar que ésteres alquílicos de gorduras e óleos não serão considerados como biodiesel se não forem capazes de atender as especificações determinadas em cada legislação. No caso do Brasil, suas especificações são encontradas na Resolução N° 45 da Agência Nacional de Petróleo

(ANP), que estabelece as propriedades que devem ser atendidas para a comercialização no território brasileiro (RAMOS, et al., 2017). A Tabela 1 mostra as especificações exigidas pela ANP para a normatização do biodiesel:

Tabela 1: Especificações nacionais para o biodiesel no Brasil

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
(Redação dada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015):					
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11) (Redação dada pela Resolução ANP Nº 798 DE 01/08/2019).	hora	12			EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: ANP

Estar dentro das especificações normalizadas é essencial para a utilização do biodiesel, mas apresentar um comportamento físico e químico que o permita ser aplicado juntamente ao diesel, independentemente da matéria prima, é ainda mais necessário. Os principais parâmetros necessários para constatar a qualidade do combustível são de:

- Número de Cetano: é um fator adimensional que indica a qualidade de ignição de combustível diesel por meio da relação entre o tempo da injeção e o início da combustão, onde quanto maior for esse valor, melhor a sua avaliação.
- Calor de Combustão: é uma propriedade que permite demonstrar a adequação dos diversos tipos de componentes presentes no biodiesel ao serem usados como combustível diesel. Na maioria dos casos, o calor de combustão contido em ésteres alquílicos de óleos vegetais corresponde a mais de 90% do valor atingido pelo diesel de petróleo, onde fatores como o tamanho da cadeia ajudam a aumentar esse valor.
- Viscosidade: é a medida da resistência de um líquido ao escoamento, onde nos combustíveis influencia na atomização dos mesmos no momento da injeção na câmara de combustão e em sua eventual deposição no motor. Levando ainda em consideração a densidade, esse conjunto de fatores permite a boa utilização do biodiesel que consegue se aproximar das características do diesel mineral, mesmo que ainda apresente uma viscosidade um pouco maior, tendo em vista que quanto maior for a viscosidade, maior o risco de ocorrerem problemas de deposição de resíduos no motor.
- Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez: são propriedades de baixa temperatura do combustível diesel. Com a diminuição da temperatura, é iniciada a formação de núcleos de cristais parafínicos que são invisíveis a olho nu. À medida que esses núcleos crescem com a diminuição ainda maior da temperatura e se tornam visíveis (diâmetro maior que $0,5\ \mu\text{m}$), é determinado o ponto de névoa. Com a temperatura abaixo do ponto de névoa, esses núcleos vão se aglomerando de modo que é possível chegar a impedir o fluxo de combustível nas tubulações. Dessa forma, o ponto de fluidez indica a temperatura em que há o impedimento desse livre escoamento. Como essas propriedades variam dependendo da matéria prima utilizada, a utilização em regiões mais frias pode limitar os tipos de combustível diesel a serem utilizados.
- Lubricidade: corresponde à capacidade de lubrificação de uma substância, sendo esta uma função de propriedades físicas como tensão superficial e viscosidade. Nos motores à diesel, é essencial que o combustível apresente uma capacidade lubrificante elevada, já que enquanto escoa, deve lubrificar as peças durante o seu movimento, algo que não é necessário em motores movidos a gasolina, por exemplo.

- Ponto de fulgor: corresponde à menor temperatura na qual um combustível produz quantidade suficiente de vapor para que se torne inflamável. No caso do biodiesel, segundo a ANP, essa temperatura deve ser no mínimo de 100 °C. É uma propriedade relacionada à inflamabilidade do biodiesel, sendo um indicativo dos cuidados que devem ser tomados em relação a situações como transporte e manuseio.
- Teor de enxofre: no biodiesel, por ser produzido a partir de materiais vegetais ou animais, é um produto livre deste elemento tóxico. Dessa maneira, ao ser adicionado ao diesel mineral, consegue acabar diminuindo o teor deste poluente que acaba atingindo o meio ambiente.

Conseguir alcançar os parâmetros estabelecidos e atender as propriedades físicas semelhantes ao diesel mineral são essenciais para a ampliação da utilização do biodiesel. Tendo em vista a gama de benefícios ao meio ambiente e principalmente a viabilidade econômica de implantação, suas propriedades muitas vezes conseguem ser eficazes para manter o crescimento do seu emprego no cenário mundial.

3.4. Matérias Primas

Para a produção do biodiesel, qualquer lipídio de origem vegetal ou animal pode ter sua utilização considerada. Em razão do material utilizado, eficiências de produção maiores ou menores podem ser encontradas, mas independente do que for utilizado na vasta gama de opções disponíveis nesta classe de substâncias, será possível obter o biodiesel. Entre essas, as mais utilizadas em todo mundo são os óleos vegetais refinados. Geralmente, esses óleos ainda são mais caros que os produtos derivados de petróleo, por isso, nas regiões onde se produz o biodiesel é muito importante avaliar a disponibilidade e viabilidade econômica dos vegetais envolvidos. Desse modo, diferentes partes do mundo focam em diferentes matérias primas para basear sua produção. Na União Europeia são muito utilizados os óleos de colza e girassol, em vários países tropicais o óleo de palma é o predominante e nos Estados Unidos utiliza-se principalmente o óleo de soja. Com o apoio de auxílios governamentais, a implantação de determinada matéria prima pode ser estimulada em detrimento de outra. No próprio Brasil, mesmo sendo o segundo maior produtor de soja do mundo, existe o estímulo para a utilização da mamona para a produção de biodiesel nas regiões mais pobres do país. Isso auxilia a criar renda em regiões que não tem o cultivo tão forte da soja (HAAS e FOGLIA, 2006).

Além da soja e da mamona, estima-se que no Brasil existam cerca de pelo menos cem fontes possíveis para a obtenção do biodiesel, onde por volta de dez apresentam potencial para cultivo e exploração com fim energético. Isso tem forte influencia da grande biodiversidade presente no território nacional, a sua variedade climas, solo fértil e disponibilidade de água que auxiliam no desenvolvimento agrícola (BIODIESELBR, 2014). A Figura 2 representa a potencialidade de cada estado do país para a produção e consumo de combustíveis vegetais:

Figura 2: Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais



Fonte: Biodiesel BR

Existem atualmente no Brasil 51 plantas autorizadas para produção de Biodiesel (ANP, 2018) que utilizam diversas matérias primas dependendo principalmente de sua disponibilidade. Dessa maneira, a Tabela 2 mostra como foram consumidos os principais materiais lipídicos para produção de biodiesel no ano de 2018:

Tabela 2: Perfil Nacional de matérias primas consumidas para produção de biodiesel no ano de 2018

