



Perspectivas da Produção de Biodiesel no Território Brasileiro

Bernardo Namorado André Moreno

Projeto de Final de Curso

Orientador

Prof.^a Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Julho de 2009

PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO TERRITÓRIO BRASILEIRO

Bernardo Namorado André Moreno

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Lourdes Maria C. Cabral, D. Sc.

Prof^a. Elioni Maria de A. Nicolaiewsky, D. Sc.

Reinaldo Coelho Mirre

Orientado por:

Prof.^a Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2009

Moreno, Bernardo Namorado André.

Perspectivas da Produção de Biodiesel no Território Brasileiro / Bernardo Namorado André Moreno. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

X, 81 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009. Orientador: Suely Pereira Freitas.

1. Biodiesel. 2. Produção. 3. Perspectivas. 4. Território Brasileiro. 5. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Suely Pereira Freitas. I. Título.

Dedico a conclusão do meu projeto final ao meu falecido Pai e a todos os que estiveram sempre ao meu lado me apoiando e incentivando, permitindo a realização de mais um sonho. É com enorme alegria que hoje, compartilho com vocês esta grande vitória.

“O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem se tornar ao longo do tempo, tão importantes quanto o petróleo e o carvão de hoje”

Rudolf Diesel, 1912.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO TERRITÓRIO BRASILEIRO

Bernardo Namorado André Moreno

Julho, 2009.

Orientador: Prof.^a Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Nos últimos anos a busca por fontes de energia renováveis, tais como os biocombustíveis, vêm se tornando um assunto prioritário, o que tem levado a um número cada vez maior de ações por parte das indústrias e da sociedade no sentido de otimizar a sua produção e de tornar o seu uso parte do cotidiano.

O objetivo deste estudo é mostrar o processo de produção de biodiesel desde a escolha da matéria-prima mais adequada a cada região até a rota tecnológica a ser utilizada e fazer uma previsão do panorama da produção nos próximos anos no território nacional, na busca pela autonomia brasileira em relação aos combustíveis de origem fóssil.

Com a realização deste estudo verificou-se que o Brasil tem um grande potencial de crescimento na produção de biodiesel e uma grande variedade de matérias-primas que o podem colocar nos próximos anos como o principal produtor mundial. No entanto, é necessário aprofundar estudos, de modo a tornar viável a produção sem comprometimento da produção de alimentos, investindo na melhoria dos processos e da qualidade do biodiesel obtido para que o Brasil se torne não só o maior produtor mundial, mas um exportador dessa tecnologia e, conseqüentemente, de um biodiesel de qualidade, capaz de rivalizar com o produzido em outros países do mundo.

ÍNDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO	1
Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 – Histórico	3
II.2 – Biodiesel no Mundo	4
II.3 – Biodiesel no Brasil	4
II.4 – Biodiesel e os Alimentos	5
II.5 – O Uso dos óleos vegetais como combustível	8
II.6 – Estrutura química de óleos e gorduras	9
II.7 – Produção de Biodiesel	11
II.7.1 – Processo de Transesterificação	11
II.7.2 – Preparação da Matéria-prima	13
II.7.3 – Separação de Fases	18
II.7.4 – Desidratação do Álcool	18
II.7.5 – Destilação da Glicerina	18
II.7.6 – Purificação dos Ésteres	21
II.7.7 – Processo de Esterificação a partir de Óleos Residuais	22
II.7.8 – Processo de Hidroesterificação	24
II.7.9 – Processo de Transesterificação Supercrítica	25
II.7.10 – Catálise Básica e Ácida	26
II.7.11 – Catálise Enzimática	26
II.7.12 – Principais Matérias-Primas Potenciais e Utilizadas na Produção de Biodiesel	27
II.7.13 – Especificações do Biodiesel no Brasil e no Mundo	45
II.7.14 – Propriedades do Biodiesel	49
Capítulo III – PRODUÇÃO de BIODIESEL em ESCALA INDUSTRIAL na UE, nos EUA e no BRASIL	54
III.1 – Projeção para a Produção Brasileira de Biodiesel	57
III.2 – Parque Industrial Brasileiro de Biodiesel	60
III.2.1 – Rotas Tecnológicas mais Adotadas no Brasil	62
III.2.2 – Matérias Primas Utilizadas pelas Usinas de produção de Biodiesel no Brasil	62
III.2.3 – Distribuição das Usinas pelo Território Nacional	64
Capítulo IV – DISCUSSÃO DE RESULTADOS	66
Capítulo V – CONCLUSÕES	70
Capítulo VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
Apêndice A	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.6.1	– Estrutura química de uma molécula de triglicerídeo -----	9
Figura II.6.2	– Molécula de ácido graxo livre -----	9
Figura II.7.1.1	– Reação de transesterificação -----	11
Figura II.7.1.2	– Diagrama do processo de transesterificação -----	12
Figura II.7.2.1	– Diagrama simplificado do processo de extração mista de óleos vegetais -----	14
Figura II.7.5.1	– Fluxograma da destilação Wurster & Sanger da glicerina -----	20
Figura II.7.5.2	– Fluxograma da purificação da glicerina pelo método da troca iônica-----	21
Figura II.7.7.1	– Reação de formação de Sabão -----	22
Figura II.7.7.2	– Reação de esterificação de ácidos graxos na presença de álcool-----	23
Figura II.7.7.3	– Fluxograma do processo de produção de biodiesel através de esterificação -----	23
Figura II.7.8.1	– Reação de hidrólise de ésteres em meio ácido-----	24
Figura III.1	– Evolução da produção de biodiesel na UE, entre 1992 e 2007 -----	55
Figura III.1.1	– Capacidade real produzida e estimada pela ANP para os anos de 2008 e 2009-----	57
Figura III.1.2	– Previsão de crescimento da produção de biodiesel no território nacional 2008-2014 -----	58
Figura III.1.3	– Previsão de crescimento da glicerina obtida no território nacional 2008-2014	
Figura III.1.4	– Representação gráfica das usinas em funcionamento, planejamento, piloto e em construção-----	59
Figura III.2.1	– Localização das usinas de biodiesel autorizadas pela ANP -----	60
Figura III.2.1.1	– Rota tecnológica utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil-----	61
Figura III.2.2.1	– Fonte de ácidos graxos utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil-----	62
Figura III.2.2.2	– Matéria-prima utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil -----	62
Figura III.2.3.1	– Total de usinas de produção de biodiesel por região,entre usinas em funcionamento, piloto, construção e planejamento-----	63
Figura III.2.3.2	– Total de usinas de produção de biodiesel por estado brasileiro,entre usinas em funcionamento,piloto,construção e planejamento -----	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.6.1 – Estrutura química dos ácidos graxos mais comuns -----	10
Tabela II.7.12.1 – Características do biodiesel de oleaginosas e de microalga -----	37
Tabela II.7.12.2 – Características da produção das principais oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel -----	44
Tabela II.7.13.1 – Especificação para regulação do biodiesel, pela norma Americana ASTM D-6751 -----	45
Tabela II.7.13.2 – Especificação para regulação do biodiesel, pela norma Europeia EN14214 -----	46
Tabela II.7.13.3 – Especificação da ANP para o biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional-----	48
Tabela III.1 – Quantidade de biodiesel produzido pelos principais produtores mundiais, os dados estão em milhões de litros e referem-se ao ano de 2007-----	54
Tabela III.2 – Evolução da produção de biodiesel na UE-27, entre 2002 e 2007 -----	56

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
EUA	Estados Unidos da América
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
UE	União Europeia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UK	Reino Unido

I. INTRODUÇÃO

A energia é um fator determinante no desenvolvimento econômico de um país e a crise energética aumenta a urgência de pesquisas nesta área. A participação dos motores a diesel nos meios de transportes atuais está aumentando e já representa uma grande quantidade no total de veículos. Além do mais, os motores a diesel têm também um largo uso na área industrial [1]. Assim, o combustível diesel é um dos mais utilizados entre os derivados do petróleo, e esta proporção continua aumentando. Contudo, a maior parte dos países importa os produtos de petróleo e seus derivados, porque as reservas de petróleo mundiais estão localizadas em certas regiões do mundo, como o Oriente Médio e em parte da Ásia. Quando pensamos sobre as fontes de energia limitadas, aumentando o uso de combustível diesel e a percentagem de motores a diesel traduz-se num aumento da poluição atmosférica [2]. Diante deste cenário, cresce a importância e a necessidade de um combustível diesel alternativo, que seja mais acessível, que seja renovável e ambientalmente seguro.

Com vista a diminuir a sua dependência de derivados do petróleo, o Brasil cedo se lançou na busca por alternativas que pudessem torná-lo menos dependente em termos energéticos. É nesse sentido que surge o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), um projeto apresentado pelo governo como uma das medidas para diminuir parte da necessidade do petróleo. O Proálcool foi instituído pelo Decreto Nº 76.593 de 14 de novembro de 1975, tendo como finalidade a produção e a expansão nacional do álcool etílico anidro viável como matéria-prima para a indústria química e também como combustível a ser adicionado à gasolina. Foram destinados grandes investimentos públicos e privados para o Proálcool, sempre apoiados pelo Banco Mundial, ocasionando um crescimento considerável na produção do álcool no Brasil. A partir dos anos 80 o governo brasileiro colocou em marcha a segunda fase do programa provocada pela segunda crise do petróleo. Especificamente, na segunda fase, o Conselho de Desenvolvimento Econômico do Brasil priorizou os investimentos para a produção de carros movidos somente a álcool, gerando melhorias nos tanques e motores dos automóveis.

Recentemente, e com a busca por combustíveis mais limpos e ecologicamente corretos surge o Bioetanol (etanol de lignocelulose) – biocombustível produzido a partir de resíduos agroindustriais. Considerado a evolução de seu predecessor, esse novo combustível, ainda sem produção em escala comercial, pode abrir um novo ciclo na corrida por melhores biocombustíveis e, como não poderia deixar de ser, o Brasil está na disputa. A segunda geração de biocombustíveis mostra a vocação natural do Brasil para energias renováveis. No caso brasileiro, assim que a tecnologia for dominada, será aberta uma nova oportunidade para as usinas de todo o País. Será possível produzir etanol não apenas da cana-de-açúcar, mas também do bagaço e, futuramente, da palha da cana-de-açúcar.

A utilização de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar pode aumentar substancialmente a produção de etanol sem aumentar a área plantada, elevando a produtividade do processo já existente pelo aproveitamento de seus resíduos. Desta forma, a produção de biocombustíveis, em futuro próximo, também poderá ser complementar à produção de alimentos com efeitos interessantes para o País.

A humanidade depara-se com três importantes prioridades que marcam este início de século: alimento, ecologia e energia. Vai se tornando consensual que a geração de alimentos, a preservação do meio ambiente e a tentativa de encontrar um modelo energético menos poluente são objetivos prioritários da atualidade. Neste sentido, a criação de um modelo energético que atenda à preservação do meio ambiente e às necessidades vitais da humanidade torna-se uma prioridade, pois o atual modelo energético está baseado nos derivados do petróleo, que são uma fonte de energia finita e muito poluente e, portanto, não respondem a essas novas preocupações. Assim, o aumento de investimentos na produção de biodiesel é visto como uma das alternativas mais eficazes para diminuir a dependência do combustível fóssil, um dos principais vilões do aquecimento global, e tendo crescido em importância nos últimos anos.

A produção de biodiesel, de origem vegetal ou gordura animal, é recomendada como substituto do diesel à base de petróleo essencialmente porque o biodiesel é uma fonte de energia renovável com um perfil de emissões seguras para o meio ambiente e porque é realmente biodegradável.

Este trabalho tem como objetivo fazer um levantamento comparativo do cenário mundial e brasileiro para a produção de biodiesel e apresentar as várias etapas, bem como o panorama e as perspectivas do processo produtivo do biodiesel no Brasil.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Histórico

A ideia de aproveitar os óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis não é nova, as primeiras experiências remontam ao ano de 1900, quando o próprio Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor, numa exposição em Paris, que foi acionado com óleo de amendoim.

O uso dos óleos vegetais como combustível foi substituído, devido à abundância da oferta de petróleo e o seu preço acessível, fazendo com que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo, nomeadamente o Óleo Diesel fossem os combustíveis preferidos, reservando os óleos vegetais para outros usos. Outro fator determinante para a substituição dos óleos vegetais foi o fato destes apresentarem dificuldades na obtenção de uma boa combustão, atribuída à sua elevada viscosidade, o que impedia uma adequada injeção nos motores, devido aos depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva.

No sentido de resolver esses problemas, diversas pesquisas foram realizadas conduzindo à descoberta da chamada reação de transesterificação, patenteada pelo cientista belga G. Chavanne em 1937, que consiste na quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. Esse tratamento permitiu superar as dificuldades existentes com a combustão [3].

Do ponto de vista químico, o produto da reação do óleo com o álcool é um *éster monoalquílico* do óleo vegetal, cuja molécula apresenta muita semelhança com as moléculas dos derivados do petróleo. Os primeiros a utilizar a “feliz” denominação de *biodiesel* para esses combustíveis foram pesquisadores chineses, em 1988 [3]. Na década de 30, o governo francês incentivava as experiências com o óleo de amendoim, visando à conquista da independência energética.

A II Guerra Mundial cortou as linhas comerciais de abastecimento causando escassez de combustíveis, estimulando assim a busca por alternativas aos derivados do petróleo. Contudo, o desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido, no final da Guerra, uma vez que a abundância de petróleo importado, especialmente do Oriente Médio, por preços muito acessíveis, desestimulava a utilização de combustíveis alternativos [3].

II.2 O Biodiesel no Mundo

O Biodiesel tem sido amplamente usado na Europa, em especial na Alemanha e na França, que aproveitam os excedentes de óleo de colza. Essa cultura teve forte expansão como consequência da Política Agrícola Comum, implantada na Europa em 1991. O objetivo dessa política foi eliminar o excesso de produção de óleos comestíveis, sem eliminar os subsídios concedidos aos agricultores. Como consequência, as áreas que superavam os limites estabelecidos na legislação foram dedicadas a culturas não alimentícias, de modo a não perder o direito a receber os subsídios. Obviamente, o óleo destinado a fins energéticos foi uma alternativa interessante para os países europeus.

No ano de 1991, foi produzido o primeiro lote de 10 t de biodiesel na Alemanha, a partir de óleo de colza. O álcool mais utilizado na reação de síntese na Europa é o metanol, que pode ser adquirido a um preço muito competitivo em função da instalação de várias fábricas no Oriente Médio. O outro óleo utilizado na Europa para a produção de combustíveis é o de girassol.

Nos EUA, o programa de biocombustíveis vem-se desenvolvendo com intensidade desde a primeira crise do petróleo. A ênfase desses programas foi colocada na utilização do álcool etílico produzido a partir do milho, orientado para as misturas com a gasolina.

A partir de finais da década de 90, vem-se desenvolvendo programas de fomento ao uso do biodiesel, obtido a partir da soja e da colza. A Malásia pretende inaugurar, ainda no corrente ano, uma grande fábrica de biodiesel a partir de óleo de palma. A Argentina possui várias fábricas que processam óleo de soja. Outros países que pretendem percorrer o caminho dos biocombustíveis são os países europeus restantes e vários asiáticos.

II.3 O Biodiesel no Brasil

A utilização de combustíveis líquidos obtidos de vegetais cultivados foi novamente lembrada como alternativa interessante para o Brasil, com o decorrer das crises do petróleo, de 1973 a 74 e, especialmente, de 1979 a 80. Várias universidades brasileiras se dedicaram a estudar a produção de combustíveis substitutos do diesel, que aproveitassem diversas matérias-primas de origem vegetal. A experimentação com a transesterificação no Brasil foi iniciada na Universidade Federal do Ceará, em 1979. No entanto, a prioridade política foi concedida, naquele momento, para o desenvolvimento do programa do álcool (PROÁLCOOL), que teve seu auge em meados da década de 80. A complexidade de montar um programa de produção, processamento e distribuição do combustível alternativo, sem o apoio oficial, determinou que o programa de combustíveis alternativos para o diesel não fosse implantado. Em finais dos anos oitenta, diversos pesquisadores apontaram para as

vantagens de instalar uma indústria de combustíveis derivados dos óleos vegetais. No entanto, alertaram para a necessidade de se obterem bons rendimentos agrícolas, já que, de outra forma, o gasto de energia nas operações de colheita e de transporte da matéria-prima seria muito elevado. O aproveitamento dos óleos vegetais transesterificados como combustíveis, permitiria evitar a importação de diesel de petróleo, contribuindo para a independência energética do País. Na década de 70, o biodiesel foi desenvolvido no Brasil enquanto na Europa estudos eram feitos para que se passasse a utilizá-lo. No Brasil, os estudos foram paralisados, e com a queda dos preços do petróleo, a partir de 1986, praticamente esquecidos. Atualmente, o Brasil é considerado o país com o maior potencial para produção de biodiesel, já que apresenta uma abundância em terras cultiváveis e etanol disponível para a sua produção. A sociedade brasileira passou a dar mais valor à preservação ambiental e a se conscientizar em relação ao aquecimento global, trazendo o tema biocombustível de novo em foco.

II.4 O Biodiesel e os Alimentos

Com o firme propósito do governo na implementação da produção de biodiesel no território nacional, muitos agricultores e fazendeiros voltaram-se para o plantio de culturas utilizadas na produção do biodiesel como mamona e óleo de palma. Contudo, com a modificação das culturas, com vista a dar resposta à demanda da indústria de biodiesel por matérias-primas, uma importante questão se coloca: “Até onde a produção de biodiesel afeta a produção de alimentos?”, a questão é bastante delicada e oportuna no cenário atual de aumento do preço dos alimentos. Para compreender esta questão é necessária a compreensão da relação entre a formação do preço dos alimentos ao consumidor e a produção de biodiesel de diferentes pontos de vista.

O impacto da produção de biodiesel na área de alimentos tem influência maior do que se poderia desejar. No entanto, no caso do biodiesel brasileiro, apesar de este ser produzido basicamente a partir da soja, têm sido feitos investimentos em pesquisas de culturas que em nada, ou em muito pouco, se relacionam com a alimentação humana, como a mamona, macaúba, palma (dendê), caroço de algodão, pinhão manso entre outras.

Outro ponto de vista que deve ser analisado é o fato de a humanidade estar dividindo, hoje, parte de seu alimento com um grande concorrente, a indústria de biocombustíveis. Pela lei fundamental do capitalismo, a lei da oferta e da procura, com a demanda por produtos que são usados tanto na produção de biodiesel como em alimentos em crescimento, os preços destes tendem naturalmente a subir. No entanto, e por esta mesma lei, os preços podem subir tanto para um

mercado quanto para o outro. Se houver mais demanda de um lado, haverá uma elevação no preço do outro, até o equilíbrio do mercado.

Outra preocupação que se levanta com o aumento da demanda do biodiesel por matérias-primas é a diminuição na produção de alimentos. Os agricultores brasileiros, contagiados pela crescente demanda de biodiesel por matéria-prima, têm substituído suas culturas tradicionais pelas utilizadas na produção de biodiesel. O resultado imediato é a elevação dos preços dos alimentos. Esta substituição de culturas tradicionais pelas utilizadas na produção de biodiesel, por parte dos agricultores brasileiros, é muito natural. O resultado imediato dessa substituição é a elevação dos preços dos alimentos, mas, a longo prazo, a tendência natural do mercado é o equilíbrio destes preços em patamares bem mais realísticos. Contudo, a produção de matéria-prima para a produção de biodiesel não precisa ser restrita aos grandes produtores ou a apenas uma cultura. As pequenas propriedades familiares e as entressafras, se bem aproveitadas, podem garantir ao Brasil a auto-suficiência de uma energética sustentável. A escolha da cultura de acordo com o mais adequado para cada região é essencial. Além de resultar em maior produção de óleo por hectare, não exige que o agricultor abandone ou mude radicalmente sua maneira de trabalhar e possa manter o fornecimento quer de alimentos à população, quer de matérias-primas para a produção de biodiesel.

Outro fator que preocupa é o aumento indireto do preço dos alimentos que se prevê que possa surgir com o acréscimo da produção de biodiesel. Grande parte da alimentação dos bovinos, suínos e aves é composta por insumos utilizados na produção de biodiesel, ou seja, poderia ficar mais caro alimentar esses animais, e uma vez que esse aumento nos custos geralmente é repassado aos consumidores, carnes e laticínios poderiam ficar mais caros. A tendência da tecnologia de produção de biodiesel é o da utilização dos subprodutos resultantes do processo, principalmente a glicerina, como veículo em muitos produtos cosméticos, farmacêuticos, alimentos, bebida, tabaco, celofane, explosivos, entre outros. Ou seja, mesmo indiretamente aumentando o preço desses alimentos, indiretamente, ele também tende a diminuir o preço através do uso de alguns dos subprodutos do processo. Alguns indicativos do mercado mostram que na economia brasileira, de 2006 a 2007, alguns alimentos apresentaram elevação de preços acima do esperado. Com base nesses fatos, os especialistas já não ignoram mais a existência de uma correlação entre preços de alimentos e aumento da demanda por biodiesel.

Outra questão que vem sendo discutida pelos especialistas refere-se ao modelo ideal de produção com vista à diminuição da exclusão social. A opinião da maioria dos pesquisadores é que o modelo de produção de biodiesel, baseado em grandes propriedades e na geração de subempregos, é considerado socialmente excludente [4].