Descrição da matéria-prima	jan/18	fev/18	mar/18	abr/18	mai/18	jun/18	jul/18	ago/18	set/18	out/18	nov/18	dez/18
Óleo de Soja	65,98%	67,73%	69,55%	70,26%	74,99%	73,21%	71,49%	74,14%	69,27%	68,60%	66,97%	67,75%
Gordura Bovina	18,01%	14,11%	14,52%	13,00%	11,52%	12,93%	12,03%	11,80%	13,28%	12,81%	12,59%	12,30%
Óleo de Algodão	0,52%	0,16%	0,01%	0,01%	0,01%	0,10%	1,00%	1,25%	2,01%	2,13%	1,85%	1,21%
Outros Materiais Graxos	9,22%	10,80%	9,66%	9,91%	7,85%	7,90%	8,76%	6,96%	10,36%	11,60%	12,17%	11,67%
Óleo de Fritura	1,20%	1,83%	1,86%	1,92%	1,83%	1,75%	1,94%	1,90%	1,53%	1,40%	1,37%	1,29%
Gordura de Porco	2,57%	2,42%	2,15%	2,16%	1,82%	2,44%	2,28%	2,41%	2,08%	1,48%	1,96%	1,96%
Gordura de Frango	0,93%	1,30%	1,26%	1,41%	0,93%	1,04%	1,18%	0,67%	0,32%	0,35%	0,35%	0,42%
Óleo de Palma / Dendê	1,31%	1,44%	0,86%	1,19%	0,96%	0,52%	1,21%	0,70%	1,01%	1,15%	2,45%	3,22%
Óleo de colza/canola	0,08%	0,02%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,07%	0,41%	0,21%	0,08%
Óleo de Amendoim	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Girassol	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Mamona	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Nabo-Forageiro	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Óleo de Milho	0,18%	0,18%	0,13%	0,14%	0,10%	0,11%	0,10%	0,17%	0,07%	0,07%	0,01%	0,00%

Fonte: ANP

É importante ressaltar a participação das matérias que não são os óleos vegetais refinados, principalmente as gorduras animais e o óleo de fritura que representam um percentual bastante significativo. Esses são materiais que usualmente seriam descartados, mas com recentes inovações tecnológicas é possível serem transformados em novos produtos, entre eles o biodiesel, devido à estrutura química triglicerídea que permite tal transformação.

Tomando como exemplo a gordura bovina, e sendo o Brasil um país que se destaca tanto na agropecuária, se encontra como um dos maiores produtores de gado do mundo, onde o sebo encaminhado para a produção de biodiesel se torna um complemento em renda em vez de ser apenas mais um rejeito, tendo em vista o tamanho da capacidade de produção do país e a tendência de conseguir aproveitar sempre o máximo dos animais (OLIVEIRA et al., 2015). Já o óleo de fritura tem geralmente origem doméstica ou comercial, onde seu descarte indevido pode causar entupimento de tubulações, eventual mau cheiro entre outros problemas. Em vez de ser descartado de maneira equivocada, uma coleta eficiente pode tornar algo que iria para o ralo em produtos como sabão e o próprio biodiesel. Até chegar a se tornar o biodiesel, o óleo usado passa por um longo processo desde a sua coleta até seu processamento, mas mesmo assim ainda é de grande interesse para a indústria por ser até três vezes mais barato que o óleo refinado. O principal cuidado que deve ser tomado é pela retirada das maiores impurezas desse material, principalmente sólidos, tendo em vista que se trata de um resíduo. Posteriormente a isso, o processo de produção é semelhante ao utilizado com outros óleos vegetais. Mesmo assim, a utilização em processo contínuo do óleo residual ainda passa por dificuldades, principalmente do ponto de vista logístico, já que a coleta desse material não é feita em um único local, já que é improvável encontrar um lugar com capacidade de abastecer uma demanda tão grande (BIODIESELBR, 2014).

3.5. A escolha do Álcool

Para que haja a reação de formação do biodiesel, é necessário que além do reagente lipídico também esteja presente um álcool capaz de realizar a reação desejada. Os que mais se destacam para este tipo de reação são os alcoóis de cadeia curta principalmente metanol e etanol. Em nível mundial, o metanol é o mais utilizado principalmente por ser mais barato que o etanol; tem-se o exemplo dos Estados Unidos onde o metanol é aproximadamente 50% mais barato que o etanol. Entretanto, ao se levar em conta mais uma vez fatores como disponibilidade da matéria prima e de tecnologia, o etanol consegue competir e ter seu uso

destacado no Brasil, por ser mais barato na comparação com o metanol (HAAS e FOGLIA, 2006).

Considerando o custo de produção como principal foco da indústria, apenas o valor do álcool não é suficiente para definir qual caminho de reação tomar, pois é necessário fazer ressalvas ao uso de cada um. No caso do metanol, é sabido que se trata de uma substância muito tóxica, que dependendo da exposição sofrida pelo indivíduo pode vir a causar problemas como cegueira permanente e até a morte. Além disso, a sua forma de obtenção mais usual é a partir do gás natural, ou seja, um combustível fóssil, o que acaba tornando o biodiesel produzido dessa forma um pouco menos “renovável”. Mesmo sendo possível produzir metanol a partir de biomassa, esse ainda não é um caminho muito explorado por razões econômicas. Por fim, levando em consideração o caso do Brasil, a utilização do metanol resultaria na necessidade de importar este álcool, enquanto que a produção interna de etanol é capaz de abastecer as necessidades para a fabricação do biodiesel. Desse modo, seria favorecida uma produção de origem majoritariamente nacional e seria evitado um ponto de desequilíbrio na balança comercial do país (BIODIESELBR, 2008).

Mesmo com as dificuldades indicadas, o metanol ainda consegue se sobressair sobre o etanol por um motivo muito importante: é mais fácil sintetizar o biodiesel a partir do metanol. Ambos são capazes de produzir um combustível de qualidade, mas com o metanol o andamento da reação é simplificado além de atingir condições ideais mais facilmente. Isso se deve principalmente a maior reatividade do metanol em comparação ao etanol. Em condições idênticas, o metanol consegue produzir com maior rendimento e maior velocidade, desse modo, para que o etanol consiga sintetizar de forma otimizada é necessário um maior investimento em excesso de álcool, temperatura e tempo, o que pode elevar o custo da produção. Além disso, a reação com o etanol é mais favorecedora da produção de emulsões, o que é indesejado na obtenção de biodiesel. Isso pode levar à necessidade de um processo de separação mais elaborado para que toda a glicerina seja removida, o que também dificulta e encarece o processo (BIODIESELBR, 2008).

3.6. Tecnologias de Produção de Biodiesel

As várias maneiras como o biodiesel é produzido têm sido modificadas e aprimoradas com o passar das décadas. Mesmo com a transesterificação alcalina sendo o método mais utilizado, a evolução da tecnologia tem permitido que formas mais sofisticadas de produção

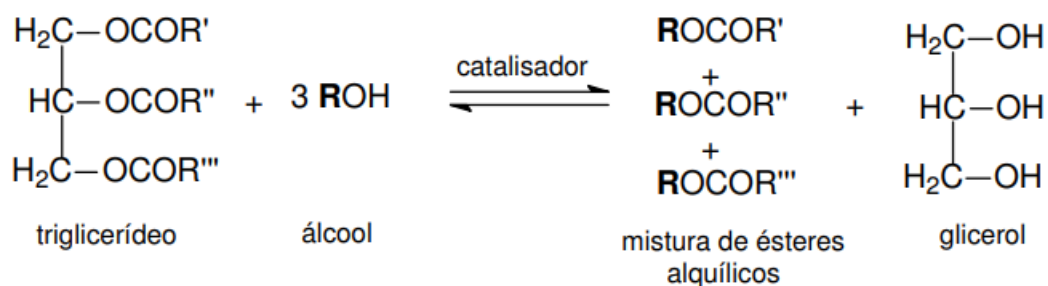
sejam aplicadas e futuramente possam ter uma viabilidade industrial mais consolidada. O surgimento de tais diversificações se deve principalmente a limitações tecnológicas dizendo respeito a acidez dos óleos e o quão anidro são os alcoóis utilizados (BIODIESELBR, 2008). Alguns exemplos dessa evolução processual são:

- Transesterificação ácida, que oferece limitações à cinética reacional e ao alto poder corrosivo do meio;
- Esterificação de ácidos graxos seguida da transesterificação dos triacilgliceróis remanescentes, que auxilia na correção da acidez de matérias primas de baixo valor agregado;
- Hidroesterificação, onde ocorre a hidrólise dos triacilgliceróis seguida da esterificação dos ácidos graxos livres, com esse processo permitindo a utilização de qualquer matéria prima graxa, independente da sua acidez;
- Transesterificação enzimática, baseada na utilização de lipases que conseguem operar a condições brandas de temperatura e pressão;
- Transesterificação *in situ*, que se fundamenta na realização da alcoólise simultaneamente à extração do óleo vegetal;
- Transesterificação supercrítica, capaz de aumentar a velocidade da reação e facilitar a purificação de co-produtos;
- Transesterificação por destilação reativa, que permite a reação em fase gasosa, dispensando a necessidade do uso de catalisadores;
- Reação assistida por energia eletromagnética, que se utiliza de ondas de microondas e ultrassom para favorecer a cinética do processo reacional.

Mesmo com as inovações alcançadas, os processos de reação ainda são majoritariamente guiados por meio de transesterificação, esterificação e híbridos entre esses ou outros processos, como no caso da hidroesterificação.

A transesterificação é uma reação entre um éster e um álcool, formando um novo éster e um novo álcool. Nos óleos vegetais, esse processo ocorre por meio da reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador (homogêneo, heterogêneo ou enzimático), produzindo uma mistura de ésteres e glicerol (GARCIA, 2006). Na Figura 3 é demonstrado o processo de transesterificação:

Figura 3: Reação de Transesterificação

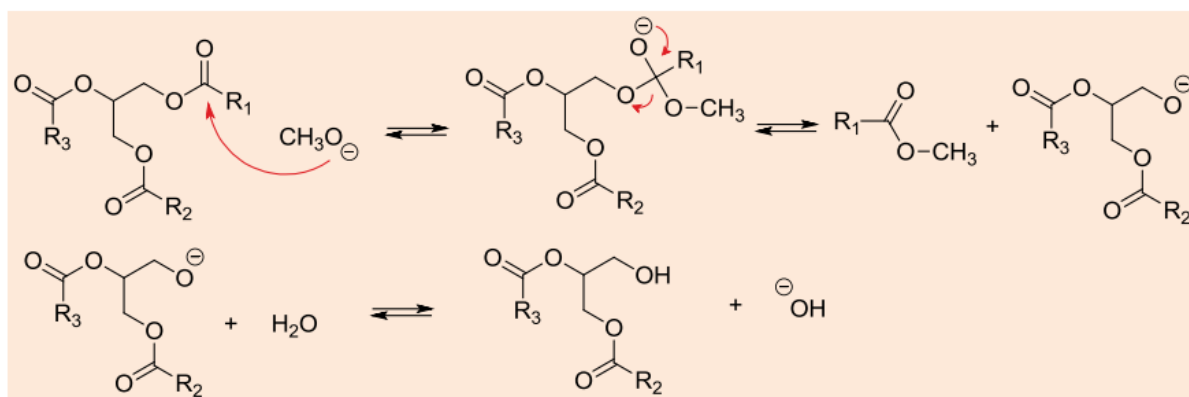


Fonte: GARCIA, 2006

Os principais alcoóis utilizados no processo de fabricação do biodiesel são o metanol e o etanol, por conta da sua curta cadeia carbônica que facilita a reação. Estequiometricamente, a razão entre álcool e óleo é 3:1, entretanto, o excesso de álcool é geralmente utilizado para o favorecimento de um melhor rendimento da reação, produzindo mais ésteres graxos.

A transesterificação alcalina homogênea é a maneira mais utilizada para a produção do biodiesel em todo mundo. Neste tipo de processo é muito importante a atenção em relação à presença de ácidos graxos livres bem como de água, pois essas substâncias favorecem reações indesejadas, o que é malquisto na produção de biodiesel (RAMOS et al., 2011). Seu mecanismo pode ser visto na Figura 4:

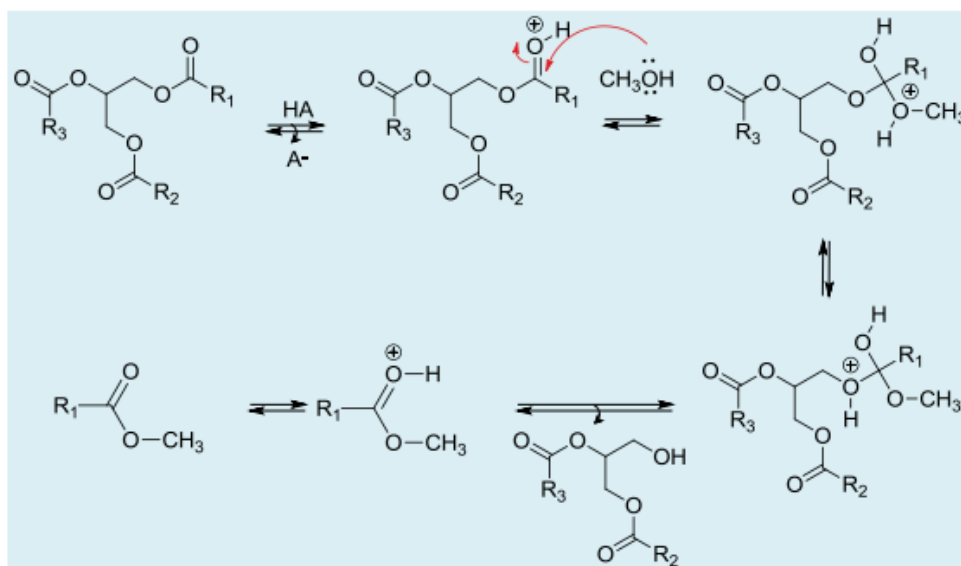
Figura 4: Mecanismo de Transesterificação Alcalina