No Brasil essa realidade está sendo combatida através de políticas de incentivo ao pequeno agricultor. A agricultura familiar é a solução mais viável ao abastecimento da indústria de biodiesel e pode levar emprego e renda ao campo. O cultivo em pequenas propriedades pode garantir vantagens econômicas, sociais e ambientais na produção de óleo vegetal.

Além disso, o cultivo em consórcio incrementa a renda dos produtores e alavanca a produção alimentícia. A demanda por mão-de-obra ainda amplia os empregos no campo e ajuda a fixar renda no local. A preocupação justifica-se do ponto de vista ético, uma vez que, a segurança energética deve aliar-se à segurança alimentar e não desestabilizá-la. A agricultura mecanizada poderá ajudar as grandes usinas a suprir os centros de maior demanda energética e, mais tarde, a exportar. Enquanto isso, a agricultura familiar encarrega-se de produzir variedade de oleaginosas, gerar emprego no campo e também alimentar as pequenas usinas regionais, evitando maiores gastos com transporte e superando possíveis faltas de infraestrutura. As pequenas usinas são viáveis à produção de energia para cooperativas e municípios.

Possibilitar o desenvolvimento local não só gerará distribuição de renda como garantirá um melhor aproveitamento do potencial do país. As pequenas usinas seriam uma forma de retenção de riquezas locais e agregariam valor à produção agrícola [5].

Quanto ao aumento do efeito estufa, a controvérsia é grande, pois há estudos que apontam que o modelo de produção de biodiesel usado atualmente ainda se baseia na utilização dos combustíveis fósseis para o transporte e para a colheita mecanizada, e se for considerado o somatório da emissão de gases de efeito estufa durante todo o processo produtivo, o biodiesel poderá chegar a ser 70% mais nocivo do que os combustíveis fósseis.

Nesse contexto, ainda se deve avaliar o desmatamento de florestas com o intuito de criar plantações para produzir matéria-prima utilizada na produção de biodiesel. Existem estatísticas que apontam um crescimento no percentual de desmatamento da Amazônia, que há cinco anos seguia uma tendência de diminuição. Contudo, a relação entre o aumento da demanda por biodiesel e o desmatamento das florestas ainda não é claro.

A comunidade científica pretende criar um alerta para que parte do processo de produção do biodiesel possa ser melhorado, a fim de evitar opções que possam conduzir a desastres maiores, tais como, uma elevação muito acentuada dos preços dos alimentos e um biodiesel que no seu processo de produção represente uma maior ameaça ao ambiente que os próprios combustíveis fósseis por si só.

Entre as possíveis melhorias é importante salientar, a escolha de matérias-primas mais produtivas e que exijam menos fertilizantes e menos energia na colheita, o uso de terras já desmatadas e não cultivadas para o plantio, a diminuição do combustível fóssil no processo de

produção e transporte e a utilização de pequenos agricultores para a produção de matéria-prima. Assim, o uso inteligente das terras brasileiras pode assegurar ao país alimento e energia com vantagens sociais e ambientais [6].

II.5 O Uso dos Óleos Vegetais como Combustível

Considerando que Rudolph Diesel testou o seu primeiro motor com o óleo de amendoim na Exposição Parisiense de 1900, torna-se claro que o uso de óleos vegetais como combustível diesel é tão velho quanto o próprio motor diesel. Os óleos vegetais tinham sido usados como um combustível diesel nos anos 1930 e 1940, mas geralmente em condições de emergência, como a Segunda Guerra Mundial [3]. Embora resultados positivos tenham sido obtidos no início, um grande número de problemas no motor foi surgindo, tais como, deposição na câmara de combustão, deterioração da capacidade lubrificante do óleo e conseqüentes danos ao pistão, bem como polimerização e oxidação de óleos vegetais, conforme períodos mais longos de uso [7, 8]. O uso de óleos vegetais como um combustível diesel foi abandonado devido a esses resultados indesejáveis, assim como ao menor valor do combustível diesel de origem fóssil. Contudo, em conseqüência da crise de 1970, as investigações para uso de óleos vegetais nos motores a diesel reiniciaram. Nos experimentos feitos, os problemas acima mencionados foram observados mais uma vez, porém mais sérios, dado que os motores a diesel modernos são de injeção direta (DI), sistemas de combustíveis mais sensíveis à qualidade e à atomização do combustível do que os sistemas de injeção indireta (IDI) [9, 10, 11, 12]. As razões fundamentais desses problemas associados ao motor são a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos produtos da decomposição dos óleos vegetais. A viscosidade de óleos vegetais é muito mais alta do que a do diesel convencional, devido à alta viscosidade, ao seu elevado peso molecular e à sua estrutura química. As estruturas químicas de óleos vegetais são significativamente diferentes do combustível diesel. Assim, faz-se necessário entender a estrutura química dos óleos, que são matérias-primas para a produção do biodiesel.

II.6 Estrutura Química de Óleos e Gorduras

Os constituintes principais de óleos e gorduras são triglicerídeos, que compõem aproximadamente 90-98 % da massa total [1]. A Figura II.6.1 mostra a estrutura química de uma molécula de triglicerídeos, onde R1, R2, e R3 representam os radicais ácidos graxos.

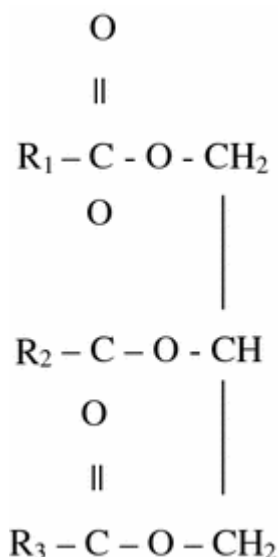


Fig. II.6.1 Estrutura química de uma molécula de triglicerídeo

Os triglicerídeos são compostos por três ácidos graxos (R-COOH) e um glicerol [C₃H₅(OH)₃]. Os radicais ácidos graxos compreendem a maior parte dos grupos reativos nas moléculas de triglicerídeos, sendo por isso os que mais afetam as características de óleos e gorduras. Por isso, a importância de uma investigação abrangente aos ácidos graxos, os quais compreendem aproximadamente 94-96 % (w/w) da molécula de triglicerídeo, e é considerada essencial para a produção de biodiesel. A estrutura química de uma molécula de ácido graxo livre é mostrada na Figura II.6.2

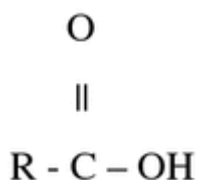


Fig. II.6.2 Molécula de ácido graxo livre

Os ácidos graxos são formados por cadeias de átomos de carbono que se ligam a átomos de hidrogênio com um radical ácido em uma de suas extremidades. Podem se apresentar na forma

saturada (onde os carbonos apresentam ligações simples) ou não-saturada (com uma ou mais ligações duplas). No caso de apenas uma dupla ligação na cadeia, o ácido graxo é denominado monoinsaturado; no caso de duas ou mais ligações, chama-se poliinsaturado. Geralmente as gorduras apresentam ácidos graxos saturados em sua composição; os óleos, por sua vez, apresentam ácidos graxos não-saturados. Os ácidos graxos mais comumente encontrados na molécula de triglicerídeo são apresentados na Tabela II.6.1. As propriedades físicas e químicas do biodiesel basicamente dependem da distribuição de ácidos graxos do triglicerídeo usado na sua produção.

Tabela II.6.1 Estrutura química dos ácidos graxos mais comuns

Ácido Graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	Cis-5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanóico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Oleico	cis-9-octadecanóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	Cis-9,cis-12-octadecanóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-octadecanóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi-cis-9-octadecanóico	C18:1:OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquidônico	cis-6,cis-9,cis-12,cis-15-eicosatetranóico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂

Fonte: Moretto, E ; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, 1998

II.7 Produção de Biodiesel

O Biodiesel é definido como um éster de ácido graxo, obtido a partir de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais, gorduras de animais etc. Há quatro processos químicos usados para resolver o problema da alta viscosidade dos triglicerídeos: diluição, microemulsificação, craqueamento térmico e transesterificação [13]. Dentre estes, o processo mais utilizado é o de transesterificação.

II.7.1 Processo de Transesterificação

A reação de transesterificação é estabelecida pela interação entre óleos ou gorduras vegetais, com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol) na presença de catalisadores (ácidos, básicos ou enzimáticos), até a conversão do óleo ou gordura no éster correspondente, que constituem o biodiesel e o subproduto, o glicerol. No caso da transesterificação com catalisadores básicos, o óleo ou gordura deve apresentar acidez reduzida ($\leq 1\%$), para evitar a formação de sabão, que é uma rota possível. A transesterificação é um processo de conversão em éster que decompõe o triglicerídeo, isto é, separa o glicerol do triglicerídeo e o substitui pelo radical alquil do álcool usado. Através da transesterificação, a alta viscosidade do óleo é reduzida para valores mais próximos do combustível diesel enquanto o número de cetano e a capacidade calorífica são mantidos. Como pode ser visto na Figura II.7.1.1, três moles de álcool são usados para um mol de triglicerídeo segundo a estequiometria da reação de transesterificação. Essa reação resulta em uma mistura de ésteres de ácido graxos (biodiesel) e glicerol (glicerina), um subproduto da reação. Embora a proporção de molar teórica seja 3:1, a proporção molar de 6:1 é geralmente usada, para garantir a reação completa [1, 14, 15].

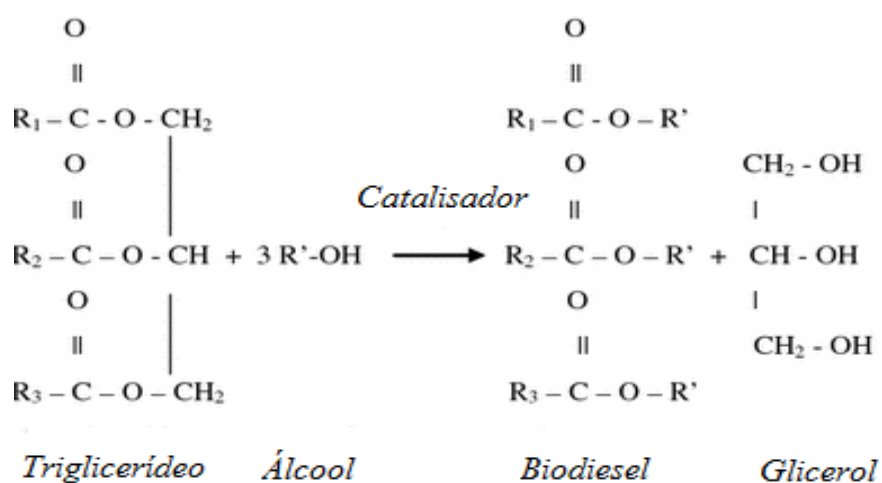


Fig. II.7.1.1 Reação de transesterificação

Na reação de transesterificação, um catalisador é usado para aumentar a velocidade da reação e melhorar as características do combustível produzido. Os catalisadores alcalinos (NaOH, KOH, NaOCH₃ etc.) são os mais utilizados quando comparados com os ácidos (H₂SO₄, HCl etc.) e os biocatalisadores (lipases), uma vez que eles são mais rápidos, e as quantidades de catalisador

utilizado para executar a reação são menores. O biodiesel produzido a partir de catalisadores alcalinos não oferece riscos de corrosão para as partes metálicas do motor. Além disso, a transesterificação catalisada por ácido necessita de uma proporção maior de álcool do que a que utiliza catalisadores alcalinos [16, 17, 18, 19, 20]. Por todas as vantagens acima citadas, os catalisadores alcalinos são os mais usados em escala industrial.

Segundo Parente (2003), o processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve as seguintes etapas operacionais: preparação da matéria prima, reação de transesterificação, separação de fases, desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel. A Figura II.7.1.2 representa um diagrama simplificado do processo de transesterificação.

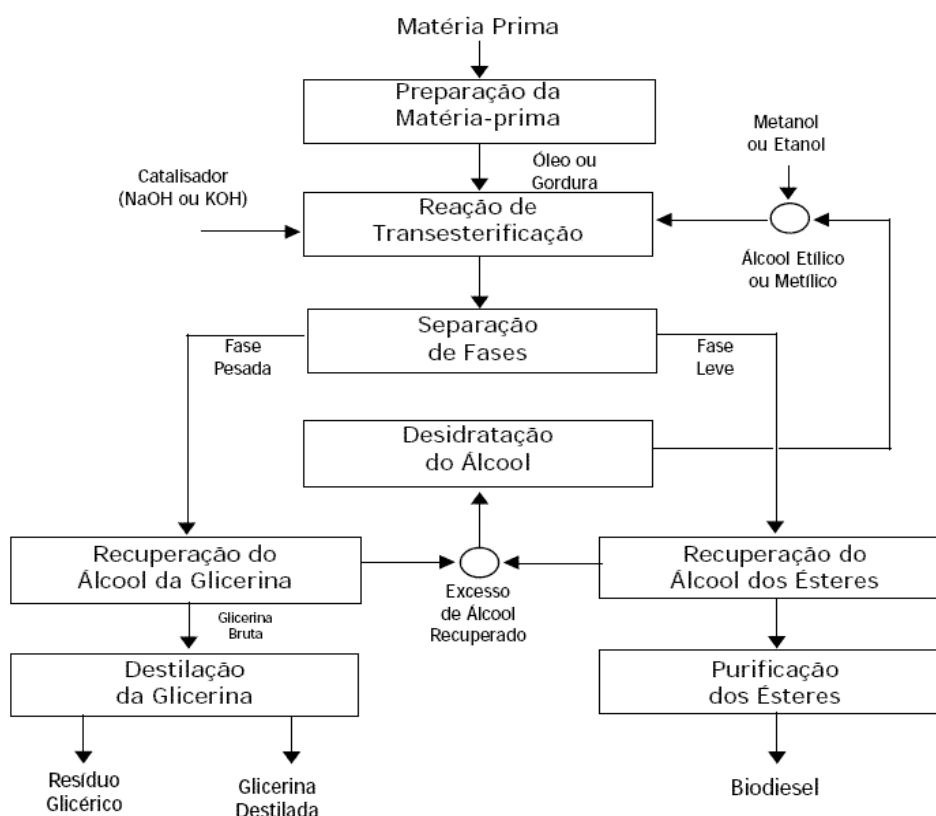


Fig.II.7.1.2 Diagrama do processo de transesterificação [21]

A seguir, serão descritas as diferentes etapas operacionais do processo de produção de biodiesel.

II.7.2 Preparação da matéria-prima (óleo ou gordura)

Os procedimentos que se referem à preparação da matéria-prima para a síntese de biodiesel têm por objetivo melhorar as condições para a efetivação da reação de transesterificação, atingindo assim a máxima taxa de conversão possível. Para tal, é necessário que a matéria-prima (óleo ou gordura) tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a processos de neutralização com solução alcalina, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria-prima.

Os processos de extração de óleos vegetais começaram na antiguidade através de métodos artesanais. No início do século XIX surgem as primeiras prensas hidráulicas, promovendo um aumento acentuado no rendimento de óleo obtido na extração. No final do século XIX surgem as primeiras prensas contínuas e, em 1904, surge o primeiro “*expeller*”, um tipo de prensa contínua, utilizado até hoje para extrair óleos vegetais [22].

Existem diversas técnicas para a extração de óleos vegetais, entre as quais podem ser destacadas a extração aquosa, a extração enzimática, a extração por prensagem e a extração por solventes. É possível também a combinação de dois ou mais tipos de extração (extração combinada), o que permite aumentar o rendimento de óleo obtido.

O processo de extração de óleos mais utilizado pela indústria combina prensagem da semente com “*expeller*” seguida por uma etapa de extração com solvente do óleo presente na torta. Na figura II.7.2.1 encontra-se um diagrama simplificado do processo de extração mista utilizado pelas usinas de extração de óleos vegetais.

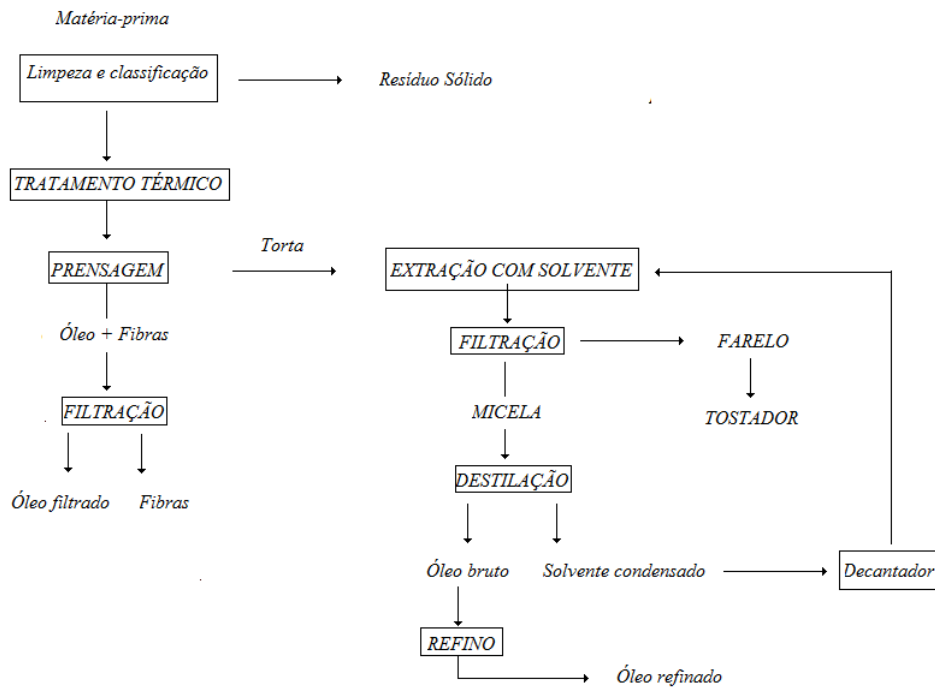


Fig. II.7.2.1 Diagrama simplificado do processo de extração mista de óleos vegetais [22].

A seguir, será feita uma descrição resumida das principais etapas do processo de extração mista (prensagem + extração com solvente), começando pela pré-limpeza e classificação das sementes.

Decorticação ou despeliculamento:

A decorticação consiste na retirada de fibras usando, para tal, rolos ou discos estriados girando em sentidos opostos e com velocidades diferentes. Outra técnica também utilizada, com o propósito de remover fibras, é o despeliculamento, processo que usa o atrito ou o impacto.

Separação das amêndoas:

Esta etapa do processo de limpeza tem por objetivo a eliminação das cascas usando peneiras vibratórias.

Moagem e Laminação ou Extrusão:

Esta etapa do processo de limpeza e preparação da matéria-prima é muito importante, pois facilita as etapas de prensagem e extração com solvente. Existem três técnicas comumente usadas nesta etapa para facilitar a difusão do solvente na célula. São elas:

- moagem, realizada através de um moinho de facas ou martelos;
- laminação, feita através de rolos aquecidos a 60°C; e
- extrusão (*expander*).

O processo de extrusão é mais eficaz que o de moagem e laminação, pois aumenta a área de contato sólido-líquido no extrator, aumentando a taxa de percolação; aumenta a eficiência nos primeiros estágios da extração, aumentando a concentração de óleo na micela e reduzindo, conseqüentemente, em pelo menos 5%, o consumo de solvente. O recurso da extrusão no processo de preparação da matéria-prima também provoca uma redução da quantidade de sólidos extraídos, facilitando a filtração do óleo. Por fim, a extrusão também aumenta a homogeneidade do produto obtido, reduz o consumo de energia e promove um aumento na quantidade de fosfatídeos hidratáveis, facilitando a etapa de degomagem.

Cozimento (tratamento térmico):

A etapa de cozimento tem por objetivos desnaturar as proteínas promovendo a coalescência das gotículas de óleo, tornar as membranas celulares que envolvem o óleo, mais permeáveis, diminuir a viscosidade e a tensão superficial do óleo, facilitando sua remoção, inativar as enzimas naturais, destruir microrganismos e insolubilizar os fosfatídeos, que são emulsificantes naturais, facilitando o refino do óleo.

Prensagem a frio ou a quente:

A prensagem, extração mecânica para remoção parcial do óleo, é geralmente efetuada em prensas contínuas do tipo *expeller*. A torta que deixa a prensa é submetida ao processo de extração com solvente.

Filtração:

A filtração tem por objetivo a remoção dos tecidos vegetais, presentes no óleo após o processo de prensagem.

Extração com solvente:

O processo de extração de óleos vegetais com solventes, é um processo de extração sólido-líquido que, envolve a transferência de massa de um soluto (óleo) do interior de uma matriz sólida porosa para um solvente. O soluto é miscível no solvente nas condições de operação selecionadas. O equilíbrio é alcançado quando todo soluto é transferido para o solvente. Neste caso, a matriz sólida deixa o processo com uma quantidade de solução (solvente+soluto) de mesma composição da corrente de topo. Os dois solventes mais utilizados na indústria de extração são o hexano e o etanol.

O hexano, o solvente mais utilizado na indústria de extração, é um hidrocarboneto alifático saturado que possibilita a extração da quase totalidade do óleo, deixando um resíduo desengordurado denominado farelo. O hexano tem ponto de ebulição entre 60 e 80°C, apresenta grande afinidade com óleos e gorduras vegetais, dissolvendo-os; não interage com outras substâncias presentes no grão em alta concentração (proteína, amido, carboidratos), é imiscível em água e tem baixo calor latente de ebulição. Uma parte do óleo é removida por dissolução e outra parte por difusão através da parede celular (etapa controladora do processo). Contudo, o hexano apresenta algumas desvantagens, é altamente inflamável, tem um custo elevado, tem elevado nível de toxicidade e é um derivado do petróleo [22].

Quanto ao etanol, outro solvente que pode ser utilizado pela indústria de extração, apesar de ter menor afinidade com óleos e gorduras vegetais que o hexano, é menos inflamável, é obtido a partir de uma fonte renovável abundante no território nacional, a sua separação da micela é feita por resfriamento, o que implica um menor consumo de energia, e, além disso, não é considerado tóxico [22].

O processo contínuo com fluxo contra-corrente cruzado é o mais utilizado, pois aumenta o rendimento de extração. Em termos de condições de operação, a extração com solvente apresenta como variáveis dependentes a vazão do solvente, que depende da quantidade de óleo na matéria-prima, a velocidade de extração e drenagem, que depende da difusão do óleo da matriz sólida para o líquido, e a retenção da micela na matriz sólida, que depende da porosidade interna dos sólidos, da granulometria. Existem outras condições que podem melhorar a eficiência do processo, tais como a temperatura, que reduz a viscosidade do óleo aumentando a velocidade de extração e drenagem, a

permeabilidade e a área específica, que quanto maiores, maior será também a velocidade de extração; a granulometria das partículas e, finalmente, a solubilidade do óleo no solvente, que quanto maior, maior será a concentração da micela e menor consumo de energia no dessolventizador e evaporadores.

Destilação da micela:

A destilação da micela tem por objetivo separar o óleo do solvente. A recuperação do solvente é a etapa mais crucial no processamento de óleo comestível devido aos problemas de segurança, ambientais e econômicos.

Em geral, a destilação é conduzida em um sistema de evaporação de três estágios: a 85°C, 90°C e 95°C, trabalhando sob vácuo de 250 mmHg. O aumento na temperatura de destilação se deve ao fato de que a micela vai se tornando mais pobre em solvente. Após a destilação, o óleo obtido passa por um secador para que tenha sua umidade reduzida a 0,8%, e em seguida segue para a refinaria. O solvente evaporado na destilação segue para uma bateria de condensadores. Após a condensação, o solvente sofre decantação para que se separe de possíveis impurezas (água) e em seguida é reaproveitado para novas extrações [23].

Os equipamentos normalmente utilizados são evaporadores verticais de tubos longos, instalados em série, que utilizam vapores saturados como fonte de calor para o aquecimento da micela até ao seu ponto de ebulição. Numa indústria típica, parte desse aquecimento é feito aproveitando os vapores saturados que saem do processo da dessolventização/tostagem do farelo. Esse evaporador basicamente exerce o papel de um permutador de calor, no qual o vapor de aquecimento flui na parte externa dos tubos, enquanto que a micela escoia na parte interna. A sua operação é de forma contínua e à medida que a micela vai subindo esta se aquece até ao seu ponto de ebulição, vaporizando grandes quantidades de hexano. Entretanto, o hexano é retirado do óleo até um certo valor limite da concentração, a partir do qual a temperatura de ebulição aumenta significativamente e se torna bastante dispendioso continuar retirando todo o hexano da micela [60].

Finalmente, o óleo bruto é conduzido para a refinaria, tendo como principal objetivo separar as substâncias indesejáveis que possam afetar as propriedades físico-químicas e a estabilidade do óleo.

II.7.3 Separação de fases

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

II.7.4 Desidratação do álcool

Os excessos residuais de álcool após os processos de recuperação contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande. Diferentemente, a desidratação do etanol é mais complexa em razão do ponto azeotrópico, associado à volatilidade relativa não tão acentuada entre os componentes da mistura.

II.7.5 Purificação da glicerina

A glicerina é normalmente obtida como subproduto dos processos de fabricação de óleos, sabões e biodiesel, e é utilizada em muitas aplicações industriais, tais como, cosméticos, farmacêuticos, alimentos, bebidas, tabaco, celofane, explosivos entre outros. Entretanto, o seu uso é condicionado ao grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95% [24].

A glicerina obtida a partir da reação de formação de biodiesel (transesterificação convencional) geralmente apresenta as seguintes impurezas: água, catalisador (alcalino ou ácido), álcool (não reagido), ácidos graxos e impurezas provenientes dos reagentes. Estas impurezas variam em função da natureza do óleo vegetal e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel.

A glicerina bruta emergente do processo apresenta cerca de 30% de impureza, o que evidencia a necessidade de purificá-la a fim de viabilizar o seu emprego no setor industrial. O seu valor comercial está diretamente ligado ao seu grau de pureza, sendo que a glicerina bruta tem uma cotação menor (aprox. R\$ 1,40/kg) e a glicerina de grau farmacêutico (99,5% de pureza) é a mais valorizada (aprox. R\$ 564,00/kg); o que representa um grande atrativo para a indústria de produção de biodiesel, que pode ter neste subproduto uma importante fonte de rendimento extra, bem como

um destino a dar a um dos principais subprodutos da produção de biodiesel [24]. Contudo, o mercado apresenta-se muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada. Deste modo, torna-se necessário a definição de uma rota de purificação composta por técnicas simples como destilação, evaporação, ajuste do pH etc., possibilitando que a glicerina vegetal bruta obtida, como subproduto, possa ser aplicada nas diversas atividades industriais.

Quanto à acidez ou alcalinidade da glicerina, esta pode ser controlada, seja por ajuste com base fraca ou ácido fraco, seja por tratamento com resinas de troca iônica. O ajuste de pH pelo uso de ácidos ou bases apresenta como principal desvantagem a formação de sais solúveis que dificultam a purificação posterior da glicerina. Embora o uso de resinas de troca iônica não acarrete na formação de sais, a regeneração da resina gera um efluente, o que implica mais uma etapa de tratamento. A escolha da rota adequada de ajuste do pH deve então ser definida consoante estudo sistemático, no qual serão analisadas as vantagens de cada rota, em função do teor dos agentes modificadores do pH. As demais impurezas devem ser extraídas através do uso de coluna de destilação.

Boa parte da solução cáustica e do excesso de metanol usado no processo de biodiesel acumula-se na glicerina bruta, junto com o sabão formado quando os ácidos graxos livres são neutralizados pelo excesso de álcali. A proporção glicerina bruta:sabão depende do óleo utilizado e do processo industrial. A adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) permite a transformação do sabão novamente em ácidos graxos livres e separa tudo em três fases distintas: fósforo e catalisador precipitado ao fundo, glicerina e metanol ao meio e os ácidos graxos livres no topo. Devido à clara separação entre as fases é possível a separação das mesmas.

Quanto ao metanol presente na glicerina, este pode ser recuperado por aquecimento ($76^\circ C$) em um recipiente com saída adaptada a um condensador simples. A camada de glicerina obtida é acidificada no processo e precisa ser neutralizada, esta neutralização pode ser feita com uma solução alcalina diluída ou bicarbonato de sódio. A seguir, apresenta-se de forma mais detalhada dois métodos utilizados para a purificação da glicerina obtida como subproduto no processo de produção de biodiesel.

Método convencional

O método convencional consiste na destilação da glicerina bruta sob alto vácuo de 600-1330 Pa absoluto. Durante a purificação injeta-se vapor vivo como forma de manter a temperatura abaixo de $200^\circ C$, com o objetivo de prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina, que se inicia a $204^\circ C$. Uma condensação controlada do vapor separa a glicerina do vapor de água. A glicerina condensada, com até 99% de pureza, sofre desodorização por sopro de vapor, em um vaso sob alto

vácuo. A glicerina é finalmente clareada com carvão ativado e filtrado para se obter glicerina acima de 99% de pureza. Obtém-se também com o processo uma glicerina de menor valor, que é vendida como glicerina técnica ou industrial. Na Figura II.7.5.1 pode-se observar um fluxograma da destilação proposta por Wurster & Sanger para a purificação da glicerina [24].

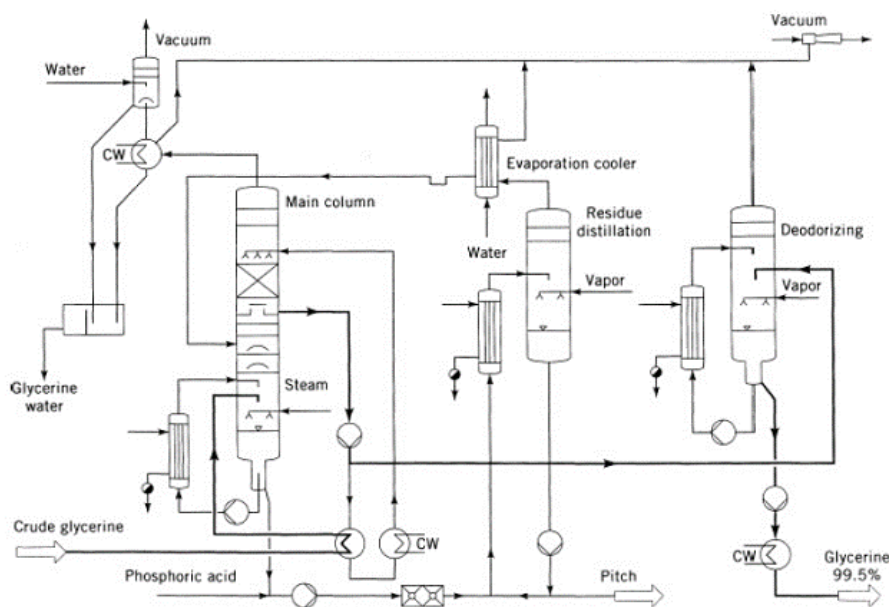


Figura II.7.5.1 Fluxograma da destilação Wurster & Sanger da glicerina [24]

Método de troca iônica

O método de purificação da glicerina através da troca iônica está sendo bastante utilizado devido à simplicidade das suas operações e ao baixo consumo de energia. Este método tornou-se possível pela disponibilidade de resinas de troca iônica especialmente adequadas para se refinar a glicerina obtida por transesterificação, que é praticamente isenta de sais. A purificação por troca iônica consiste na passagem de material pré-filtrado por sucessivos leitos de resina de cátion forte, resina de ânion fraco e de resinas mistas de cátion e ânion fortes. As unidades de troca iônica funcionam com eficiência para soluções diluídas contendo de 20 a 40% de glicerina [24]. Com a passagem do material através do leito de resinas, ocorre a eliminação de vestígios de ácidos graxos livres, da cor, do odor e outras impurezas minerais presentes. A posterior concentração da solução purificada de glicerina é feita através de evaporação, com o uso de evaporadores de múltiplo efeito, de modo a se obter no final uma glicerina com pureza superior a 99% (grau farmacêutico). Uma descoloração final é obtida pela passagem do material através de um leito de carvão ativado seguido por filtração. Na Figura II.7.5.2 pode ser observado o fluxograma desse processo de purificação da glicerina.

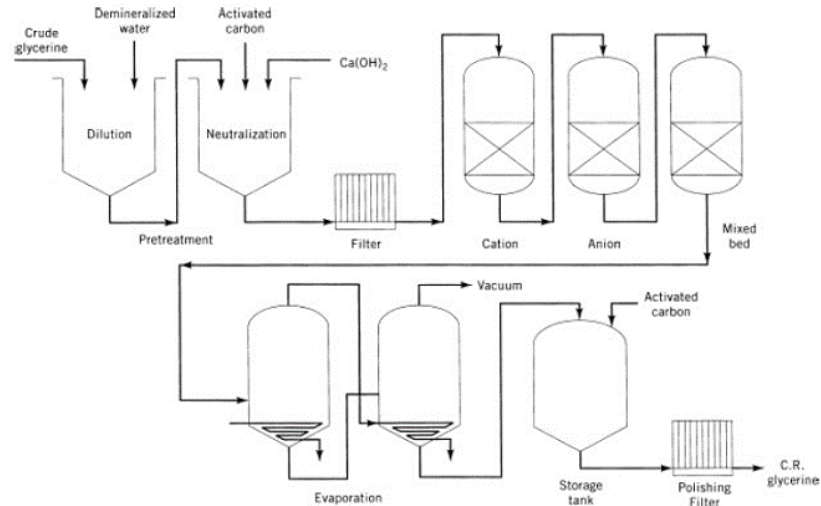


Figura II.7.5.2 – Fluxograma da purificação da glicerina pelo método da troca iônica[24].

Comparando o método convencional com o de troca iônica, verifica-se que o método convencional oferece uma maior flexibilidade, porém utiliza mais energia, considerando que a glicerina é destilada a temperaturas relativamente altas. O método de troca iônica requer um menor consumo de energia, mas não pode ser usado com água glicerinada que contenha cloreto, uma vez que provoca o envenenamento da resina de troca iônica. Assim, a escolha do método utilizado para a purificação da glicerina está diretamente relacionada com as características da glicerina obtida como subproduto do processo de produção de biodiesel [24].

II.7.6 Purificação dos Ésteres

Os ésteres etílicos ou metílicos (biodiesel) deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel. Tais características e propriedades determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel são: ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, teor de glicerina, teor total de glicerina livre, temperatura de destilação para 90% de recuperação.

II.7.7 Processo de esterificação a partir de óleos residuais

Como mencionado anteriormente, o principal obstáculo à comercialização do biodiesel reside ainda no seu elevado preço. Contudo, óleos de fritura usados e gorduras animais são matérias-primas com potencial de produção de biodiesel a baixos custos. Contudo, as reações de transesterificação a partir desses resíduos são muito mais difíceis, quando comparadas com as realizadas com óleos de alta qualidade ou de grau alimentar. Os óleos residuais geralmente contêm grandes quantidades de ácidos graxos livres e água, os quais não podem ser convertidos em biodiesel quando se utiliza um catalisador alcalino. As gorduras animais contêm tipicamente cerca de 10 a 25 % de ácidos graxos livres.

Quando ácidos graxos livres reagem com um catalisador alcalino, formam-se sabão e água, que reduzem o rendimento da reação de formação do éster (Figura II.7.7.1). Além disso, a formação de sabão aumenta a viscosidade e causa a formação de gel [14, 15, 25, 26, 27]. Se a concentração de ácidos graxos livres da matéria-prima for mais alta do que o nível de 0,5 %, o catalisador alcalino não deve ser usado na transesterificação, devido à formação de sabão [18, 25, 27, 28, 29, 30, 31]. Contudo, na literatura há alguns trabalhos que afirmam que um catalisador alcalino pode ser usado na transesterificação de ácidos graxos livres até o nível de 5 % [32]. Quando matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres são transesterificadas, os catalisadores ácidos, que são muito mais tolerantes a estes, devem ser utilizados [18, 29, 30]. Os catalisadores ácidos são demasiado lentos para converter triglicerídeos em biodiesel, mas eles são bastante rápidos para converter ácidos graxos livres em ésteres.

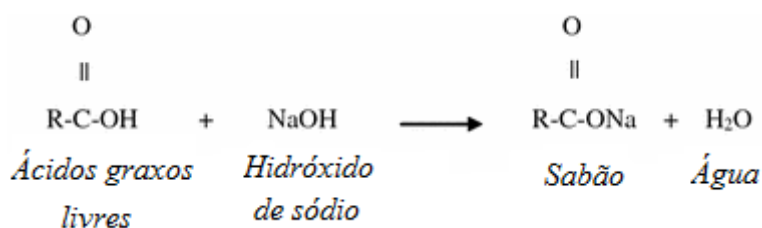


Fig. II.7.7.1 Reação de formação de Sabão

O processo catalisado por ácido é denominado de pré-tratamento. Esta reação é uma reação de esterificação, que é uma reação química reversível na qual um ácido graxo livre reage com um álcool produzindo éster e água, como ilustrado na Figura II.7.7.1. A proporção molar de álcool e a quantidade de catalisador a ser usado na reação de pré-tratamento são calculadas segundo o conteúdo de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima [25]. O obstáculo principal do pré-tratamento é a

formação de água. Quando os ácidos graxos reagem com o álcool, também se forma água em conjunto com monoésteres, o que inibe a conversão dos ácidos graxos em ésteres, uma vez que o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster) [14, 16, 19, 25, 31, 33].

Outro ponto importante na produção de biodiesel dessas matérias-primas é a velocidade de reação lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. O álcool usado para a reação tem uma velocidade de dispersão baixa com esse tipo de matéria-prima, por isso, mais álcool deve ser usado e a mistura deve ser misturada energeticamente [34, 35, 36].

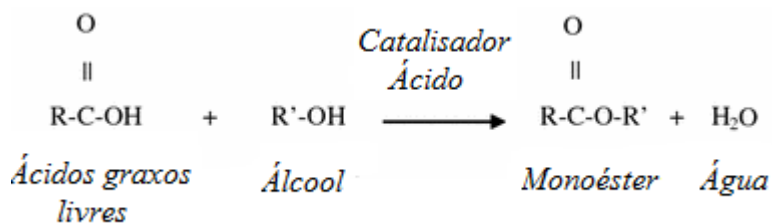


Fig. II.7.7.2 - Reação de esterificação de ácidos graxos na presença de álcool

Na Figura II.7.7.3 está apresentado um diagrama simplificado do processo de esterificação.

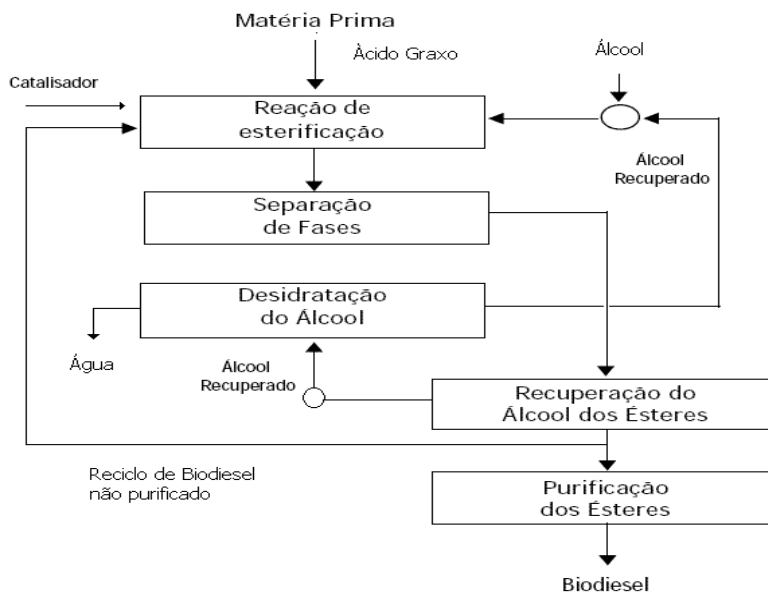


Fig.II.7.7.3 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel através de esterificação

Na área industrial, a maior parte da produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres é realizada através de catálise alcalina do óleo neutralizado. Na literatura, há alguns trabalhos que afirmam que esta rota tradicional não melhora o preço por unidade de biodiesel, pois requer uma unidade de pré-tratamento para reduzir os ácidos graxos livres na matéria-prima. Pesquisas atuais recomendam o uso de métodos alternativos ao processo de catálise alcalina, para a produção de biodiesel de matérias-primas com elevada acidez.

II.7.8 Processo de Hidroesterificação

Um processo apontado como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel é o processo de hidrólise seguido de esterificação, ao qual se dá o nome de hidroesterificação.

A hidrólise ácida permite a completa transformação dos triglicerídeos em ácidos graxos livres, que seguida de processo de esterificação, dá origem aos ésteres correspondentes (biodiesel). Uma vantagem deste processo é poder ser realizado a partir de qualquer matéria-prima, independente do seu teor de umidade e de ácidos graxos livres. Outra vantagem é o fato de o glicerol não sofrer qualquer alteração por parte das interações com o álcool ou o biodiesel, uma vez que este é removido no final do processo de hidrólise. Assim a esterificação gera biodiesel e como subproduto a água que pode ser reutilizada durante o processo de hidrólise. Um exemplo de reação de hidrólise de ésteres em meio ácido pode ser visto na Figura II.7.8.1 .