Fonte: RAMOS et al., 2011

Na presença de elevados teores de ácidos graxos livres, a transesterificação ácida homogênea acaba se tornando uma possibilidade viável, pois a quantidade daqueles no meio se torna irrelevante. Entretanto, a transesterificação ácida homogênea acaba ocorrendo em condições menos favoráveis, já que exige um maior excesso de álcool, trabalhar próximo à temperatura de ebulição do álcool utilizado e necessitar um maior tempo de reação (RAMOS et al., 2011). O mecanismo deste tipo de reação pode ser visualizado na Figura 5:

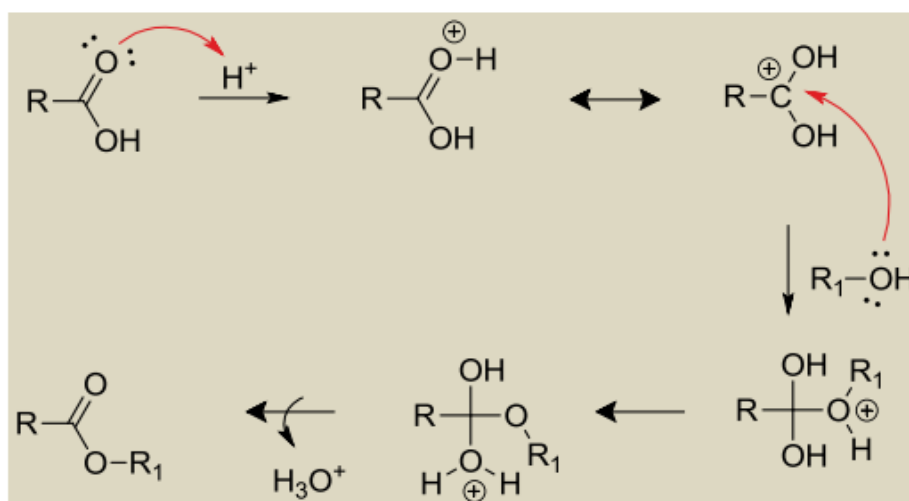
Figura 5: Mecanismo de Transesterificação Ácida



Fonte: RAMOS et al., 2011

Já o processo de esterificação, durante a produção do biodiesel, consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool formando um éster e liberando água. Esta é uma rota baseada em matérias primas de alta acidez, geralmente resultante de gorduras animais, refino de petróleo, óleos usados, entre outros (TORQUATO, 2019). Por tratar de materiais com elevada acidez, a transesterificação alcalina não consegue ser tão eficiente, onde o mecanismo deste processo pode ser visto na Figura 6:

Figura 6: Mecanismo de Esterificação



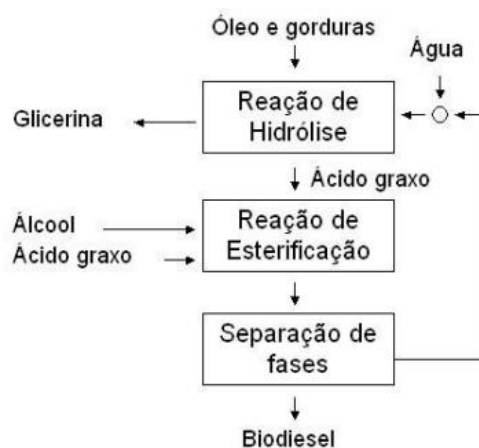
Fonte: RAMOS et al., 2011

Como verificado, a maior parte dos problemas relacionados a utilização da transesterificação alcalina homogênea são provenientes da natureza da matéria prima aplicada, tendo em vista que elevados níveis de acidez contribuem para a formação de produtos indesejados, o que acaba dificultando fases posteriores da produção, como a purificação do material desejado, por exemplo. Na tentativa de contornar esse problema, a utilização de mais de um processo durante a produção vem sendo a estratégia adotada com destaque principalmente para a esterificação seguida de transesterificação, a esterificação simultânea a transesterificação e a hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação). É importante atentar para o fato de que mesmo a transesterificação ácida e a esterificação lidarem com meio ácidos, a última tem uma cinética favorecida na comparação, o que a torna a mais aplicada. Dessa forma, o processo adotado consiste numa esterificação seguida de uma purificação do meio para a retirada de água e catalisador ácido, havendo na sequência o processo de transesterificação alcalina. O processo simultâneo de esterificação e transesterificação ainda são estudados para uma melhor viabilização na produção de biodiesel, mas já obteve bons resultados com a utilização de catalisador heterogêneo de óxido de cádmio (CdO) (RAMOS et al., 2011).

Já a hidroesterificação também independe da quantidade de água e do nível de acidez no meio, mas ocorre de uma maneira diferenciada. Nesse processo ocorre a reação de hidrólise da gordura do meio com a água, gerando glicerina e ácidos graxos. Dessa forma, a hidrólise aumenta propositalmente a acidez do meio. Além disso, a glicerina obtida é bem mais pura que a proveniente da transesterificação. Posteriormente à hidrólise, a glicerina é

removida e os ácidos graxos do meio são esterificados. O biodiesel obtido nesse processo é de alta pureza, sem a necessidade de passar por lavagens (ENCARNAÇÃO, 2008). A Figura 7 ilustra as etapas do processo de hidroesterificação:

Figura 7: Etapas do processo de hidroesterificação



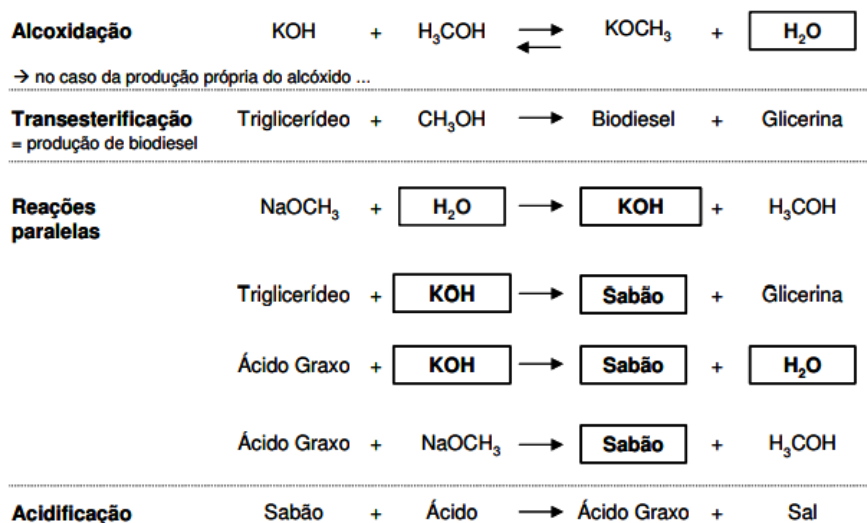
Fonte: ENCARNAÇÃO, 2008

Independente do método reacional escolhido para a produção do biodiesel, um elemento tão importante quanto o tipo de gordura ou tipo de álcool utilizado é a escolha do catalisador.

A catálise homogênea alcalina é a principal rota utilizada na produção do biodiesel industrialmente, principalmente pela sua rapidez, simplicidade e alta taxa de conversão. As reações de transesterificação conduzidas em meio básico são bem mais rápidas em comparação as realizadas em meio ácido, além de proporcionar um meio menos corrosivo e exigir menores razões molares entre álcool e óleo. Entre os principais catalisadores alcalinos utilizados é dado destaque principalmente ao hidróxido de sódio, metilato de sódio, hidróxido de potássio (KOH), metilato de potássio e carbonatos de sódio e potássio. Entre esses, os mais utilizados são o hidróxido de potássio e o metilato de sódio, que apresentam maiores vantagens técnicas e econômicas (CARTONI, 2009).

Para a utilização eficaz do KOH é necessário a utilização de uma matéria prima de baixa acidez para que não seja favorecida a formação de sabões. Além disso, por conta do álcool reagente, pode haver a formação de água no meio, decorrente da pré-solubilização do hidróxido. Quando isso ocorre, a saponificação dos triglicerídeos é favorecida, o que dificulta a purificação do produto final (CARTONI, 2009). A Figura 8 demonstra possíveis caminhos reacionais pela utilização do hidróxido de potássio:

Figura 8: Possíveis reações mediante a utilização do hidróxido de potássio



Fonte: (CARTONI, 2009).

Para um melhor rendimento desta reação, e por se tratar de um processo reversível, é necessário ‘mover’ o equilíbrio da reação de modo que a formação de novos ésteres seja favorecida. Desse modo, é necessária a utilização de um excesso estequiométrico de álcool que seja coerente, além da otimização de fatores como agitação e temperatura. Segundo a literatura, é possível obter ésteres metílicos com até 95% de eficiência mediante a utilização de razão molar álcool:óleo variado de 4,5 à 6:1, com uma quantidade de catalisador alcalino variando de 0,5 à 1% em relação à massa de óleo aplicado, reagindo numa faixa de 45°C até 60°C. É importante salientar que cada combinação de álcool+óleo proporcionará condições ótimas de operação diferentes, mas os resultados obtidos podem ser levados em conta para a averiguação de novos modelos (CARTONI, 2009).

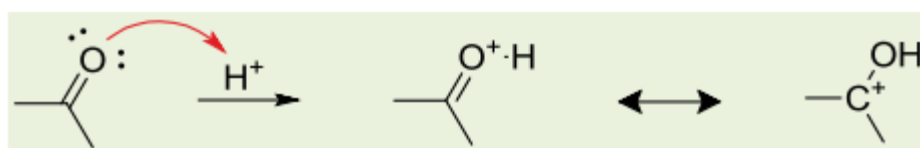
No caso da catálise homogênea ácida, são utilizados os ácidos de Bronsted-Lowry como catalisadores da alcoólise, em especial os ácidos sulfúrico e sulfônico. É possível obter altas conversões por este caminho, mas é necessário trabalhar com condições mais rígidas de temperatura (por volta de 100°C) além de levar mais tempo. Por trabalhar com gorduras de elevada acidez, é eficiente para materiais como óleo residual de fritura, que apresenta índices de acidez maior que 1%, o que é prejudicial para a catálise alcalina (CARTONI, 2009).

A biocatálise é realizada por enzimas que são catalisadores biológicos de alta eficiência e elevado grau de especificidade. Nos processos que dizem respeito à produção do biodiesel, são utilizadas as lipases, que são responsáveis por catalisar o processo de hidrólise das gorduras. Por conta da sua alta especificidade, o número de reações paralelas é reduzido,

o que permite a utilização de condições mais brandas de reação, visto que temperatura e pressão mais rígidas podem levar à inativação da enzima. Algumas dificuldades da implantação do uso de enzimas no meio industrial se devem ao seu custo elevado e os elevados tempos de reação que podem limitar essa aplicação (CARTONI, 2009). Para que haja a catálise enzimática ocorre o agrupamento reativo entre a enzima e o substrato em uma área específica da enzima chamada sítio ativo. Desse modo, é formado um estado de transição que levará a formação de um produto. Em seguida o produto é liberado, para que mais substrato se ligue à enzima e mais produto possa ser formado. No caso das lipases, sua função é catalisar a hidrólise dos triglicerídeos formando os ácidos graxos correspondentes e glicerol. Por esse método é possível atuar em condições mais brandas, exigindo menores gastos energéticos, além de reduzir custos com tratamento de resíduos e purificação do produto (GAMBA, 2009).

Também permitindo a produção de um biodiesel de mais fácil purificação, tem-se a catálise heterogênea. Por meio da utilização de um catalisador que pode ser reutilizado, é possível obter um biocombustível com notórias vantagens ambientais e técnicas com a minimização da produção de resíduos e simplificação na purificação da glicerina. As principais classes de compostos químicos utilizados nessa função para a produção de biodiesel são zeólitas, sais inorgânicos, óxidos inorgânicos, líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, entre outras. A ação catalítica desses materiais é exercida por sítios ácidos de Bronsted-Lowry ou sítios ácidos ou básicos de Lewis. Prótons originários de sólidos que apresentam esse tipo de acidez são capazes de protonar a carbonila de ácidos graxos, levando à formação de carbocátions que sofrem ataque nucleofílico de alcoóis gerando a produção de ésteres graxos por meio de esterificação ou transesterificação. A Figura 9 demonstra a protonação do grupo carbonila de um material graxo pela ação de um ácido de Bronsted-Lowry:

Figura 9: Protonação do grupo carbonila de um material graxo por um ácido de Bronsted-Lowry



Fonte: RAMOS et al., 2011

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Trabalho de Final de Curso foi realizado no Laboratório de Bioengenharia (LABIO), que pertence ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), localizado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) – Campus I, durante o período de outubro de 2018 até outubro de 2019.

Para o processo de obtenção do biodiesel foi utilizado o processo de alcoólise alcalina, tendo como matérias primas óleos refinados de diversas origens e óleo de soja residual de fritura, cedido por um quiosque da orla de João Pessoa – PB, além do álcool etílico utilizado como agente de transesterificação do processo.