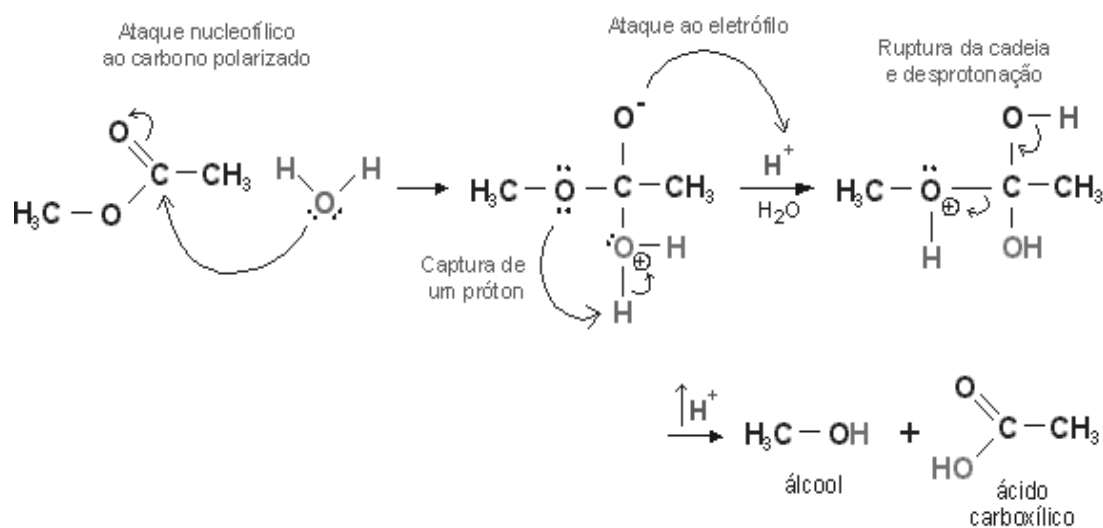


Fig. II.7.8.1 - Reação de hidrólise de ésteres em meio ácido

II.7.9 Processo de Transesterificação Supercrítica

Outro método alternativo é o processo de transesterificação supercrítico. Este processo apresenta vantagens importantes, tais como a ausência de catalisador na reação, fazendo com que depois do processo de produção, a separação do catalisador e dos produtos saponificados do combustível não seja necessária [37, 38, 39, 40]. Outra vantagem é o fato de a esterificação de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima e a transesterificação dos triglicerídeos ocorrerem simultaneamente, o que torna a duração da reação significativamente mais curta do que a reação de transesterificação tradicional [38, 41]. Contudo, há alguns estudos que usam períodos de reação mais longos, entre 15 a 45 minutos, como forma de aumentar o rendimento da reação [39, 42]. Por fim, a reação supercrítica não é sensível ao teor de ácidos graxos livres nem à água, o que permite o uso de matérias-primas de baixa qualidade neste processo [39, 40, 43].

Como todos os métodos, o método supercrítico também apresenta algumas desvantagens que devem ser consideradas. Entre elas reside o fato de ser necessária uma alta proporção molar de álcool, em relação à matéria-prima, da ordem de 40 a 42:1 [38, 39, 41]. Uma vez que este método necessita de altas pressões de reação, como 35–40 MPa, e temperaturas de reação geralmente mais altas do que 300°C, o consumo de energia necessário neste processo torna-se bastante elevado, o que causaria altos custos operacionais e aumentaria, conseqüentemente, o preço final do biodiesel. Por fim, se os parâmetros da reação excederem o nível ótimo, as reações paralelas, como reações de decomposição térmica e reações de desidrogenação, ocorrerão e levarão a uma diminuição de rendimento no processo [39, 41].

No processamento de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, um caminho alternativo é a transesterificação catalisada por ácidos. O processo catalisado por ácido não é sensível à presença de ácidos graxos livres na matéria-prima e, assim, não necessita de reação de pré-tratamento. Esta propriedade favorável dos catalisadores ácidos faz com que o processo catalisado por ácido, usando matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, seja menos complexo do que o processo catalisado com álcalis. Contudo, este processo necessita de uma maior quantidade de álcool e conseqüentemente de reatores de maiores dimensões. Além disso, a presença do catalisador ácido na reação implica o uso de materiais como aço inox, devido às suas características corrosivas. A soma desses dois fatores negativos reflete-se num aumento dos preços do equipamento utilizado. Devido a esses problemas, quase nenhuma indústria fabrica biodiesel comercial usando o processo catalisado por ácido [44].

II.7.10 Catálise básica e ácida

Em relação à catálise envolvida no processo de transesterificação, ela pode ser como já foi colocado, de três tipos, ácida, básica ou enzimática. Quanto à catálise básica, as reações acontecem na presença de um catalisador, que pode ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, não é muito significativa. No Brasil o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio. Pesando as vantagens e desvantagens, torna-se difícil decidir de forma geral qual o catalisador mais recomendado, sendo esta uma decisão específica para cada caso. Quanto à catálise ácida, as reações acontecem na presença de um catalisador, que pode ser o ácido sulfúrico, metano-sulfônico, clorídrico, nióbio entre outros. Esta rota apresenta a vantagem de não formar sabões, devido à ausência de base, e constituir uma importante alternativa para óleos e gorduras não refinados e resíduos industriais e domésticos; uma desvantagem é o aumento do custo do processo, uma vez que há a necessidade de uso de aço inoxidável em reatores e outros equipamentos, assim a matéria-prima terá de ter um custo reduzido, para torná-lo viável quando comparado com o catalisador básico.

II.7.11 Catálise Enzimática

A catálise enzimática sintetiza especificamente ésteres alquílicos, tem a vantagem de possibilitar a recuperação do glicerol sem nenhum processo complexo do ponto de vista químico e permite ainda a transesterificação de glicerídeos com alta concentração de ácidos graxos livres.

Os custos de produção da lipase bem como os tempos de reação mais longos apresentam-se como os maiores entraves a este processo. Neste caso, os alcoóis de cadeias mais longas apresentam uma maior eficiência que os alcoóis primários. Em processos catalisados por enzimas, a introdução do metanol no meio reacional deve ser feita em etapas, a fim de garantir a contínua atividade da enzima e não levar a sua completa inativação. Quanto à imobilização, esta se torna necessária, pois lhes confere uma maior estabilidade térmica e possibilita a reutilização dos biocatalisadores, minimizando os custos da produção.

II.7.12 Principais matérias-primas potenciais e utilizadas na produção de Biodiesel

Devido a uma demanda cada vez maior provocada pelas crescentes dificuldades de exploração dos combustíveis fósseis, um programa para os biocombustíveis terá cada vez mais que levar em conta a utilização de plantas de alta produtividade como matéria-prima.

O biodiesel é atualmente produzido de óleos vegetais de grau alimentício de alta qualidade. O alto preço dos óleos alimentícios causa um aumento no preço do biodiesel, o que faz com que o seu uso diminua, embora o seu processamento seja subsidiado como foi mencionado acima. Infelizmente, a viabilidade econômica da produção de biodiesel tem piorado nos últimos anos devido ao aumento nos preços dos óleos vegetais.

Em meados da década de 1990, estimava-se que o preço da matéria-prima representava cerca de 60 a 75 % do preço total da produção de biodiesel [45], mas hoje estima-se que esse valor seja cerca de 85% do preço total de produção [45, 46]. Para se tornar um combustível alternativo economicamente viável e sobreviver no mercado, o biodiesel deve competir economicamente com o combustível diesel. Contudo, o preço de matéria-prima de biodiesel é, atualmente, mais alto do que o preço final do combustível diesel.

Para fazer do biodiesel um combustível economicamente competitivo e aumentar a sua comercialização, o seu preço deve ser reduzido. O biodiesel a custo reduzido e lucrativo pode ser produzido de matérias-primas de baixo custo como óleos de fritura já usados, gorduras de animais e banhas [25, 44, 47]. A redução nos preços da matéria-prima afetar positivamente o preço sem prejuízo na qualidade do biodiesel. Assim, a grande diferença entre os preços do biodiesel e do óleo diesel pode ser diminuída para um valor aceitável.

Para ser considerada uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel deve-se levar em conta diversos fatores, tais como: grande teor de óleo por área e por período de cultivo; o preço da matéria-prima deve ser compatível com a necessidade de fornecer biodiesel a preços equivalentes ao diesel; a cultura deve apresentar um balanço energético favorável; os subprodutos da extração do óleo devem ser aproveitados, sempre que possível, na alimentação humana ou animal; a cultura oleaginosa deve ser parte da rotação de culturas regionais e o biodiesel produzido deve atender às especificações dos motores.

Outra consideração é que, a exemplo das fontes energéticas, a questão da água também adquire importância cada vez maior, lembrando vários indicadores alarmantes de problemas climáticos e escassez de água. Existe também a necessidade de frear as correntes migratórias internas, garantindo emprego às populações em suas regiões de origem.

As vantagens na utilização do biodiesel poderão ser ampliadas, pelo aproveitamento da grande biodiversidade que o país apresenta, pois as muitas espécies capazes de produzir biodiesel crescem bem nos diversos solos agrícolas do território nacional. Essa diversificação pode garantir a continuidade da produção de biodiesel especialmente por fazer a salvaguarda de quebras de safra, perdas sazonais etc.

A seguir, pretende-se resumir as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em escala industrial [48, 49].

1. Algodão (*Gossypium L.*)

O algodão, que é considerado a mais importante das fibras têxteis, naturais ou artificiais, é também a planta de aproveitamento mais completo e que oferece os mais variados produtos de utilidade. Embora não seja cultivado de modo generalizado em todo o território, o algodão está entre as maiores culturas em termos de valor de produção.

Estudos desenvolvidos pela Embrapa Meio-Norte ao longo de oito anos (2000-2008) mostraram uma produtividade média no Piauí de 4,3 toneladas de algodão em caroço por hectare, já no Maranhão, a produtividade alcançou as 4,2 toneladas. Mas foi a produtividade média no País (3,7 toneladas por hectare) que mais animou os produtores e pesquisadores. Contudo, é sabido que na década de 80 a produção era bem superior à dos dias de hoje; assim, depois de alguns anos adormecida, pensa-se que a cultura do algodão poderá encontrar no biodiesel o caminho para sua tão sonhada retomada, não porque traga mais vantagens que outras oleaginosas, mas pela possibilidade de agregar valor à produção.

A expectativa é que a dificuldade de comercialização que os produtores vêm encontrando, e que é apontada como a principal razão para um menor desenvolvimento da atividade, seja suprida com a venda do óleo, extraído do caroço. No entanto, é necessário mostrar aos agricultores que há mercado, não só para a fibra, mas também para os subprodutos que são o farelo, utilizado para a alimentação de animais, e que se torna muito mais rentável ao produtor, e o óleo (extraído do caroço), que antes era usado basicamente na alimentação e que teria agora uma nova opção como matéria-prima para a fabricação de biodiesel.

Para dar segurança aos agricultores que precisam comprar sementes, adubo e outros insumos para o cultivo, a realização de contratos com garantia de preço de compra com cooperativas e os pequenos produtores, são vistos como uma solução importante com o objetivo de incentivar a produção.

Embora o caroço de algodão seja visto como uma boa alternativa, ainda tem o seu uso voltado para o biodiesel restrito a poucas usinas. Uma das razões apontadas é o baixo teor de óleo existente

na semente, que varia de 15 % a 20 %, e é inferior ao registrado nas demais oleaginosas. Contudo, o caroço do algodão vence por fatores como facilidade de acesso e por resultar em subproduto com valor agregado [50].

Quanto à região mais indicada para o plantio do algodão é sabido que o Nordeste tem forte tradição na cotonicultura. O Rio Grande do Norte chegou a ser o maior produtor nacional, embora tenha tido problemas em função da praga do bicudo. Mas como a praga já foi debelada, poder-se-ia aproveitar o “know how” tanto desse Estado quanto da Paraíba. Uma maior utilização desse óleo na produção de biodiesel está limitada à capacidade de absorção por parte da indústria têxtil, ou seja, saber se o aumento da plantação de algodão não criaria um excesso de oferta de fibra têxtil utilizada na produção de vestuário.

Outro problema que a cotonicultura apresenta é a manutenção da fertilidade do solo. Nos solos em geral e nos arenosos em particular, após anos continuados de cultivo de algodão, a queda de produção é notória. Uma solução apresentada é a rotação do algodão com outras culturas. Esta rotação traria benefícios para o solo, tais como a manutenção das suas características físicas, pois existiria uma melhor aeração e movimentação líquida no terreno, a redução da concentração de substâncias tóxicas no solo, comum às monoculturas e ainda a manutenção do equilíbrio da fauna e flora microbiana, pois há enriquecimento de matéria orgânica no solo. Por todas essas razões, o caroço de algodão apresenta-se como uma oleaginosa de futuro, em algumas regiões do país, e deve ser levada em conta [51].

2. Babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.)

O Babaçu é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras, originária da região Amazônica e da mata Atlântica na Bahia. Atualmente, no Brasil, encontram-se vastos babaçuais espalhados ao sul da bacia amazônica, ocorrendo espontaneamente nos estados do Maranhão, Piauí, Ceará, Bahia, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais. O babaçu ocorre isoladamente nas florestas ou em áreas abertas, sendo mais comum em áreas degradadas onde é considerada uma espécie pioneira e dominante. Um solo arenoso e água disponível são de vital importância para o seu desenvolvimento, sendo esse o principal motivo para que ocorra tão intensamente em certas áreas e de modo mais disperso em áreas vizinhas [52].

O babaçu é considerado um dos mais importantes recursos na indústria extrativista brasileira, sendo bastante valorizado do ponto de vista econômico, sobretudo pelo aproveitamento de todos os seus componentes, tendo, portanto grande valor industrial e comercial, especialmente nas economias

de subsistência e em regiões de pobreza. É uma planta que possui frutos com sementes oleaginosas e comestíveis das quais se extrai um óleo, empregado em vários tipos de indústria, além de ser alvo de pesquisas avançadas para a produção de Biodiesel. Cada planta, sem receber nenhum cuidado especial, produz anualmente no mínimo 2,5 toneladas de frutos por hectare. Quando as plantas são tratadas, a produção pode chegar a 7,5 toneladas por ha/ano [52].

O principal produto extraído do babaçu, e que possui valor comercial, são as amêndoas contidas em seus frutos, contudo este pode ser aproveitado da raiz às folhas. Essas amêndoas têm como principal destino as indústrias locais de esmagamento, produtoras de óleo cru e apresenta um rendimento entre 1.500 e 2.000 litros de óleo por hectare. As amêndoas são extraídas de forma manual em um sistema caseiro tradicional e de subsistência, sendo praticamente o único sustento das famílias da região interiorana onde ocorre o babaçu. Constituindo cerca de 65% do peso da amêndoa, o óleo de coco babaçu tem várias aplicações, e é uma importante fonte de matéria-prima para a indústria de cosméticos, alimentos, sabões, sabonetes, detergentes, lubrificantes, margarinas, além de atender a inúmeras necessidades impostas pela vida cotidiana das populações rurais fixadas em suas áreas de ocorrência [52]. Entre essas necessidades, pode-se destacar o uso da casca do coco, que devidamente preparada, pode ser utilizada como combustível para fornos e caldeiras, na forma de carvão, que é uma fonte exclusiva de combustível em várias regiões do nordeste do Brasil. Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados da casca do coco do babaçu, tais como etanol, metanol, coque, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão. A torta de sementes obtidas após a extração do óleo pode ser utilizada na alimentação de animais e como fertilizante natural rico em nitrogênio e fósforo. De suas folhas se fabricam esteiras, cestos, chapéus, peneiras, e são também matéria-prima fundamental na armação e cobertura de casas e abrigos. Durante a seca, essas mesmas folhas servem de alimento para a criação.

Apesar de tantas e tão variadas utilidades, devido à sua ocorrência não controlada do ponto de vista econômico e agrícola, o babaçu continua a ser tratado como um recurso marginal, permanecendo apenas como parte integrante dos sistemas tradicionais e de subsistência. No entanto, diversos estudos têm sido realizados com vista à sua aplicação para produção de biodiesel, uma vez que o óleo extraído das suas amêndoas apresenta propriedades semelhantes ao óleo de dendê, apresentando alto teor de ácido láurico e produzindo um biodiesel de excelente qualidade.

3. Canola (*Brassica napus L.* e *Brassica rapa L.*)

A Canola, planta da família das crucíferas (como o repolho e as couves) é uma planta de cujas sementes se extrai o óleo de canola (ou azeite de colza). O óleo comestível começou a ser produzido pela primeira vez no Canadá na década de 1970. Atualmente, os principais produtores são a União Européia, o Canadá, os Estados Unidos da América, a Austrália, a China e a Índia. No Brasil cultivava-se apenas canola de primavera, que foi desenvolvida por melhoramento genético convencional de colza. As pesquisas e o cultivo de canola iniciaram, em 1974, no Rio Grande do Sul, e nos anos 80, no Paraná. Em 2000, a doença canela-preta, causada por um fungo, começou a ocasionar prejuízos em lavouras do Rio Grande do Sul [48].

A canola constitui uma das melhores alternativas para diversificação de culturas de inverno e geração de renda pela produção de grãos, no Sul do Brasil. O cultivo de canola reduz a ocorrência de doenças, contribuindo para que o trigo semeado no inverno subsequente produza mais e tenha melhor qualidade e menor custo de produção. As folhas da planta servem também de forragem para o gado (pelo que é cultivada em muitos países), por seu alto conteúdo em lipídios e conteúdo médio em proteínas. O óleo de canola possui elevada quantidade de Ômega-3, gorduras monoinsaturadas, e o menor teor de gordura saturada de todos os óleos vegetais.

Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem um teor de óleo em torno de 34 a 40%. O farelo de canola possui 34 a 38% de proteínas, sendo um excelente suplemento protéico na formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves. Como muitas fontes de óleos vegetais com significativo teor de moléculas de ácidos graxos, de baixo custo de produção e alta rentabilidade, além de permitir a produção extensiva, a canola tem sido estudada e já usada para a produção de biodiesel.

Embora estudos tenham concluído que os óleos brutos de colza não podem ser utilizados diretamente como biodiesel após transesterificação, obtêm-se ésteres metílicos com características comparáveis às do diesel convencional. Através de otimizações das condições do processo, como temperatura, concentração de catalisador, razão molar metanol/óleo, tempos de reação, podem-se obter rendimentos em éster próximos dos 100% [48].

Além de cara, a produção no Brasil é muito pequena, sendo a produção do país destinada à alimentação humana. Assim, esta oleaginosa não tem uma grande expressão na produção de biodiesel no território nacional, ao contrário do que acontece na Europa, onde é uma das principais fontes de matéria-prima.

4. Girassol (*Helianthus annuus L.*)

O girassol como oleaginosa tem-se desenvolvido nas diversas regiões brasileiras, e devido às particularidades agronômicas, ou seja, sua resistência a fatores abióticos, adaptação, ciclo reprodutivo, época de semeadura e a crescente demanda do setor industrial e comercial, a cultura do girassol tem se constituído em uma importante alternativa econômica em sucessão a outras culturas produtoras de grãos, uma vez que os atuais sistemas agrícolas, que utilizam rotação restrita de cultura, são caracterizados pelos altos custos de produção. No final dos anos 90, o girassol apareceu como uma alternativa rentável para épocas distintas da época de semeadura das principais culturas de alimentos, tais como a soja e o milho. Assim, a cultura do girassol permite um melhor aproveitamento da estrutura de produção com áreas ociosas e máquinas agrícolas, já que pode ser cultivado na entressafra, após a colheita da cultura de verão, existe, devido a isto, uma grande perspectiva de aumento não só da produção como da área de plantio, sem comprometer a cultura de alimentos [53].

A lavoura de girassol é simples, de pouco custo e é uma cultura que se potencializa cada vez mais como uma solução de plantio, uma vez que possui diversas espécies que se adaptaram por todo o território brasileiro. Outro ponto a favor do uso da oleaginosa na entressafra é o fato de a planta diminuir a incidência de pragas, doenças e ervas daninha e poder ser incorporada ao solo como adubo. O girassol tem também outra vantagem importantíssima, atestada pelos pesquisadores, que é a resistência à seca. Embora naturalmente precise de chuva, a raiz da oleaginosa alcança cerca de dois metros no subsolo, o que possibilita o cultivo até no semi-árido brasileiro, onde o índice pluviométrico anual é frequentemente baixo.

Porém, a adesão dos produtores à plantação de girassol só aumentou graças a estudos recentes que o apontam como uma das mais promissoras oleaginosas para a produção do biodiesel. Diante das novas oportunidades oferecidas pela indústria do biodiesel, produtores de grãos do país apostaram no cultivo de girassol.

Com um teor de óleo que pode oscilar entre 38 e 48%, dependendo do solo, do clima e do tipo de adubação usada, rende em média cerca de 900 quilos de óleo por hectare, contra 600 quilos, em média, obtidos com a soja [54]. A Embrapa desenvolve genótipos de girassol que além do elevado teor de óleo, têm ciclo precoce ou semi-precoce e uma imensa capacidade de se adaptar a diferentes estados brasileiros. Estudos conduzidos no Piauí e no Maranhão mostraram que as condições de clima e solo, principalmente nos cerrados, são favoráveis ao desenvolvimento da cultura [55].

Além do óleo, os subprodutos da prensagem, como o farelo e o glicerol, podem-se tornar uma importante fonte de lucros. Resultado da prensagem a frio dos grãos, o farelo é rico em proteínas e

assim pode ser vendido para fabricantes de ração para gado, aves e suínos, entre outras criações. Um inconveniente a apontar seria o fato de o mercado ainda preferir o farelo da soja. No entanto, existem exemplos de países, como é o caso da Rússia, que produzem milhões de toneladas desse farelo por ano e, mesmo tendo um número de animais inferior ao do Brasil, não têm problemas para comercializar o produto. Ainda existe, portanto um grande espaço para a produção de óleo/torta de girassol, usados na alimentação humana e animal, e para a produção de biodiesel.