4.1. Reagentes utilizados

- Óleo de soja refinado (Liza);
- Óleo de soja residual de fritura (obtido em um quiosque na orla de João Pessoa – PB);
- Óleo de coco (Enmusse – Hair Fly);
- Óleo de algodão refinado (Flor de Algodão);
- Óleo de milho refinado (Liza);
- Álcool Etílico Absoluto Anidro, P.A. (A.C.S.) (99,8% ALPHATEC);
- Hidróxido de Sódio, P.A. (A.C.S.) (98%);

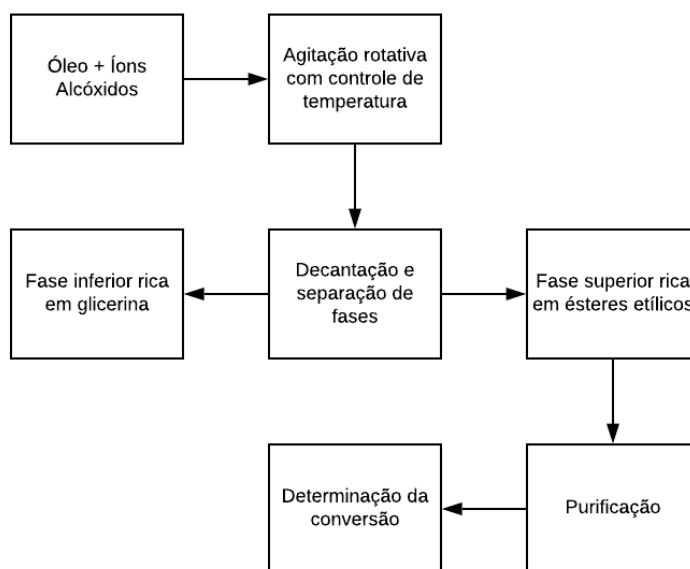
4.2. Equipamentos

- Agitador rotativo (Incubadora Shaker ALPAX);
- Balança eletrônica;
- Balança analítica;

4.3. Alcoólise alcalina dos óleos refinados

No processo de obtenção do biodiesel a partir dos óleos refinados de algodão, soja, milho e coco, foi utilizado o mesmo método para cada uma das matérias primas por meio de reação com o etanol anidro e o hidróxido de sódio como catalisador. A Figura 10 representa o processo experimental de alcoólise alcalina dos óleos refinados em estudo:

Figura 10: Fluxograma do processo experimental da reação de alcoólise alcalina de óleos refinados



Fonte: Adaptado de TORQUATO, 2019.

Segundo Torquato (2019), a melhor razão molar etanol:óleo (RM) para se encontrar um melhor rendimento da reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado foi de 9:1, sendo esta a utilizada para todas as reações com os óleos vegetais puros. Além disso, as reações foram executadas em um agitador rotativo com controle de temperatura, que foram realizadas à 30 °C e 40 °C, e agitação fixa de 200 rpm. Todos os experimentos foram conduzidos com uma quantidade fixa de óleo mantida em 10g e quantidade fixa de catalisador hidróxido de sódio correspondente a 1% em massa de óleo utilizada. As quantidades de etanol seguem a razão molar pré-estabelecida e as reações prosseguiram pelo tempo de 1 hora e 30 minutos.

Após o cálculo das quantidades de etanol e hidróxido de sódio necessárias para cada um dos experimentos, estas foram misturadas até a completa dissolução do sal, formando uma mistura homogênea e rica em íons alcóxidos que são os nucleófilos da reação. Em seguida,

cada mistura foi adicionada a um erlenmeyer de 150 mL contendo os respectivos óleos e posicionados no agitador para o prosseguimento da reação.

Após a duração do período de reação, o produto de cada erlenmeyer foi colocado em um funil de separação por 24 h, para que acontecesse uma melhor separação de fases (fase inferior rica em glicerina e fase superior rica em biodiesel). Na Tabela 3 é representada a matriz de planejamento da primeira parte do experimento:

Tabela 3: Matriz de planejamento experimental dos óleos vegetais refinados

Experimento	Tipo de óleo	Temperatura (°C)
1	Milho	30
2	Milho	40
3	Algodão	30
4	Algodão	40
5	Coco	30
6	Coco	40
7	Soja	30
8	Soja	40

Fonte: Autoral

4.4. Alcoólise alcalina do óleo residual de fritura

O óleo residual de fritura utilizado nos experimentos passou por um processo de filtração simples com papel de filtro (0,45 μm) para a retirada das maiores impurezas e materiais particulados para uma menor interferência no processo reacional.

Ainda segundo Torquato (2019), a melhor configuração reacional para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja residual segue uma razão molar etanol:óleo de 9:1. Para este processo também foram mantidos os parâmetros utilizados com os óleos puros, de agitação (200 rpm), temperaturas (30 °C e 40 °C) e tempo de reação (1 hora e 30 minutos). A preparação dos ensaios também se deu de forma semelhante em comparação aos óleos refinados, com a utilização da mistura de alcóxidos, preparada com o etanol em razão molar pré-definida e 1% em massa do óleo utilizado de catalisador hidróxido de sódio, e 10 g do

óleo de fritura. Com tudo adicionado a um erlenmeyer de 150 mL, os preparos foram levados ao agitador até a conclusão do tempo de reação.

Ao fim do período reacional, as amostras foram levadas a um funil de separação por 24 h para que houvesse uma melhor separação de fases. Na Tabela 4 é representada a matriz de planejamento da segunda parte do experimento:

Tabela 4: Matriz de planejamento experimental do óleo residual

Experimento	Tipo de óleo	Temperatura (°C)
9	Residual	30
10	Residual	40

Fonte: Autoral

4.5. Purificação do produto obtido no processo de transesterificação

Passado o período de 24 h para a separação espontânea das fases em todos os experimentos, a fase inferior que é rica em glicerina foi removida do funil de separação, deixando apenas a fase rica em ésteres etílicos.

Para a remoção de impurezas e catalisador residual, a fase superior restante foi submetida a um processo de lavagem que consistia na adição de água destilada em volumes correspondentes a 50% do volume total dos ésteres produzidos, e a consequente agitação manual para propiciar uma nova separação de fases. A nova mistura formada era então colocada em repouso ainda no funil de separação até que houvesse a visualização de uma nova fase inferior que é rica em água, álcool e glicerina residuais e outras impurezas, que era então removida na sequência. Este processo foi repetido diversas vezes para a máxima eliminação dos contaminantes.

Após o processo de lavagem, era necessária a remoção de água e traços de álcool ainda presentes no biodiesel. Para isso, foi realizado um processo de secagem para a remoção dessas impurezas. O procedimento foi realizado pelo aquecimento das amostras em estufa na temperatura de 105 °C durante 1 hora para a máxima retirada dos produtos indesejados.

4.6. Equação de rendimento da reação

Após a etapa de purificação, o rendimento da reação foi calculado por meio da relação entre a massa de óleo obtida após o processo de purificação (M_p) e a massa de óleo utilizada no início do processo (M_i). A equação 1 define o rendimento mássico do processo, sendo indicada abaixo:

$$Rendimento (\%) = \frac{M_p}{M_i} 100 \quad (1)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Alcoólise alcalina dos óleos refinados

A utilização dos óleos refinados em escala laboratorial para a produção do biodiesel permite uma aproximação das melhores condições para a síntese destes ésteres, em comparação a outros materiais. Desse modo, os óleos de coco, milho, soja e algodão foram submetidos à melhor condição de razão molar etanol:óleo (9:1) encontrada por Torquato (2019), com variação nas temperaturas de estudo, sendo aplicadas 30 °C e 40 °C.

Todos os experimentos foram realizados por transesterificação alcalina, tendo o hidróxido de sódio como catalisador e em excesso estequiométrico de etanol, de modo que com os resultados encontrados seja possível fazer uma comparação entre o rendimento da produção de biodiesel e a natureza do óleo utilizado. A Tabela 5 mostra o rendimento obtido em cada experimento idealizado na matriz de planejamento, por meio do cálculo do rendimento mássico.

Tabela 5: Matriz de rendimento dos experimentos realizados com óleos refinados

Experimento	Tipo de óleo	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	Milho	30	88,18
2	Milho	40	85,25
3	Algodão	30	81,82
4	Algodão	40	80,26
5	Coco	30	85,01
6	Coco	40	79,66
7	Soja	30	85,24
8	Soja	40	82,49

Fonte: Autoral

Pela observação da Tabela 5 é possível verificar que os experimentos com melhor rendimento foram os conduzidos na temperatura de 30 °C, o que mostra que temperaturas mais brandas podem favorecer o rendimento do processo de transesterificação alcalina. Apesar disso, os experimentos realizados não são capazes de indicar um limiar mínimo de temperatura capaz de maximizar a eficiência da reação.

Também é possível observar que o óleo de milho foi o que obteve o melhor rendimento em comparação aos outros óleos vegetais aplicados. Em paralelo ao óleo de soja, é possível encontrar fontes na literatura em que comparativos entre os dois resultem rendimentos maiores para o processo de alcoólise com óleo de soja, mas sempre indicando uma eficiência semelhante (LUZ et al., 2014).

5.2. Alcoólise alcalina do óleo residual de fritura

O processo de alcoólise alcalina do óleo de fritura também se utilizou da condição de razão molar etanol:óleo de 9:1 e das temperaturas de 30 °C e 40 °C na sua condução. Além disso, foi utilizado o etanol anidro como álcool da reação e hidróxido de sódio como catalisador do processo.

Por ser um material residual, esse tipo de óleo apresenta diversas impurezas que podem promover prejuízos a reação de transesterificação, causando uma menor eficiência na síntese de biodiesel, tendo fatores como o nível de acidez do óleo e a presença de água como empecilhos da operação. A Tabela 6 mostra o rendimento obtido em cada experimento idealizado na matriz de planejamento, por meio do cálculo do rendimento mássico:

Tabela 6: Matriz de rendimento dos experimentos realizados com óleo residual

Experimento	Tipo de óleo	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
9	Residual	30	75,26
10	Residual	40	65,80

Fonte: Autoral

Mesmo seguindo o padrão esperado de menor rendimento em comparação aos óleos refinados, a etanólise alcalina do óleo residual de fritura ainda consegue apresentar uma eficiência satisfatória, o que ajuda a corroborar a viabilidade ambiental do processo em

encontrar um destino sustentável para um material que poderia acabar sendo descartado de forma incorreta. Também foi possível verificar que o melhor rendimento foi alcançado na temperatura mais baixa (30 °C), o que evidencia ainda mais a importância de temperaturas mais amenas no processo. Vale salientar que o óleo de fritura não passou por um processo para a redução da sua acidez, o que levaria a uma menor produção de sabão, e consequentemente um rendimento ainda maior da reação de transesterificação.

5.3. Purificação do produto da transesterificação

Antes do processo de purificação dos ésteres formados, foi feita a separação de fases com a retirada da glicerina do processo. As Figuras 11 e 12 mostram a aparência das misturas antes da separação das fases:

Figura 11: Separação de fases da transesterificação alcalina do óleo de soja a 30 °C



Figura 12: Separação de fases da transesterificação alcalina do óleo de soja residual a 30 °C

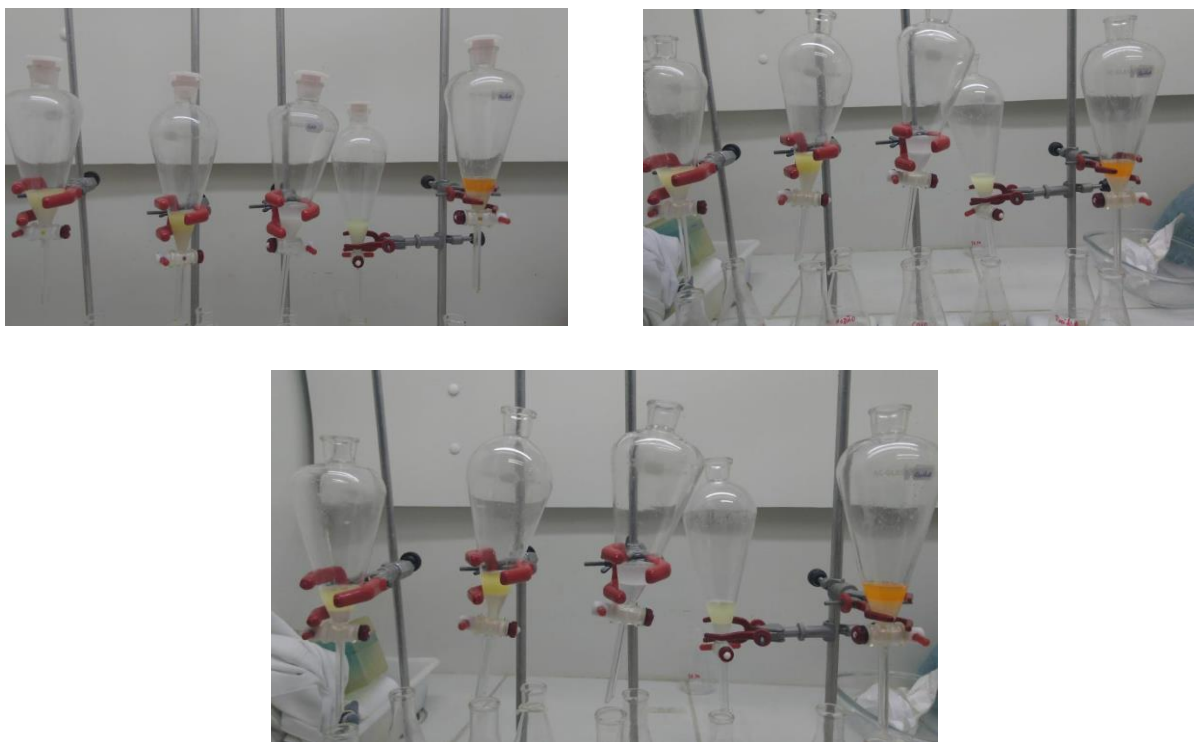


Fonte: Autoral

Em alguns casos, após a retirada da glicerina foi observada uma pequena formação de sabão em produtos da reação, como nos processos com óleo de algodão e residual reagido a 30 °C. Isso ocorreu pela eventual presença de ácidos graxos livres reagindo com o catalisador hidróxido de sódio, além de um dos resultados da formação dos íons alcóxidos, que produz água, tornando o meio mais propenso à reação de saponificação. Com a formação de sabão, todo processo de purificação acaba se tornando mais minucioso (TORQUATO, 2019).