A oferta da matéria-prima está longe de ser suficiente para suprir a demanda vinda não só das usinas de biodiesel como também do setor alimentício. Segundo os especialistas, somente a falta de grãos pode impedir o girassol de ser usado em maior escala nas usinas. Ao se aproveitar a adaptabilidade do cultivo de girassol nas diversas regiões brasileiras para a produção de biodiesel, ameniza-se o déficit energético do país e promove-se o avanço tecnológico, a inclusão social e o desenvolvimento sustentável, uma vez que nas diretrizes do governo federal dá-se ênfase ao pequeno produtor.

5. Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba, uma planta muito pouco conhecida até mesmo pelos brasileiros poderá nos próximos anos se tornar a mais promissora para a produção de biodiesel. Embora com um potencial de produção de óleo menor que algumas oleaginosas, a macaúba ganha pelo volume, superior a 30 toneladas de biomassa por hectare, o que resultaria em aproximadamente cinco mil litros de biodiesel por hectare. Além disso, a macaúba, uma palmeira rústica, necessita de muito pouca água.

A macaúba atende plenamente também à necessidade da contenção das correntes migratórias internas, garantindo emprego às populações em suas regiões de origem, evitando assim que a solução do problema energético gere outro, que é o inchaço das cidades das regiões produtoras.

Assim, e de acordo com os pesquisadores, a macaúba apresenta vantagens sobre outras culturas que ocupam hoje posição de destaque no Brasil na produção de biodiesel, tais como a soja e o dendê. É dentro dessa perspectiva de mercado que se insere a macaúba, cuja vocação para produzir óleo foi pesquisada na década de 80 com bons resultados, quando a palavra biodiesel, assim como a macaúba hoje, era desconhecida da grande maioria das pessoas [56].

6. Mamona (*Ricinus communis L.*)

A mamona é uma planta da família das euforbiáceas, cuja origem é dada como sendo asiática. No Brasil a mamona é conhecida desde a era colonial quando dela se extraía o óleo para lubrificar as engrenagens.

A mamoneira é um arbusto, com um sistema radicular que se estende lateral e profundamente e tem também uma parte aérea ramificada. Para cada condição climática e nível tecnológico, deve-se procurar escolher uma cultura apropriada, pois existe uma grande variação nas características das variedades plantadas no Brasil. No entanto, e de uma maneira geral, sabe-se que a condição ideal para cultivo da mamona se dá em altitudes entre 300 e 1.500 m; quando esta é cultivada em baixas altitudes, devido à temperatura mais alta, a planta tende a sofrer redução na produtividade. A temperatura média ideal para uma boa produtividade é entre 20 e 35°C. Em relação à pluviosidade, a planta pode produzir com uma pequena quantidade de chuva (<500 mm), devido a sua grande tolerância a seca, contudo a produção pode ter quebra de rendimento e perder a sua viabilidade econômica. Chuvas intensas (>1.500mm) são consideradas prejudiciais para a planta, podendo provocar problemas como crescimento excessivo. Pluviosidade muito elevada também provoca o encharcamento do solo, este fato é prejudicial à planta, uma vez que esta é extremamente sensível ao encharcamento, mesmo que temporário. Para alcançar boa produtividade a época de plantio é fundamental (5 de Novembro a 10 Dezembro).

A escolha do solo para a realização do plantio deve ser rigorosa, devem ser levadas em conta características físico-químicas tais como, a acidez e a alta salinidade que prejudicam o crescimento das plantas. Outra questão a ser levada em conta está na sensibilidade da mamona à concorrência de plantas daninhas, ela é também muito exigente na aeração do solo, pois suas raízes necessitam de uma boa quantidade de oxigênio para se desenvolverem adequadamente.

A cultura da mamoneira tem muita importância devido às várias aplicações que o seu óleo encontra no mundo moderno. As principais empresas esmagadoras existentes na Bahia, São Paulo e Minas Gerais industrializam toda a produção, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto a torta de mamona.

Quanto ao óleo de mamona, também chamado de óleo de rícino, obtém-se a partir das sementes da planta, que contém aproximadamente uns 40 a 50 % de óleo (maioria dos triglicerídeos presentes são do ácido ricinoléico) [57]. Diferentemente das suas sementes, o seu óleo não é tóxico, uma vez que a ricina não é solúvel neste. O óleo é um produto utilizado na fabricação de plásticos, de tintas, lacas, lubrificantes, cosméticos, diversos tipos de drogas farmacêuticas e na fabricação do nylon, onde o seu emprego é importantíssimo e de grande valor econômico.

Com a perspectiva de produção de biodiesel a partir do óleo de mamona criou-se um novo mercado para este produto capaz de absorver grande parte da produção. O governo brasileiro tornou-se um dos principais divulgadores e incentivadores do plantio da mamona, sobretudo nas regiões mais carentes do território brasileiro.

A mamona foi inicialmente colocada pelo governo como uma planta de excelente potencial e que deveria ser a principal matéria-prima utilizada no processo de substituição do diesel brasileiro. O principal objetivo do governo seria realizar um programa voltado para o benefício social de famílias das regiões que se encontram à margem do desenvolvimento econômico do país, garantindo-lhes assim uma fonte de renda e trabalho. A mamona é uma cultura que se adaptaria a este programa, pois o sistema de cultivo é pouco mecanizado e não usa insumos modernos, como adubos e agrotóxicos.

Em resposta ao lançamento dos diversos programas governamentais, o Brasil conseguiu alcançar uma grande recuperação da produção nacional de mamona em relação às safras dos últimos dez anos. Apesar deste aumento e dos incentivos do governo para o seu plantio, a produção brasileira de mamona até ao momento tem ficado aquém do esperado, o que tem limitado a utilização desse óleo a um pequeno percentual da produção de biodiesel.

Existem diversos fatores que podem explicar porque é que o aumento da produção de mamona foi inferior às primeiras previsões do governo. Um desses fatores é a grande instabilidade do preço da saca de mamona, que causa alguma insegurança nos produtores que optam pelo plantio de outras oleaginosas. Outra questão importante, e que acaba tornando o negócio da mamona pouco atrativo para o produtor, peça fundamental no programa de incentivo ao biodiesel, é o fato de os preços serem controlados e determinados pelas principais empresas esmagadoras, fazendo com que, muitas vezes, o produtor tenha de vender abaixo do preço de custo [57]. Para contornar este problema, o governo criou políticas de preço mínimo e contratos de longo prazo, porém na prática estas não funcionaram com eficácia, devido ao baixo preço mínimo estabelecido, que na maioria das vezes não é o suficiente para cobrir os gastos do produtor.

Dada a importância social do agronegócio da mamona, é fundamental que políticas agrícolas e industriais adequadas sejam criadas de maneira a gerar uma remuneração satisfatória, favorecendo assim o produtor e fazendo com que este aumente as suas plantações. Uma das medidas que poderia ser tomada para incentivar o agricultor seria criar unidades esmagadoras diretamente ligadas aos produtores, fazendo com que estes se beneficiassem não apenas das vendas de bagas de mamona, mas também da comercialização do óleo bruto, reduzindo assim o número de intermediários que estão no caminho, entre o produtor e a indústria.

Quanto à torta da mamona, obtida através da prensagem das sementes, esta é um importante co-produto da cadeia produtiva da mamona. Com a possibilidade de aumento na produção nacional de mamona torna-se necessário agregar maior valor à torta, seja como adubo orgânico ou como alimento animal rico em proteína, tornando-a assim uma importante fonte de renda extra. Contudo, existem ainda alguns entraves a uma maior agregação de valor à torta da mamona, uma vez que os métodos de destoxificação referidos na literatura ainda não têm aplicabilidade industrial. Isto se deve, à

inexistência de processos com um custo aceitável, com viabilidade operacional e comprovada efetividade, além de que os processos existentes, na sua maioria, prejudicam a qualidade do produto. Porém, por ser rica em fibras, a torta de mamona tem grande capacidade de restauração das terras esgotadas, melhorando a porosidade e a aeração do solo, a infiltração de água e a capacidade de troca de cátions, favorecendo o crescimento da produção. As suas folhas podem ainda ter como destino a alimentação do bicho-da-seda. A torta destoxificada possui um excelente valor nutritivo e, por consequência um bom valor no mercado financeiro.

A sustentabilidade de um programa de biodiesel baseado na mamona exigirá medidas relativas à produção agrícola capazes de agregar cada vez mais valor à produção, melhorando os métodos de cultivo e evoluindo tecnicamente, e por fim um suporte para o desenvolvimento e disseminação de novas variedades produtivas e de melhor rendimento em óleo. É mais do que claro, entre os diferentes especialistas, que em um estágio inicial, a produção de mamona deve estar focada para a comercialização de óleo bruto, atendendo primeiramente a pequena demanda interna e em seguida o mercado externo [57].

7. Microalgas

Algas são organismos robustos capazes de crescer em condições diferentes. São normalmente encontradas em lugares úmidos ou em massas de água. Os óleos encontrados nas microalgas possuem características semelhantes às dos óleos vegetais obtidos das principais oleaginosas [58]. Tendo em conta isto, as microalgas podem ser consideradas como possíveis fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel.

Sabe-se que entre os óleos vegetais, a composição em ácidos graxos varia e, por conseguinte, variam as suas propriedades físico-químicas (ex: estabilidade à oxidação, ponto de fusão), prevê-se que o mesmo ocorrerá com o óleo extraído de diferentes microalgas e de condições de cultivo distintas.

De acordo com os especialistas, a produção de microalgas numa escala industrial apresenta várias características interessantes e poderá levar à substituição das principais oleaginosas usadas na produção de biodiesel. No entanto, a escassez de dados sobre o cultivo de microalgas para a produção, faz com que a discussão sobre a utilização destes microorganismos tenha de ser feita com base em extrapolações. Apesar disso, é possível destacar algumas vantagens apresentadas por estes microorganismos. As microalgas ou algas unicelulares reproduzem-se muito mais rapidamente que as tradicionais oleaginosas; embora não se reproduzam sexualmente, dividem-se em duas células, crescendo e dividindo-se novamente.

As microalgas têm uma produtividade em relação ao rendimento em óleo muito superior às restantes oleaginosas, podendo ser cultivadas em solos e em condições inadequados para a produção de culturas convencionais [58]. Quanto à área ocupada na sua produção, esta é bastante inferior à das culturas tradicionais, permitindo assim obter a mesma produção de biodiesel numa área muito menor. A extração do óleo é feita de forma simples, sendo realizada com hexano, tal como ocorre na indústria alimentícia. Existe uma estimativa de produção de óleo de microalgas de 15.000 a 30.000 L/km² [59]. A biomassa resultante do cultivo das microalgas que não for utilizada na produção de biodiesel poderá ser aproveitada para outras aplicações, nomeadamente na indústria alimentar ou farmacêutica. O cultivo das microalgas apresenta também custos relativamente baixos para a colheita e transporte [58].

As algas unicelulares fazem, no seu crescimento, um sequestro eficiente de dióxido de carbono (CO₂), permitindo o uso de resíduos orgânicos no seu desenvolvimento. Os especialistas estimam que para cada tonelada produzida de microalgas sejam consumidas duas toneladas de CO₂, contribuindo assim para a redução das emissões de um dos principais responsáveis pelo efeito estufa.

Quanto à qualidade do biodiesel produzido, apresenta-se na Tabela II.7.12.1 dados referentes a alguns itens da especificação do biodiesel, segundo a ANP, produzido a partir das principais oleaginosas e de microalgas [54].

Tabela II.7.12.1- Características do biodiesel de oleaginosas e de microalga

Características do Biodiesel	Norma ANP	Soja	Girassol	Canola	Mamona	Microalga
Ponto de fulgor mínimo (°C)	100	149	152	159	153	115
Índice de acidez máximo (mgKOH/g)	0,80	0,30	0,50	0,33	0,80	0,37
Massa específica 20°C (kg/m ³)	Anotar	876	877	878	913	864

Fonte: [54]

Os dados apresentados mostram a potencialidade do uso de microalgas para a produção de biodiesel, uma vez que as características se encontram dentro das normas definidas pela ANP e não apresentam grandes diferenças em relação às principais oleaginosas. Em relação ao sistema de cultivo, estudos numa escala de planta-piloto são imprescindíveis para obter dados que permitam uma análise da viabilidade econômica do processo desde o cultivo até a obtenção do biodiesel.

A escolha da espécie que melhor se adapta a cada região depende de vários fatores. A primeira consideração a ser levada em conta é em que tipo de água, doce ou salgada, se desenvolve a espécie de microalga escolhida. Outro fator importante será optar por um tipo de alga que acumule uma grande quantidade de óleo. Assim, de uma forma geral, a determinação da espécie de alga a utilizar está diretamente relacionada com a localização, o clima e o acesso a nutrientes orgânicos.

Estudos recentes mostram que, para se atingir quantidades suficientes para a comercialização de biodiesel, através do cultivo de oleaginosas tradicionais, é necessário recorrer a práticas agrícolas intensivas; neste sentido, a utilização de microalgas é vista como uma alternativa extremamente interessante. Assim, as microalgas apresentam uma solução duplamente eficaz na produção de biodiesel, quer em termos de menor área cultivada quer pela capacidade de retenção de CO₂ no seu desenvolvimento.

Prevê-se que, em caso de sucesso, o recurso às microalgas permita, por tudo que foi referido, produzir biodiesel a preços bem mais competitivos que o obtido atualmente através dos óleos vegetais. No entanto, para que tal aconteça é necessário um desenvolvimento tecnológico e uma avaliação econômica mais profunda do processo de produção na sua totalidade para que as microalgas se possam tornar uma verdadeira alternativa às tradicionais oleaginosas.

8. Nabo Forrageiro (*Raphanus raphanistrum* L.)

O nabo forrageiro é uma planta da família das Crucíferas. É conhecida popularmente como uma planta de massa foliar para adubação verde, indicada para a rotação de culturas, como cobertura do solo durante o inverno e, eventualmente, para compor como silagem a alimentação animal.

O nabo forrageiro possui um crescimento inicial rápido e elevada capacidade de reciclar nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, desenvolvendo-se razoavelmente em solos fracos com problemas de acidez. A altura da planta varia de 1,00 a 1,80 metros e, devido ao seu rápido crescimento, compete com as ervas daninhas invasoras desde o início, diminuindo os gastos com herbicidas ou capinas, o que facilita a cultura seguinte. Não há ocorrência de pragas ou de doenças que mereçam controle [60].

Além dessas aplicações conhecidas, a planta tem sido usada também como uma opção para a produção de biodiesel. A semente do nabo tem um teor médio de 30% de óleo de boa qualidade, pois deixa muito pouco resíduo, constituindo assim uma excelente matéria-prima para a produção de

biodiesel, sendo que em sistemas de extração tecnologicamente mais eficientes, o teor de óleo extraído pode chegar a cerca de 40% [60].

Em algumas fazendas produtoras de sementes, em São Paulo, já estão prensando as sementes e usando o óleo nos tanques de combustível de tratores e máquinas da própria frota. Pelas razões descritas acima, é possível afirmar que o nabo forrageiro é uma matéria-prima promissora para o plano brasileiro de produção de biodiesel em certas regiões do país.

9. Palma/Dendê (*Elaeis Quineensis*, Jacq.)

Desde a época dos faraós egípcios a palma oleaginosa tem sido uma importante fonte alimentícia para a humanidade. No começo do século XX, a palma oleaginosa foi introduzida na Malásia como uma planta ornamental. O seu plantio com fins comerciais ocorreu pela primeira vez em 1917, dando origem à indústria de óleo de palma da Malásia, surgindo assim como o óleo mais produtivo no mundo inteiro [61].

No Brasil a palma, também chamada de "palmeira do dendê", foi introduzida pelos escravos no século XVI. As maiores áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo que o maior produtor de óleo de palma do Brasil é o Estado do Pará, onde se concentram mais de 80% da área plantada. Embora nessa região ocorra uma grande flutuação em termos climáticos (energia solar, temperatura do ar, umidade atmosférica), que diminuem a produtividade do dendê, esta é uma das principais culturas da região e apresenta alta produtividade.

A palma é um cultivo perene e começa a produzir frutos a partir do 3º ano após o plantio, mantendo-se economicamente produtiva por mais 20 ou 30 anos. Anualmente, cada hectare de palma apresenta uma produtividade média de 4 toneladas, podendo atingir, em condições favoráveis, 8 ton. O rendimento em óleo é de aproximadamente 3700 kg/hectare [61]. O óleo de palma é empregado em diversas aplicações além da indústria alimentícia, tais como: lubrificante de perfuração, matéria-prima para a fabricação de sabões, na forma de Óleo Epoxidado (EPOP), como plastificador, estabilizante para plástico e cloreto de polivinila (PVC). Contudo é como matéria-prima para a produção de biodiesel que o óleo de palma se apresenta com um grande potencial de utilização. Além de ter uma produção elevada por hectare e produzir um óleo de excelente qualidade, possui, ainda, um elevado potencial de ocupação de áreas desmatadas da Amazônia. Apesar de o seu óleo ser caro e muito usado em produtos alimentícios, deverá ter uma importante expressão na produção de biodiesel.

O potencial do dendê para o biodiesel é enorme e, devido à sua produtividade, 5 a 10 vezes maior que qualquer outro cultivo comercial de óleo vegetal, pode levar o Brasil a ser auto-suficiente em óleo Diesel, com a geração de milhões de empregos diretos e indiretos.

10. Pinhão-manso (*Jatropha Curcas L.*)

O pinhão-manso é uma planta que pertence à família das Euforbiáceas, que ocorre de forma espontânea em diversos estados brasileiros. No passado, o pinhão manso já foi cultivado em pequena escala em alguns países, inclusive no Brasil, mas atualmente é uma cultura de pequena expressão mundial.

Com o avanço do Programa Brasileiro de Biodiesel, o pinhão-manso foi incluído como uma alternativa para fornecimento de matéria-prima e está sendo considerado uma opção agrícola para a região nordeste, por ser uma espécie nativa, exigente em insolação e extremamente resistente ao estresse hídrico. Esta escolha baseia-se na expectativa de que esta planta possua alta produtividade de óleo e que tenha baixo custo de produção por ser perene, e possa ser utilizada na conservação do solo, pois cobre o mesmo com uma camada de matéria seca, reduzindo, dessa forma, a erosão e a perda de água por evaporação, evitando enxurradas e enriquecendo o solo com matéria orgânica decomposta, o que seria uma vantagem significativa, principalmente na região semi-árida do país. Além de perene e de fácil cultivo, apresenta boa conservação da semente colhida, podendo se tornar grande produtora de matéria-prima como fonte opcional de combustível.

Para os pesquisadores, esta é uma cultura que pode se desenvolver nas pequenas propriedades, com a mão-de-obra familiar disponível, como acontece com a cultura da mamona, na Bahia. O plantio do pinhão já é tradicionalmente utilizado como cerca viva para pastos no norte de Minas Gerais, com a vantagem de não ocupar áreas importantes para outras culturas e pastagens e favorecer o consórcio nos primeiros anos, pois o espaçamento entre plantas é grande [62].

O pinhão-manso é um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é de dois a três metros, podendo alcançar até cinco metros em condições especiais. A semente de pinhão pode ter, dependendo da variedade e dos tratos culturais, de 33 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa. As sementes de pinhão-manso apresentam rendimentos médios de óleo de cerca de 38% do peso da semente seca, sendo de fácil extração por pressão [62].

Entre as experiências feitas com vegetais para uma futura substituição do óleo diesel como combustível, o pinhão-manso destaca-se como uma planta de alta possibilidade e o biodiesel produzido foi testado analiticamente e recebeu *status* de promissor.

O pinhão-manso apresenta algumas vantagens tais como, poder ser cultivado desde o nível do mar até em altitudes superiores a 1000 m, adaptando-se tanto nos terrenos de encosta, áridos, como em solos úmidos. É uma planta de fácil propagação e facilmente adaptável, capaz de produzir bem em terras de pouca fertilidade, pode crescer e sobreviver com poucos cuidados e é também considerada ecologicamente correta, uma vez que não necessita de agrotóxicos. É uma planta perene, o ciclo de vida é longo, o que lhe permite viver por mais de dois anos, ou seja, por mais de dois ciclos sazonais, sendo que a idade produtiva pode se estender por 40 anos. O plantio do pinhão-manso pode ser realizado intercalado com outras culturas, como milho e feijão.

As características físico-químicas do óleo de pinhão-manso também apontam um baixo ponto de solidificação do óleo de pinhão-manso (aprox. -10°C), bastante inferior aos valores atribuídos aos óleos provenientes de outras matérias-primas, aspecto que pode favorecer o emprego direto do óleo de pinhão-manso, puro ou em mistura com diesel, nos motores de combustão interna, mesmo em regiões de clima temperado.

No caso da separação da casca da semente durante a fase industrial, esta pode ser aproveitada para geração de vapor nas caldeiras atendendo às necessidades energéticas na fase industrial de processamento das sementes, tendo em conta o seu alto teor de lignina. A casca dos pinhões pode também ser usada como matéria-prima na fabricação de papel.

A torta residual do albúmen da semente e as cinzas da carbonização poderão ter emprego direto como fertilizante de qualidade ímpar, dos campos cultivados de pinhão-manso, tendo em vista os índices elevados de nitrogênio, potássio e fósforo, em quantidade pouco vistas em outros concentrados naturais. Outra possibilidade seria diminuir o nível de toxidez da torta e transformá-la em ração, como tem sido feito com a torta de mamona, devido ao seu alto teor protéico. A torta obtida a partir do albúmen contém em torno de 57% de proteína bruta, acrescida de carboidratos, lipídeos, sais minerais e vitaminas. No entanto, é necessário pesquisar técnicas através das quais se consiga uma diminuição dessa toxicidade.