O processo de lavagem foi conduzido pela adição de água na temperatura de 80 °C, em alíquotas de aproximadamente 50% do volume de óleo correspondente. Em seguida houve a agitação manual do funil de separação com a mistura para que a maior parte das impurezas fosse separada do biodiesel e se depositasse na fase aquosa. Posteriormente a fase aquosa era descartada e o processo repetido. Para os ésteres provenientes dos óleos refinados, o processo de lavagem foi repetido 3 vezes. Já para o caso dos originários do óleo residual o processo foi repetido 6 vezes. Isso se deve ao fato do biodiesel de óleo residual apresentar uma grande quantidade de impurezas, necessitando mais etapas de remoção. A Figura 13 mostra as sucessivas etapas de lavagem e as mudanças no aspecto do biodiesel:

Figura 13: Etapas de lavagem dos ésteres etílicos



Fonte: Autoral

É possível observar a variação na coloração da fase aquosa, ficando cada vez mais clara após as consecutivas lavagens, mostrando que cada vez mais material indesejado estava sendo eliminado.

Antes de ser iniciado o processo de secagem, a amostra ainda se encontra turva, como visto na Figura 14. Entretanto, ao ser colocada na estufa a 105 °C, vai se tornando mais clara à medida que vai perdendo água por evaporação.

Figura 14: Amostras de ésteres etílicos antes do processo de secagem



Fonte: Autoral

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho permitiu mostrar como os biocombustíveis, e principalmente o biodiesel, vêm crescendo em interesse nos cenários nacional e mundial por se mostrarem fontes de energia viáveis e renováveis, de modo que possam ajudar a conduzir na redução do consumo de combustíveis fósseis, levando a benefícios ao meio ambiente.

O processo de síntese do biodiesel com a utilização de óleos refinados mostrou melhores resultados com a utilização dos óleos de milho e de soja, reagindo a temperaturas mais brandas (30 °C). Sendo a soja um dos principais insumos agrícolas produzidos no país, é perceptível o potencial do Brasil de investimento na área, sendo cada vez mais potencializado pelo maior implemento do biodiesel no diesel vendido no território nacional.

Por meio da utilização do óleo residual de fritura na produção de biodiesel, é encontrada uma nova finalidade para um material que poderia acabar sendo descartado de forma arbitrária no meio ambiente. Além disso, esse tipo de material apresentou rendimento satisfatório, podendo ser aprimorado ao se passar por um tratamento prévio mais sofisticado para melhor remoção de impurezas.

Por fim, foi ainda possível verificar que mesmo sem a utilização do álcool mais usual (metanol) ou do catalisador básico mais comum (hidróxido de potássio) para o processo de transesterificação alcalina, os resultados obtidos apresentam boa efetividade, mostrando que variações dos participantes e das proporções da reação podem levar a investigação de combinações com maior viabilidade técnica e/ou econômica.

Dessa forma, estudos futuros na área podem vir a apresentar resultados ainda mais satisfatórios por meio da utilização do metanol e do hidróxido de potássio mediante a execução de um planejamento experimental de estrutura semelhante ao abordado neste trabalho, vendo como se relacionam com os óleos aplicados e o eventual rendimento que pode ser determinado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **ANP, conforme Resolução ANP nº 17/2004 e Resolução ANP nº 734/2018**, de 28 de junho de 2018. Matérias primas (MP) Nacional – ANP. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/PROD_FORN_BIOCOMBUSTIVEIS/Biodiesel/Processamento_de_materias-primas.xlsx. Acesso em: 30 nov. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **ANP publica resolução sobre especificação do biodiesel**. [S.I.], 02 ago. 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/5292-anp-publica-resolucao-sobre-especificacao-do-biodiesel>. Acesso em: 20 nov. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº45, de 25 de agosto de 2014**. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Brasil: ANP, 2014. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em: 30 nov. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Informações de mercado**. [S.I.], 25 abr. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 01 dez. 2019.

BIODIESELBR. **Brasil**. [S.I.], 23 abr. 2014. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil>. Acesso em: 18 nov. 2019.

BIODIESELBR. **Evolução nas tecnologias de produção de biodiesel**. [S.I.], 10 dez, 2008. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/evolucao-tecnologias-producao-biodiesel-10-12-08>. Acesso em 05 dez. 2019.

BIODIESELBR. **Matéria prima para biodiesel**. [S.I.], 02 jan. 2014. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index>. Acesso em: 30 nov. 2019.

BIODIESELBR. **Metanol ou etanol: algumas considerações**. [S.I.], 20 fev. 2008. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08>. Acesso em: 05 dez. 2019.

BIODIESELBR. **Óleo de fritura usado**. [S.I.], 02 jan. 2014. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/plantas/oleo-fritura-usado>. Acesso em: 02 dez. 2019.

BRASIL. Congresso Nacional. **Projeto de Lei 526/2003, de março de 2003**. Regulamenta o uso de biodiesel no Brasil. Disponível em: https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=120583. Acesso em: 18 nov. 2019.

CARTONI, Celso Ricardo. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado de óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. Disponível em:

<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-20082013-090453/publico/EQD09005.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2019.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2010. Disponível em: <https://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/nuplen/producao-de-biodiesel-a-partir-de-oleo-residual-reciclado-e-realizacao-de-testes-comparativos-com-outros-tipos-de-biodiesel-e-proporcoes-de-mistura-em-um-moto-gerador.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2019.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2019.

GAMBA, Muriell. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18402/000718412.pdf?sequence=1>. Acesso em: 07 dez. 2019.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: http://taurus.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf. Acesso em: 06 dez. 2019.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KOGA, Eduardo Koiti et al. Biodiesel: Uma Relação Viável entre Ciência, Tecnologia, Meio-Ambiente, Sociedade e Economia. **Centro Educacional UNINOVE**, São Paulo, 2006. Disponível em: https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos06/965_ArtigoBiodiesel.pdf. Acesso em: 13 nov. 2019.

LUZ, C.S.C. et al. Comparação de oleaginosas para a produção de biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1970-16616-173120.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2019.

OLIVEIRA, M. H. R. et al. Biodiesel a partir do óleo de fritura residual e gordura animal (sebo bovino). **Blucher Chemistry Proceedings**. [s. l.], v. 3, n. 1, Nov. 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemistryproceedings/5erq4enq/am10.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2019.

PEREIRA, C. C. A. et al. A influência do biodiesel na produção de soja. **Vozes dos Vales**, Minas Gerais, ano VI, n. 12, p. 1-14, out. 2017. Disponível em:

<http://site.ufvjm.edu.br/revistamultidisciplinar/files/2017/08/Alexandre0208.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2019.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista virtual de Química**. Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, nov. 2011. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/Tecnologiasdeproducaodebiodiesel.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2019.

TORQUATO, Davi Braga. **ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ETANÓLISE DE ÓLEO REFINADO E RESIDUAL**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.