Como todas as oleaginosas, o pinhão-manso também apresenta algumas desvantagens, entre elas a baixa resistência ao frio, a má qualidade da madeira e o fato de a sua torta não poder ser usada diretamente na alimentação animal, devido às suas propriedades tóxicas.

Existem diversos métodos de colheita, o mais comum é a colocação de uma lona no solo e fazer vibrar a planta, sistema conhecido como “guarda chuva”, idêntico ao usado na Europa para a colheita da azeitona. Devido à sua colheita ser feita de forma manual, é considerada uma planta socialmente correta, permitindo a fixação de milhões de trabalhadores sem qualificação profissional nas áreas rurais, reduzindo assim a evasão de divisas e da população para os centros urbanos.

Quanto à produtividade do pinhão-mansão esta varia muito, em função da região de plantio, método de cultivo e tratamentos culturais, idade da cultura, bem como da quantidade de chuva e da fertilidade do solo. Apesar de pouco exigente em condições climáticas e solo fértil, adaptando-se facilmente a variadas condições, o pinhão-mansão deve preferencialmente ser cultivado em solos profundos, bem estruturados e pouco compactados para que o sistema radicular possa se desenvolver e explorar maior volume de solo, satisfazendo a necessidade da planta em nutrientes.

O pinhão-mansão inicia a produção já no primeiro ano podendo alcançar até 500 quilos por hectare, dependendo de condições locais, de clima e de solo. No segundo ano, a produtividade aumenta para cerca de 1.500 quilos por hectare, passando para aproximadamente 3.000 quilos no terceiro, subindo para cerca de 5.000 a partir do quarto ano. Em pouco tempo há o retorno financeiro, pois a rentabilidade é de cerca de R\$ 4.400 por hectare com a venda do óleo, segundo fonte do ministério da Agricultura [62].

Além das vantagens apresentadas, que certamente colocam o pinhão-mansão entre as oleaginosas mais promissoras, as variações de acidez nas sementes são pouco expressivas, mesmo em longos períodos de armazenamento.

A preservação das sementes do pinhão-mansão durante longos períodos de tempo é um dos aspectos mais favoráveis, uma vez que resultará em menores custos de produção agrícola. A auto-oxidação do óleo de pinhão-mansão durante a estocagem pode, contudo, ser acelerada por ação de calor, oxigênio ou traços de metais pesados, e de seus cátions, comumente presentes nos materiais empregados na fabricação dos tanques de armazenagem, o que pode conduzir ao desenvolvimento de reações laterais. Por tais razões, devem ser realizados estudos para avaliar e minimizar os efeitos da auto-oxidação dos óleos instaurados.

Pelas razões anteriormente expostas, o cultivo do pinhão-mansão torna-se uma alternativa rentável para os produtores rurais, abrindo amplas perspectivas para o crescimento das áreas de plantio com esta cultura no semi-árido nordestino, e para o meio ambiente, pois, além da produção de combustível não-poluente, o pinhão-mansão absorve gás carbônico e contabiliza crédito de carbono para a região. O cultivo recupera também áreas de solo degradadas, beneficiando a agricultura de uma forma geral.

Deste modo o pinhão-mansão apresenta-se entre as culturas mais promissoras para suprir as necessidades de matérias-primas do programa do governo brasileiro para a produção de biodiesel. No entanto, é necessário conhecer mais profundamente os aspectos técnicos da produção de biodiesel a partir do pinhão-mansão, para que esta se possa tornar uma das principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel.

11. Sebo bovino

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, contendo moléculas triglicéridas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Portanto, as gorduras animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel.

O sebo bovino é um resíduo gorduroso constituído por triglicéridos que tem na sua composição principalmente os ácidos palmítico (~30%), esteárico (~20-25%) e oléico (~45%) [63]. Considerando a sua alta produção e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma boa opção de matéria-prima para a produção de biodiesel. Na preparação da matéria-prima para sua transformação em biodiesel visa-se obter condições favoráveis para a reação de transesterificação, para assim alcançar a maior taxa de conversão possível [63].

O sebo para ser utilizado na produção de biodiesel deve estar líquido, para tal, o sistema de transporte da graxaria até a indústria de biodiesel deve possuir aquecimento adequado, pois a 45°C o sebo já se apresenta na fase sólida. O ponto de congelamento do sebo puro é de aproximadamente 12°C. Por isso, para tornar o processo mais acessível, faz-se a mistura com óleo de soja. Um processo misto com 30% de óleo de soja, por exemplo, tem a redução do ponto de congelamento para 6°C [63].

Primeiramente, a matéria-prima deve ter o mínimo de umidade e acidez possíveis, isso pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização. A neutralização pode ser realizada com solução e a desumidificação através do processo de secagem. Esses processos variam com as características de cada produto. A acidez pode ser reduzida por meio de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio. Esse processo, realizado dentro de misturadores, é denominado saponificação parcial, onde ocorre a saponificação dos ácidos graxos livres presentes no sebo formando uma borra, que posteriormente é separada. O produto final passa por uma lavagem com salmoura (água + sal).

O biodiesel de sebo já foi analisado por laboratórios credenciados e atendeu às normas da ANP. Ele só não é indicado para exportação porque, a menos de 5°C, precipita a gordura [64].

12. Soja (*Glycine max L.*)

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás dos Estados Unidos. A produtividade média da soja brasileira é de 2700 kg por hectare, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja [48].

O principal produto da soja é o seu farelo (rico em proteínas) e não o óleo. Devido a isto, todo o desenvolvimento genético da soja tem sido realizado com o objetivo de aumentar o seu teor de proteína (38%), resultando numa redução do teor de óleo (18%). Tendo em conta as suas características comerciais, o cultivo da soja, tendo como único objetivo a produção de óleo é pouco viável, uma vez que esta apresenta baixos níveis de produção de óleo por hectare (600 kg/ha) [65]. Uma alternativa para combater esta baixa produtividade por hectare seria desenvolver outras variedades com um maior teor de óleo. Outro elemento que hoje compromete o cultivo da soja é o seu alto custo de produção. A soja é um cultivo que depende de grandes quantidades de insumos derivados de petróleo, como é o caso dos adubos químicos e dos agrotóxicos, mantendo assim a dependência do uso dos combustíveis fósseis durante o processo produtivo. Assim, a tendência é que, com o aumento do preço do petróleo o custo de produção da soja aumente ainda também.

Apesar da disponibilidade de diversas matérias-primas para o processamento, a principal oleaginosa usada, hoje, para produção de biodiesel é a soja. Este fato é de fácil entendimento, apesar de o teor de óleo no grão da soja ser inferior às outras oleaginosas (aprox.18%), o agronegócio da soja tem toda a sua cadeia produtiva organizada e dominada pelo produtor rural, e tem ainda o seu processo produtivo todo mecanizado desde o preparo do solo, ao plantio, a adubação, a prevenção de pragas, a colheita, o transporte e o armazenamento, sendo por isso considerada a cultura mais bem estruturada para atender à grande demanda gerada em tão pouco tempo. Outros fatores que favorecem o uso da soja como principal matéria-prima para a produção de biodiesel são, entre outros, ter um mercado estabelecido e diversificado, ser uma cultura muito adequada às condições de clima e solo de praticamente todo do território nacional, e contar com uma produção expressiva a preços competitivos quando comparada às outras opções. Outro ponto bastante positivo, é que a técnica de produção de biodiesel a partir da soja já possui um ciclo de extração fechado, ou seja, o hexano utilizado para extrair o óleo de soja nunca é perdido no processo, uma vez que depois de extraído o óleo, o hexano é separado e utilizado novamente no processo de extração.

No que se refere à geração de empregos, premissa básica do programa do governo, observa-se que a opção pelo biodiesel de soja não é a mais apropriada, sobretudo quando comparada com a produção de biodiesel de outras oleaginosas, como é o caso da mamona.

Em termos ambientais, a utilização da soja no Brasil como matéria-prima não implicará em grandes modificações, desde que adotadas as premissas básicas de não aumento da área plantada e da manutenção do óleo de soja como subproduto do agronegócio da soja; desta forma, o balanço de carbono permanecerá inalterado, e não haverá nada mais do que benefícios resultantes da redução de emissões de gases do efeito estufa, inerentes à queima de um combustível vegetal, dependendo neste caso unicamente das proporções de mistura do biodiesel ao diesel.

Dito isto, nos próximos anos, dificilmente a soja será superada como a principal fornecedora de matéria-prima para a produção de biodiesel [65].

Na Tabela II.7.12.2, faz-se um resumo dos custos de produção e a produtividade em grãos e do óleo bruto por área de cultivo, bem como o percentual de óleo no grão das principais oleaginosas.

Tabela II.7.12.2 - Características da produção das principais oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel

Oleaginosa	Custo produção (R\$/ha)	Produtividade de Grãos (kg/ha)	Teor de óleo no Grão (%)	Produtividade óleo bruto (kg/ha)
Dendê	2.100,00	20.000,00	22	4.400
Girassol	1.100,00	2.000,00	38-48	900
Mamona	650,00	500,00	45-50	240
Soja	1.300,00	3.000,00	18	600

Fonte: Citado por Gil Câmara em Agronegócios de Plantas Oleaginosas, 2006 [66]

II.7.13 Especificações do Biodiesel no Brasil e no Mundo

Com o objetivo de padronizar a qualidade do combustível de biodiesel no mundo inteiro algumas especificações são postas em execução (nos EUA, ASTM D 6751; na Europa, EN 14214). Por meio desses padrões fornecidos, mostrados nas Tabelas II.7.13.1 e II.7.13.2, tanto a segurança de usuários como a oportunidade de produzir biodiesel de várias matérias-primas, está assegurada a título de prevenção através dessas especificações. Os produtores de motores a diesel aprovam o uso de biodiesel com a condição de que este obedeça a esses padrões. No fim da reação de transesterificação, a separação da fase de glicerol pode ser obtida, mas todas as características definidas nos padrões devem ser medidas para determinar se o produto de éster produzido é da qualidade de combustível ou não. Garantindo que esses valores padrão sejam encontrados, o biodiesel pode ser produzido tanto de óleos vegetais de alta qualidade como de matérias-primas de menor qualidade.

Tabela II.7.13.1 Especificação para regulação do biodiesel, pela norma Americana ASTM D-6751

Propriedades	Limites	Unidades
Viscosidade Cinemática a 40°C	1,9–6,0	mm ² /s
Número de Cetano	47 min	–
Ponto de Fulgor	130,0 min	°C
Água e Sedimentos	0,050 máx	Volume (%)
Cinzas Sulfatadas	0,020 máx	Massa (%)
Enxofre	0,05 máx	Massa (%)
Corrosividade à lamina de Cobre	No. 3 máx	–
Resíduo de Carbono (100% amostra)	0,050 máx	Massa (%)
Índice de Acidez	0,80 máx	Mg KOH/g
Glicerol Livre	0,020 máx	Massa (%)
Glicerol Total	0,240 máx	Massa (%)
Fósforo	0,001 máx	Massa (%)
Temperatura de destilação (90% recuperação)	360 máx	°C

Fonte: <www.biofuelsystems.com/specification.htm>, Acesso em Março 09

Tabela II.7.13.2 Especificação para regulação do biodiesel, pela norma Europeia EN 14214

Propriedades	Limites	Unidades
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,5–5,0	mm ² /s
Densidade (a 15°C)	860–900	Kg/m ³
Número de Cetano	51 min	–
Ponto de Fulgor	120,0 min	°C
Água	500 máx	mg/kg
Cinzas Sulfatadas	0,02 máx	Massa (%)
Enxofre	10,0 máx	mg/kg
Corrosividade à lamina de Cobre (3 h, a 50°C)	No. 1	–
Resíduo de Carbono (10% amostra)	0,3 máx	Massa (%)
Índice de Acidez	0,5 máx	mg KOH/g
Glicerol livre	0,02 máx	Massa (%)
Glicerol total	0,25 máx	Massa (%)
Fósforo	10 máx	mg/kg
Número de Iodo	120 máx	–
Estabilidade à oxidação (a 110°C)	6 min	H
Monoglicerídeos	0,8 máx	Massa (%)
Diglicerídeos	0,2 máx	Massa (%)
Triglicerídeos	0,2 máx	Massa (%)

Fonte: <www.biofuelsystems.com/specification.htm>, Acesso em Março 09

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Esta lei integra o Marco Regulatório, que é um conjunto de leis que norteiam as ações dos programas estaduais do biodiesel. Com a publicação desta lei, tornou-se obrigatória a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao diesel fóssil até 2013, além do monitoramento da inserção do novo combustível no mercado. A partir da publicação desta lei, a ANP assumiu o papel de reguladora e fiscalizadora das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel [64].

Pela Lei nº 11.097/2005, desde janeiro de 2008 é obrigatório, no Brasil, a mistura de biodiesel ao diesel de petróleo. Convencionou-se uma nomenclatura específica para informar a concentração do biodiesel, denominada de "BX", onde X refere-se ao percentual de biodiesel misturado ao diesel do petróleo. Assim, B2, B3, B5 e B100 referem-se, respectivamente às misturas de biodiesel/diesel contendo 2, 3, 5 e 100% de biodiesel. Atualmente a comercialização de biodiesel deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008, publicada em março de 2008, que aumentou de 2% (B2) para 3% (B3) o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel, que está em vigor desde 1º de julho de 2008. Em janeiro de 2013, essa obrigatoriedade passará para 5% (B5) [64].

No Brasil a ANP editou normas e especificações a partir das normas de qualidade aceitas internacionalmente para o diesel, para verificar e validar a qualidade do biodiesel e de suas matérias-primas em território nacional.

As especificações técnicas da União Europeia para o biodiesel vêm dificultando a entrada do produto brasileiro nos países do bloco. Tecnicamente, são barreiras da União Europeia os parâmetros de viscosidade, densidade, índice de iodo e ponto de entupimento a frio. Desta forma, alguns grandes produtores têm investido em pesquisas e adequações para enquadrar o biodiesel dentro das especificações europeias e entrar neste grande mercado. Uniformizar essas especificações transformará os biocombustíveis em *commodities*, permitindo sua negociação e a fiscalização da qualidade do produto. Mas, para que o biodiesel seja usado como substituto do diesel mineral é necessário garantir que a qualidade e as propriedades deste combustível sejam consistentes com padrões de qualidade exigidos pelas normas. Com a variedade de oleaginosas disponíveis com potencial para produção de biodiesel, são produzidos óleos com diferentes características químicas. Assim, é importante o estabelecimento de parâmetros de análise e normas que definam especificações técnicas, com o objetivo de garantir a qualidade do produto final.

O estabelecimento de especificações para a comercialização de combustível é de vital importância para sua adequada introdução no mercado. No exterior, como visto anteriormente, a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecido pelas Normas EN 14.214(Europa) e ASTM

D-6751/02 (Estados Unidos). Estas normas internacionais definem valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para as análises.

A resolução ANP N° 7, DE 19.3.2008, em vigor atualmente, estabelece as especificações que regulamentam a comercialização do biodiesel no território brasileiro. Na Tabela II.7.13.3, têm-se os valores estabelecidos pela ANP. Na prática, a ANP adotou uma especificação similar à Americana e à Europeia, mas teve cuidado ao fixar parâmetros para a viscosidade e o índice de iodo, para não restringir o uso de matérias-primas na produção de biodiesel, pois alguns óleos vegetais, dependendo da fonte oleaginosa, possuem alta viscosidade e alto teor de poliinsaturado, o que faz ter uma alta percentagem de iodo.

Tabela II.7.13.3 Especificação da ANP para o biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional [64].

Propriedades	Limites	Unidades
Aspecto	LII (1)	-
Massa específica a 20° C	850-900	kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,0-6,0	mm ² /s
Teor de Água, máx. (2)	500	mg/kg
Contaminação Total, máx.	24	mg/kg
Ponto de fulgor, mín. (3)	100	°C
Teor de éster, mín	96,5	% massa
Resíduo de carbono (4)	0,05	% massa
Cinzas sulfatadas, máx.	0,02	% massa
Enxofre total, máx.	50	mg/kg
Sódio + Potássio, máx.	5	mg/kg
Cálcio + Magnésio, máx.	5	mg/kg
Fósforo, máx.	10	mg/kg
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	-
Número de Cetano (5)	Anotar	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	19 (6)	°C
Índice de acidez, máx.	0,5	mg KOH/g
Glicerol livre, máx.	0,02	% massa
Glicerol total, máx.	0,25	% massa
Mono, di, triacilglicerol (5)	Anotar	% massa
Metanol ou Etanol, máx.	0,2	% massa
Índice de Iodo (5)	Anotar	g/100g
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	6	H

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio. (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador. (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra. (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas. (6) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

II.7.14 Propriedades do Biodiesel

Viscosidade Cinemática

A viscosidade de um combustível é uma das suas características mais importantes, ela tem um papel muito importante na formação da mistura (combustível/ar) e, conseqüentemente, no processo de combustão. Uma alta viscosidade interfere com o processo de injeção e leva a uma atomização insuficiente do combustível. A mistura ineficiente do combustível com o ar contribui para uma combustão incompleta no motor. Uma alta viscosidade pode provocar uma injeção retardada aumentando a pressão e temperatura máxima na câmara de combustão [67, 68].

A viscosidade de qualquer combustível está diretamente relacionada com a sua estrutura química. A viscosidade aumenta com o crescimento da cadeia do éster graxo e com o aumento do grau de saturação. A viscosidade do biodiesel obtido a partir de gorduras é superior quando comparada com o obtido através de óleos vegetais desde que o seu nível de saturação seja maior. No entanto, estas diferenças de viscosidade do biodiesel de diferentes origens estão dentro das especificações, fazendo com que isso não represente um problema nesta propriedade do combustível.

Densidade

A densidade do combustível tem efeito sobre a injeção do mesmo no cilindro, ou seja, mais combustível é injetado à medida que a densidade do combustível aumenta. O biodiesel, independentemente da matéria-prima utilizada na sua produção, é mais denso e menos compressível que o diesel de origem fóssil [46, 69, 70].

Tal como a viscosidade, a densidade e a compressibilidade têm bastante influência no sistema de injeção do combustível. A quantidade de combustível injetado, o “timing” e o padrão de injeção são diretamente afetados por estes parâmetros. Com o aumento da densidade, o diâmetro das gotas de combustível aumenta. Quando um combustível com menor densidade e viscosidade é injetado, uma maior atomização e uma melhor mistura pode ser alcançada.

A densidade de um combustível também afeta as emissões. A densidade pode ser relacionada com a quantidade de material particulado e a emissão de NO_x . Combustíveis com uma maior densidade geralmente produzem um aumento do material particulado e de NO_x emitidos. O comprimento da cadeia e o nível de saturação do combustível fazem aumentar a densidade [46, 70, 71]. Assim, o biodiesel produzido de matérias-primas como gorduras ou banha tem um maior grau de saturação do que biodiesel produzido de óleos vegetais [46, 72, 73]. Mas, este aumento de densidade não representa um problema quanto ao valor padrão especificado.

Número de Cetano

O número de cetano é o indicador principal da qualidade de ignição do combustível diesel, avaliando assim a sua eficiência. O número de cetano está relacionado ao tempo de atraso de ignição, que é o tempo entre o início da injeção e o início da combustão. À medida que o número de cetano aumenta, o atraso da ignição diminui e a fase de combustão principal aumenta.

O número de cetano também pode influir no começo do motor a frio e na subsequente liberação de fumaça branca e emissões barulhentas. Tal como um baixo número de cetano, um número de cetano demasiado alto também é inconveniente. Se o número de cetano de um combustível diesel for demasiado alto, este combustível vai se inflamar em uma distância curta ao injetor, o que causará o aquecimento excessivo do injetor. Como resultado do aquecimento intenso, as partículas de combustível dentro do injetor podem tapar o bocal do injetor. Por causa disto, o número de cetano de um combustível diesel não deve ser mais alto do que 65.

O número de cetano aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e com insaturação da cadeia. O Biodiesel tem um número de cetano maior quando comparado com o diesel e, conseqüentemente, o seu tempo de atraso de ignição é mais curto. O biodiesel de matérias-primas com cadeia de carbono longa e mais ácidos graxos saturados, como gorduras ou banhas, tem um número de cetano mais alto do que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais. Contudo, esta diferença pode não afetar significativamente o processo de combustão.

Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual uma fonte de ignição é capaz de causar a combustão [72]. Esta é uma temperatura importante do ponto de vista da segurança durante o armazenamento e o transporte. Esta temperatura está correlacionada com a sua volatilidade, que é uma característica importante do combustível quer no início do motor quer no seu aquecimento. A combinação de alta viscosidade e volatilidade baixa de um combustível causa o mau início do motor a frio, falha na detonação e atraso na ignição [74]. Um combustível com um alto ponto de centelha pode causar depósitos de carbono na câmara de combustão. O ponto de fulgor do biodiesel, independentemente da matéria-prima com que foi produzido, é bastante superior ao do diesel convencional, refletindo a natureza involátil do combustível. O ponto de fulgor é diretamente influenciado pelo teor do álcool contaminante no biodiesel.

Propriedades de fluxo a frio

A qualidade de fluxo a frio de um combustível é determinada pelo ponto de névoa e pelo ponto de fluidez, também conhecido como ponto de entupimento de filtro a frio. O ponto de névoa é a temperatura a partir da qual uma nuvem de cristais de cera aparece em um líquido quando este é esfriado [72]. Esses cristais formados podem causar problemas de operação, uma vez que podem tapar as linhas de combustível e filtros. O ponto de fluidez é a temperatura mais baixa na qual o combustível ainda fluirá e pode ser bombeado [75].

O biodiesel, independentemente da sua origem, apresenta ponto de névoa e de fluidez mais elevado que o diesel convencional; estas propriedades de fluxo a frio são um dos obstáculos mais críticos contra o uso do biodiesel. Os ésteres graxos em temperaturas muito baixas podem causar o entupimento de filtros e injetores no motor. O ponto de congelamento do biodiesel aumenta com o aumento do número de carbonos da cadeia e diminui quanto maior for o número de ligações duplas [46, 70, 76, 77]. Tendo em conta isto, é de se esperar que o biodiesel produzido de matérias-primas com grandes quantidades de ácidos graxos saturados apresente pontos de névoa e de fluidez mais elevados.

Os problemas de fluxo a frio do biodiesel podem ser superados usando na sua produção alcoóis de cadeia como isopropanol, 2-butanol na transesterificação. Vários estudos para melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel mostram que o uso desses alcoóis pode levar a uma redução de 7 a 10 °C no ponto de névoa, quando comparado com o biodiesel produzido utilizando o metanol. Alcoóis de cadeia bifurcados podem melhorar a qualidade de fluxo a frio, mas as suas reações resultam em quantidades significativas de impurezas como monoglicérides, diglicérides e triglicérides, devido à baixa reatividade desses alcoóis [71, 75]. Além disso, esses alcoóis têm muito mais tendência de absorver água durante o processo de lavagem do que o metanol. Os alcoóis de cadeia bifurcados não são economicamente uma boa solução, pois têm um preço mais elevado. Ao mesmo tempo, as suas reações necessitam de uma proporção muito maior de álcool tal como 70:1. Como acima mencionado, o biodiesel, seja qual for a sua origem, tem características de fluxo a frio piores que o diesel convencional, limitando assim o seu uso. Isto é um grande problema que deve ser resolvido, especialmente quando se opera em climas frios.

Estabilidade à oxidação

Outro parâmetro importante para a caracterização do biodiesel é a sua estabilidade à oxidação. Esta propriedade mostra a resistência do combustível à oxidação durante o armazenamento extenso. Quando a oxidação ocorre em temperaturas baixas, os produtos iniciais são os peróxidos de hidrogênio. À medida que a oxidação ocorre, o peróxido pode sofrer quebra e formar aldeídos, cetonas e ácidos de cadeia curtos que produzem odores desagradáveis. A oxidação pode eventualmente deteriorar as propriedades de combustível por causa da formação de goma. Esta goma formada não se queima completamente, resultando em depósitos de carbono na câmara de combustão e engrossamento do óleo de lubrificação [15]. Além disso, à medida que se oxida, o biodiesel fica mais viscoso e aumenta o seu número de cetano [78, 79]. Por isso, o biodiesel oxidado começa a queimar-se antes do não oxidado, aumentando as emissões de NO_x [80]. A estrutura química do combustível de biodiesel é um fator importante na reação de oxidação [81, 82]. A oxidação é causada pela presença de ligações duplas nas cadeias, isto é, matérias-primas ricas em ácidos graxos poliinsaturados são muito mais suscetíveis à oxidação do que matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados [46].

Além das propriedades descritas acima, existem outras características que é necessário determinar para se ter uma boa especificação técnica do biodiesel. Entre elas estão a *massa específica*, medida a 20°C, que depende da composição relativa dos ésteres graxos e também da presença de impurezas, e o *teor de água e sedimentos*, uma vez que a água livre provoca corrosão e o desenvolvimento de microorganismos e os sedimentos podem provocar uma redução no fluxo de óleo para o tanque na câmara de combustão. Outra característica que também é analisada é a *contaminação total*, que dá uma idéia do teor de sólidos contaminantes existentes no biodiesel e, de uma forma geral, é elevada quando as concentrações de sabão também o são; esta característica é importante, pois altas concentrações de sabão podem causar entupimentos no filtro e injetores.

O *Teor de Éster*, expresso em fração mássica (%), também é frequentemente medido e é indicativo da pureza do biodiesel. O *resíduo de carbono*, outra característica importante para a especificação do biodiesel corresponde ao resíduo total obtido quando uma amostra do combustível é submetida à evaporação e à pirólise. Outra característica importante a ser determinada para a especificação do biodiesel é o *teor de cinzas sulfatadas*, que é indicativo da concentração de aditivos contendo metais, uma vez que a presença destes pode ocasionar saturação dos filtros e desgaste em diversas partes do motor. Uma característica que também é determinada é o *enxofre total*, muito embora o biodiesel, ao contrário do diesel convencional, seja geralmente livre de enxofre.

Para a caracterização do biodiesel também são determinadas as quantidades de *sódio*, *potássio*, *cálcio* e *magnésio*, pois a presença destes indica a existência de catalisador ou sabão no biodiesel. O residual de *Fósforo* presente nos óleos vegetais após o refino e que pode contaminar os catalisadores usados na redução de emissão de exaustão é outra característica importante que também é determinada na especificação do biodiesel.

A corrosividade total do combustível também é determinada através da análise da *corrosividade ao cobre*. Quanto ao *índice de acidez*, este também é medido, pois indica o teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel. Contaminantes do biodiesel tais como *glicerina livre*, *glicerina total*, *mono*, *di* e *triacilglicerídeos* são determinados, uma vez que a sua presença prejudica a combustão e causa entupimentos no motor. A presença de *álcool*, metanol ou etanol, no biodiesel também é medida, pois esta modifica propriedades como a viscosidade, a massa específica e o ponto de fulgor.

Finalmente, o *Índice de Iodo* é avaliado, pois é uma medida relativa do grau de insaturação dos ésteres graxos; esta é uma medida importante, uma vez que as ligações insaturadas estão envolvidas nos processos oxidativos que levam à degradação do biodiesel na armazenagem.

Existe uma relação direta entre o tipo de ácidos graxos presentes na matéria-prima que dá origem ao biodiesel e as suas propriedades finais. Sabe-se que quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúico, araquidônico ou eicosanóico) tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas, devido ao processo de pré-aquecimento. Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade de combustão". Por outro lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade a climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes, devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Desta forma, tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os de poli-insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes. De uma forma geral, pode-se dizer que um biodiesel com predominância de ácidos graxos combinados mono-insaturados (oléico) são os que apresentam as melhores performances.

III. Produção de Biodiesel em Escala Industrial na UE, nos EUA e no Brasil

Na Europa, o uso comercial de biodiesel começou depois do ano de 1980 [45]. A produção de Biodiesel na União Europeia (UE) aumentou significativamente nos últimos anos, passando de 2.134 milhões de litros em 2004 a 6.434 milhões de litros em 2007. Este aumento deve-se ao efeito que a diretiva da Comissão Europeia, lançada em 2003, e que promovia o uso dos biocombustíveis, teve no sistema de transportes. Esta diretiva criou dois objetivos indicativos para os estados membros da UE: 2 % de biocombustíveis, na matriz energética dos países, até Dezembro de 2005 e 5,75 % até Dezembro de 2010 [83]. Na UE, do total de biocombustíveis produzidos, 82 % são biodiesel [84]. No ano de 2006, a UE produziu aproximadamente 77 % do biodiesel produzido em todo o mundo. Apesar de uma diminuição no crescimento com respeito aos anos anteriores, a União Europeia permanece o principal produtor de biodiesel no mundo, sendo que em 2007, a produção de biodiesel na UE atingiu 6.435 milhões de litros (MI) (aproximadamente 60-65 % da produção mundial) [84]. Com uma produção de 1.700 MI em 2007, segundo o Conselho de Biodiesel Nacional dos Estados Unidos, os Estados Unidos vêm em segundo, à frente do Brasil (aproximadamente 1.000 MI em 2007, segundo o biodiesel.gov.br). Estima-se que a produção de biodiesel em países asiáticos (Indonésia, Malásia, China, Índia etc.) em 2007 seja aproximadamente 1.000 MI. Além de tudo, a produção de biodiesel no mundo inteiro é somente um pouco maior que 10.000 MI [84]. Os montantes de produção de biodiesel, referentes ao ano de 2007 nos principais produtores mundiais, podem ser vistos na Tabela III.1.

Tabela III.1- Quantidade de biodiesel produzido pelos principais produtores mundiais, os dados estão em milhões de litros e referem-se ao ano de 2007 [19].

País	Produção (Milhões de litros/ano)	% do total de produção
Alemanha	3.255	31%
Estados Unidos da América	1.703	16%
França	982	9%
Indonésia	760	7%
Brasil	730	7%
Itália	409	4%
China	338	3%
Áustria	301	3%
Portugal	197	2%
Espanha	189	2%
Bélgica	187	2%
Argentina	180	2%
Reino Unido	169	2%
Malásia	150	1%
Grécia	113	1%
Outros países	898	9%
TOTAL	10.561	100%
Países da UE	6.435	61%

Os dados mostram que a UE é o líder mundial tanto em produção de biodiesel como em capacidade de produção, com a Alemanha a atingir expressivos 3.255 milhões de litros, firmando-se assim como o principal produtor de biodiesel a nível mundial. A produção de biodiesel na UE tem crescido significativamente nos últimos dez anos, atingindo expressivos 6.434 milhões de litros por ano em 2007, o que representa um crescimento médio de 36% em cada ano no período de 1992 a 2007. No gráfico representado na Figura III.1, pode ser vista a evolução da produção de biodiesel na UE no período entre 1992 e 2007 [84].

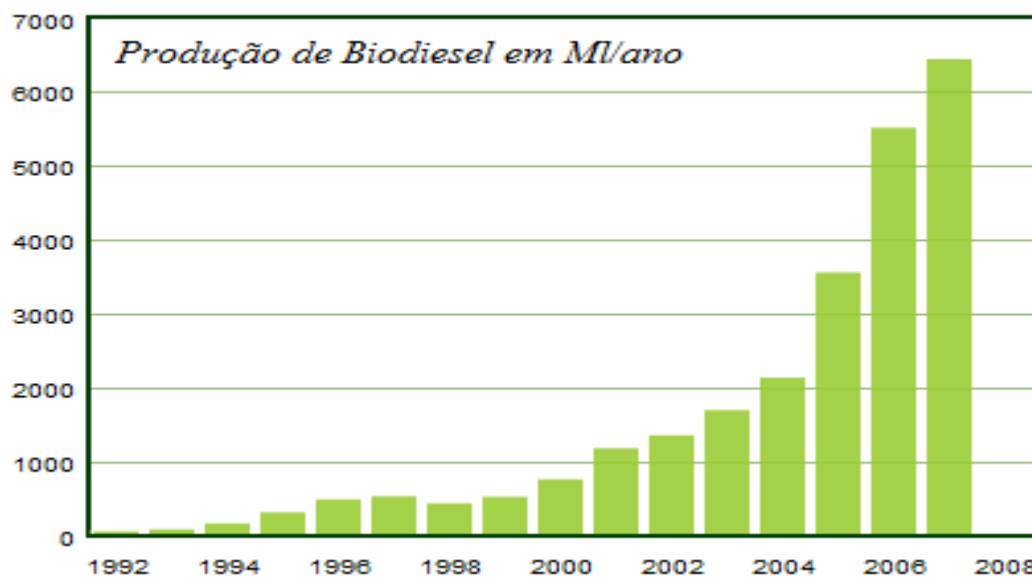


Fig III.1 Evolução da produção de biodiesel na UE, entre 1992 e 2007 [84].

Como comentado anteriormente, o grande impulsionador da produção de biodiesel na Europa foi a diretiva comunitária de 2003, em relação aos biocombustíveis. Na Tabela III.2 pode-se observar a evolução da produção de biodiesel até 2007 para os 10 maiores produtores entre os países da UE.

Tabela III.2 Evolução da produção de biodiesel na UE-27, entre 2002 e 2007

País	Produção (Milhões de litros/ano)					
	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Alemanha	619	805	1.166	1.880	2.998	3.255
França	412	402	392	554	837	982
Itália	236	307	360	446	503	409
Áustria	28	36	64	96	139	301
Portugal	0	0	0	1	102	197
Espanha	0	7	15	82	111	189
Bélgica	0	0	0	1	28	187
Reino unido	3	10	10	57	216	169
Grécia	0	0	0	3	47	113
Holanda	0	0	0	0	20	96
Outros países	59	126	128	440	505	537
UE-27	1.359	1.693	2.134	3.555	5.507	6.434

Fonte: European Biodiesel Board (EBB), em milhões de litros por ano[84]

Pelos dados da Tabela III.2 constata-se que a diretiva comunitária teve um efeito bastante positivo na produção da UE, uma vez que em 2002, antes da mesma, só três países (Alemanha, França e Itália) tinham uma produção significativa de biodiesel. A partir de 2002, diversos países começaram a produzir e tiveram um crescimento significativo, como é o caso de Portugal e Bélgica, que até ao ano de 2004 não apresentavam qualquer produção de biodiesel e em 2007 já se encontravam com um nível de produção maior que países que iniciaram antes como o Reino Unido (UK). Este é um sinal importante para a produção de biodiesel no Brasil, que iniciou um pouco tarde, mas, hoje em dia, já se encontra entre os principais produtores mundiais.

A produção de biodiesel no território brasileiro foi impulsionada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e do uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. Este programa tem como principais diretrizes, a implantação de um programa sustentável e que promova a inclusão social, a garantia de preços competitivos, mantendo a qualidade e o suprimento e ainda a produção de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

Para tal, foi criada em 13 de janeiro de 2005, a Lei nº 11.097, que estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório será de 5% oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2%, três anos após a publicação da mesma [64].

III.1 Projeção para a produção brasileira de biodiesel

Neste trabalho foi realizada uma análise para avaliar a capacidade produtiva brasileira de biodiesel e o seu potencial de crescimento. Para tal, recorreu-se à capacidade autorizada pela ANP às usinas brasileiras. Como se pode observar na Figura III.1.1, a capacidade produzida ficou aquém da estimada e autorizada pela ANP.

A capacidade autorizada pela ANP para o ano de 2008, cerca de 3.300 milhões de litros/ano, está longe da quantidade real produzida de biodiesel, cerca de 1.200 milhões de litros, o que dá espaço ao Brasil para se colocar entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, desde que toda a capacidade autorizada seja atingida pelas usinas.

Para a projeção futura da produção brasileira de biodiesel realizou-se uma coleta de dados catalogados pela ANP sobre a produção estimada e a produção real produzida (milhões de litros) das

usinas autorizadas. Na Figura III.1.2 apresenta-se uma estimativa do crescimento da produção nacional de biodiesel até 2014, baseado no crescimento real até 2008 e na capacidade autorizada pela ANP de 2008 para 2009, cerca de 17%.

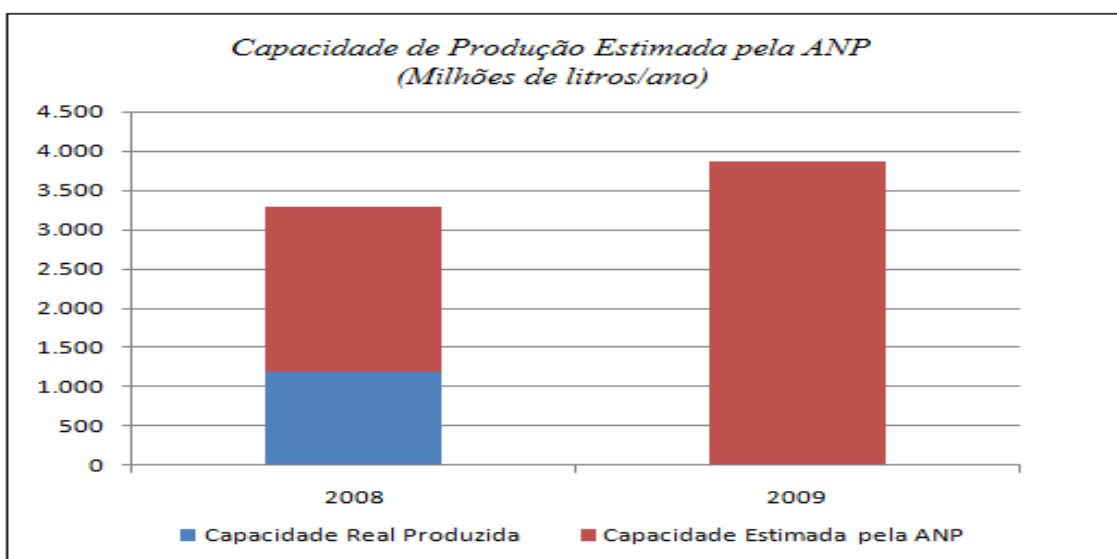


Fig. III.1.1 Capacidade real produzida e estimada pela ANP para os anos de 2008 e 2009 [64]

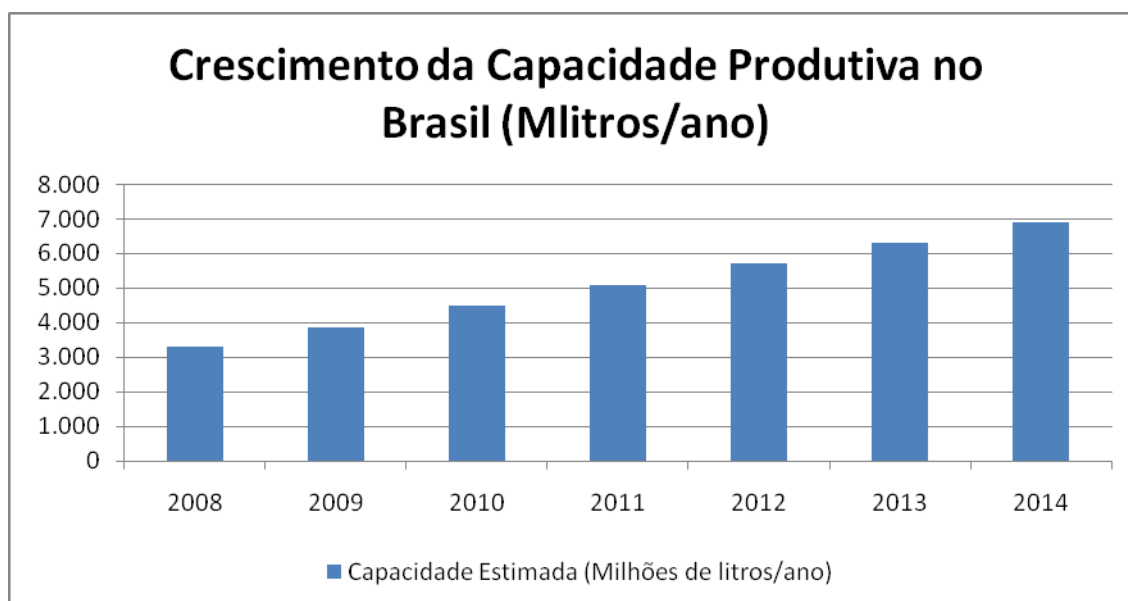


Fig. III.1.2 Previsão de crescimento da produção de biodiesel no território nacional para o período 2008-2014 (Apêndice A na Tabela A.8).

Pela projeção mostrada acima pode-se constatar que em 2014, a produção de biodiesel no Brasil pode alcançar um valor próximo dos 7.000 milhões de litros/ano, colocando o país como maior produtor mundial de biodiesel. No entanto, é importante ressaltar que a estimativa foi subestimada, pois se prevê que o crescimento anual venha a ser maior que os 17 % adotados para a

construção do gráfico. O crescimento médio anual da EU foi da ordem dos 36% ao ano, nos primeiros anos do programa de biocombustíveis.

Como mencionado anteriormente, a produção de biodiesel gera como principal subproduto a glicerina, assim, um aumento da produção de biodiesel terá como consequência a geração de uma quantidade de glicerina significativa e que se pode revelar uma problemática, quer ambiental quer econômica, para o PNPB. O processo produtivo gera em média para cada 1000 litros de biodiesel, 100 toneladas de glicerina [24], tendo em conta isto, apresenta-se uma estimativa do crescimento da produção de glicerina na Figura III.1.3 , constatando-se que, se este aumento vier a se verificar, cerca de 700 mil toneladas de glicerina serão geradas no ano de 2014, aumentando assim a necessidade de encontrar um destino para este subproduto.

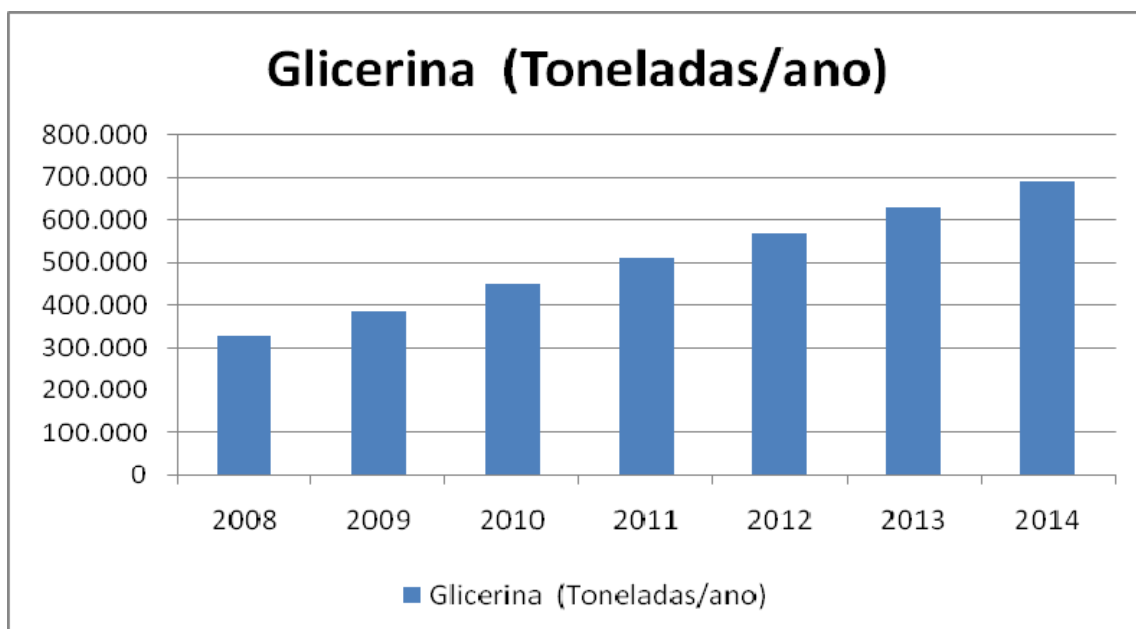


Fig. III.1.3 Previsão de crescimento da glicerina obtida no território nacional para o período 2008/2014 (Apêndice A Tabela A.8)

Outro fator que faz prever o aumento significativo da produção de biodiesel, e consequentemente do principal subproduto obtido, a glicerina, é o número de usinas em construção no território brasileiro. Como se pode observar na Figura III.1.3 entre um total de 214 usinas, 41 estão já em funcionamento e são responsáveis por grande parte da produção de biodiesel no país, sendo que mais do dobro (86 usinas) estavam sendo construídas quando foi iniciada esta pesquisa. Estes fatos asseguram um aumento da produção brasileira para os anos que se avizinham, podendo tornar o Brasil, em breve, o maior produtor mundial de biodiesel, superando inclusive a produção da UE.

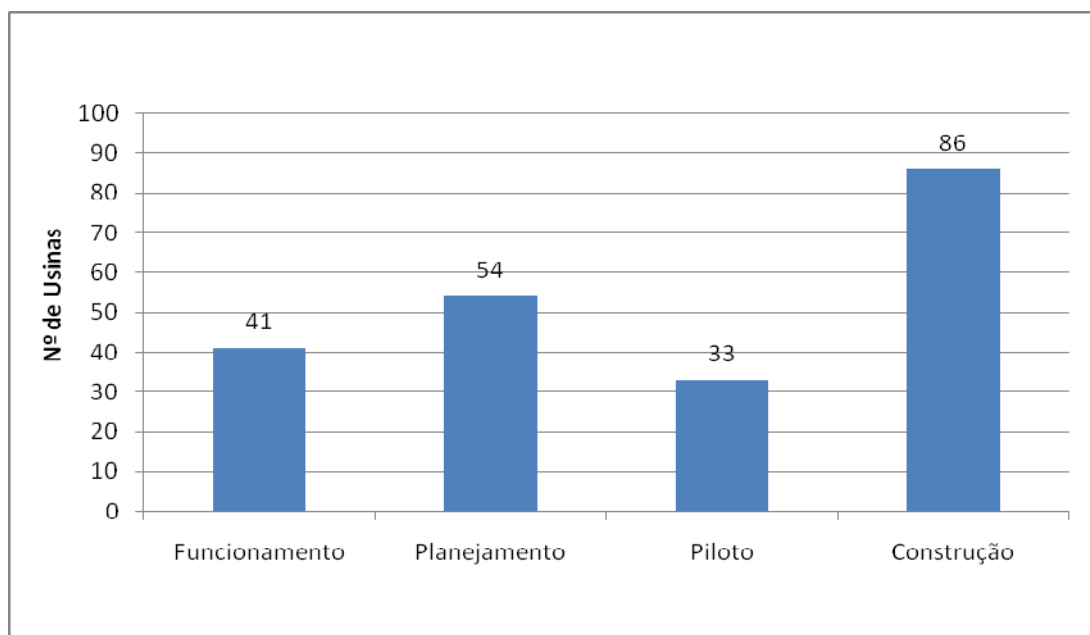


Fig. III.1.4 Representação das usinas em funcionamento, planejamento, piloto e em construção[85] (Apêndice A Tabela A.7).

III.2 Parque Industrial Brasileiro de Biodiesel

Neste capítulo do trabalho pretende-se apontar as características do parque industrial brasileiro de produção de biodiesel. Essa classificação é feita com relação à distribuição das usinas no território nacional, as rotas tecnológicas e as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel. A realização desta classificação foi projetada a partir de informações obtidas através de um formulário específico (Apêndice A Tabela A.9) e/ou por contacto direto com a área técnica das usinas, distribuídas em todo o território brasileiro, tendo sido enviado a um total de 200 usinas, tendo-se obtido 58 respostas, sobre aspectos técnicos importantes, tais como rota tecnológica adotada, fonte de ácidos graxos, tipo de óleo utilizado etc. Na Figura III.2.1 apresenta-se um mapa que resume a localização das principais usinas de produção de biodiesel no território brasileiro.



Fig. III.2.1 Localização das usinas de biodiesel autorizadas a funcionar pela ANP.
 Fonte: <http://biocomb.com.br/?page_id=367> (consultado em 25/08/2008).

Azul-Usinas autorizadas a funcionar, que relataram produção à ANP em 2008.

Verde-Usinas autorizadas a funcionar, mas que **não** relataram produção em 2008.

Vermelho-Usinas que tiveram a autorização de funcionamento cancelada pela agência.

III.2.1 Rotas tecnológicas mais adotadas no Brasil

Com as informações obtidas nesta pesquisa foi possível fazer um tratamento estatístico e avaliar qual a rota tecnológica, a fonte de ácidos graxos e a matéria-prima mais utilizada pelas usinas brasileiras. Inicialmente analisou-se a rota tecnológica adotada pelas usinas na produção de biodiesel. Através da análise da Figura III 2.1.1, é possível constatar que, a maioria das usinas optou pela utilização da rota metílica. Entretanto, mais de 40% delas já possuem tecnologia que permite o uso de ambas as rotas, isto pode estar relacionado à disponibilidade de etanol no mercado brasileiro, fazendo com que as usinas optem por ter essa alternativa no caso de escassez ou inflacionamento do preço do metanol.

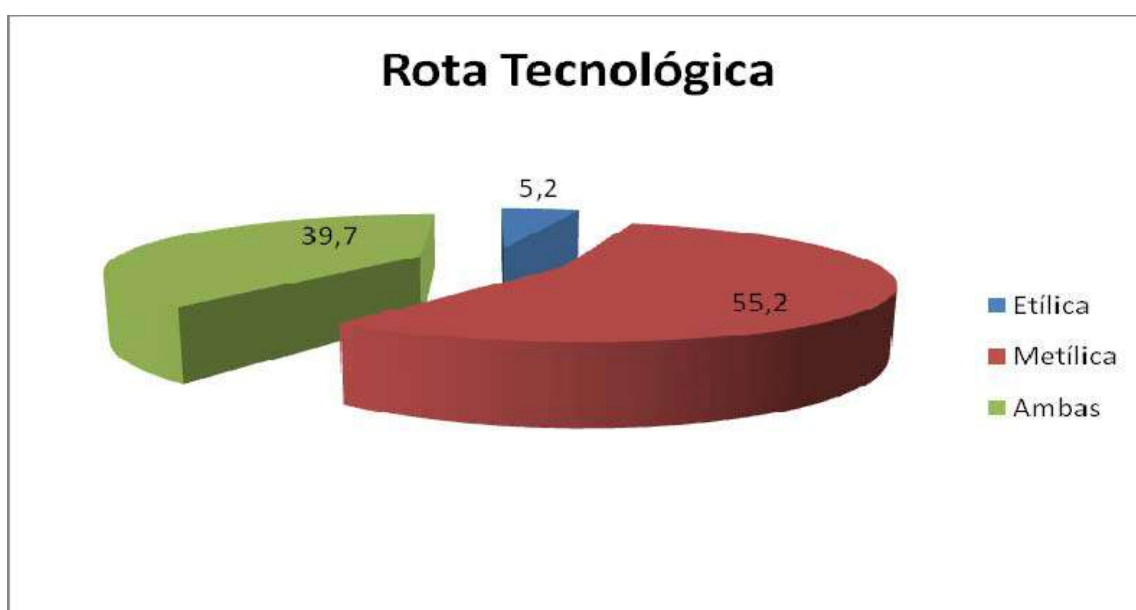


Fig. III.2.1.1 Rota tecnológica utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil. (Apêndice A na Tabela A.2)

III.2.2 Matérias primas utilizadas pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil

Pela análise do gráfico da Figura III.2.2.1 é possível verificar que a grande maioria das usinas opta pelo uso de óleos vegetais como fonte de ácidos graxos, sendo que 8% das usinas têm tecnologia que permite o uso quer de gordura animal quer de óleos vegetais como fonte de ácidos graxos.

Quanto à matéria-prima mais utilizada pelas usinas, através da análise da Figura III.2.2.2, verifica-se que, como já foi dito anteriormente, a que se destaca claramente é a Soja; no entanto, pode-se inferir que tanto o girassol como a mamona são também muito utilizados. Verificou-se ainda

uma abertura muito grande por parte das empresas em relação ao uso do pinhão-manso como matéria-prima, que é considerado por alguns como o “futuro” para a produção de Biodiesel.

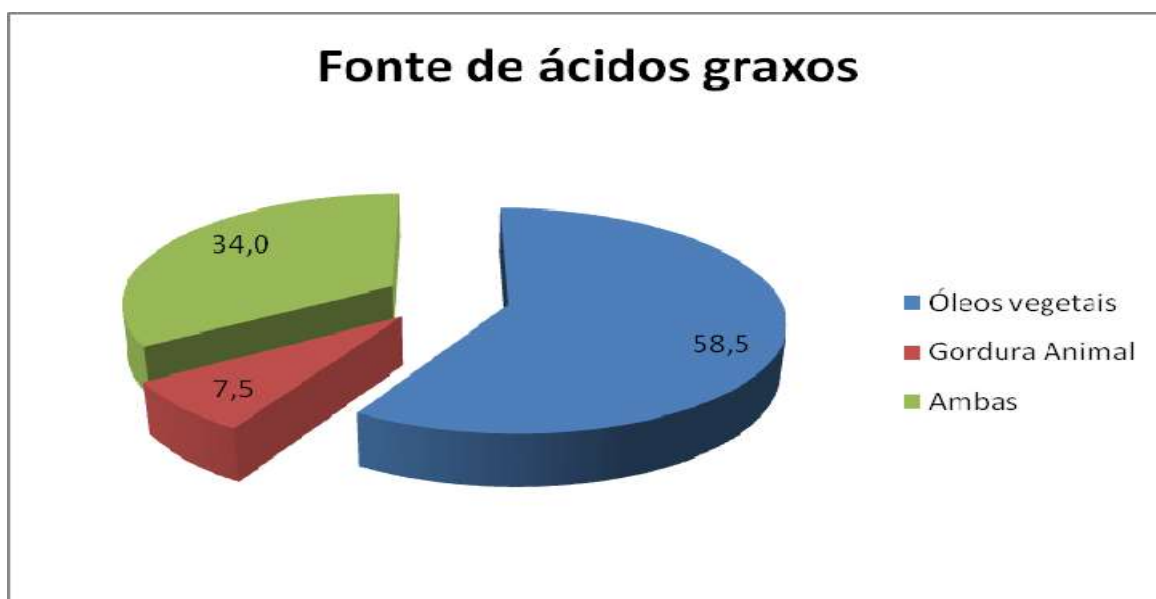


Fig. III.2.2.1 Fonte de ácidos graxos utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil. (Apêndice A na Tabela A.3)

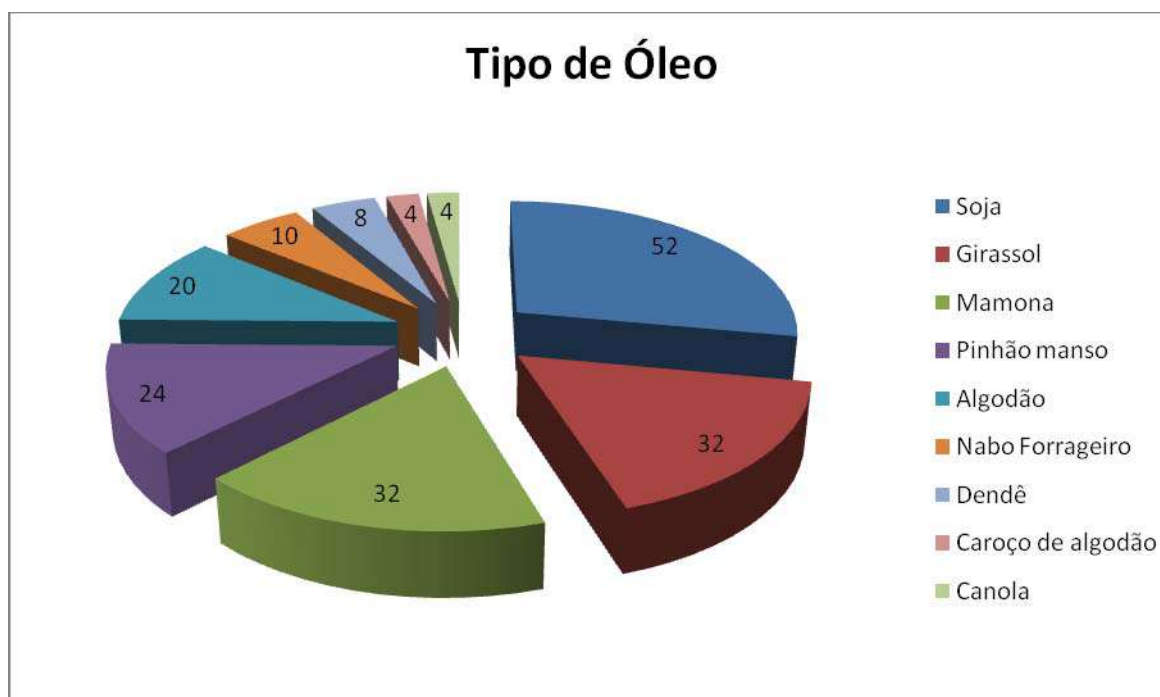


Fig. III.2.2.2 Matéria-prima utilizada pelas usinas de produção de biodiesel no Brasil. (Apêndice A na Tabela A.4)

III.2.3 Distribuição das usinas pelo território nacional

Quanto à distribuição das usinas pelo território nacional, é possível verificar através da Figura III.2.3.1 que a maioria dessas usinas se encontram no Centro-Oeste e no Sudeste do Brasil, embora no Nordeste e no Sul também exista uma quantidade significativa de usinas.

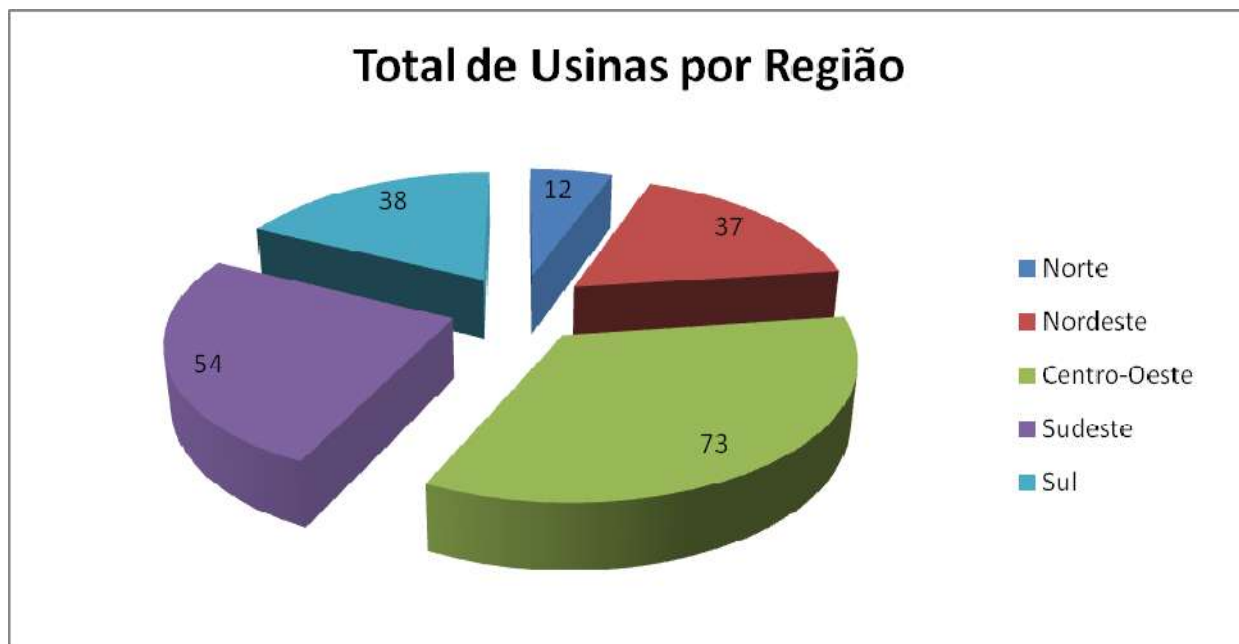


Fig. III.2.3.1 Total de usinas de produção de biodiesel por região, entre usinas em funcionamento, piloto, construção e planejamento (Apêndice A na Tabela A.5)

Quanto à distribuição dessas usinas por estados brasileiros, através da análise da Figura III.2.3.2, é possível constatar que o estado de Mato Grosso é o que apresenta um maior número de usinas, seguido do estado de São Paulo.

Distribuição das Usinas por Estado

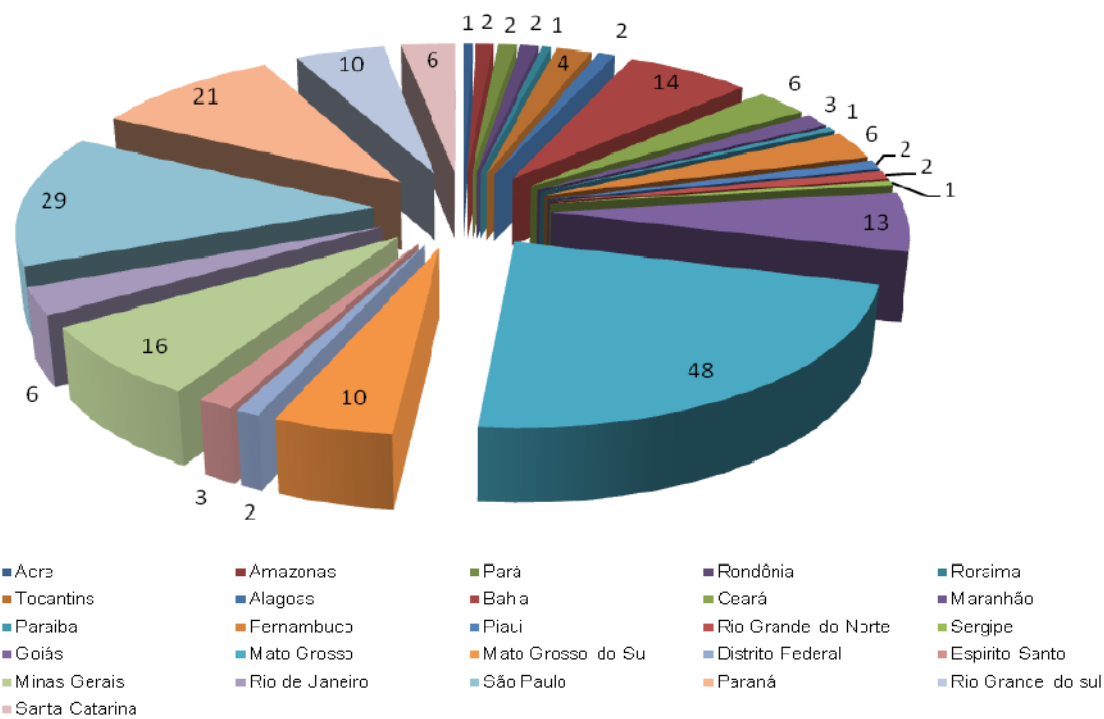


Fig. III.2.3.2 Total de usinas de produção de biodiesel por estado brasileiro, entre usinas em funcionamento, piloto, construção e planejamento (Apêndice A na Tabela A.5)

IV. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nesta parte do trabalho pretende-se resumir, de uma forma geral, as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel em relação ao diesel convencional bem como avaliar o seu uso no atual cenário mundial.

As vantagens:

- É considerada uma energia renovável ao invés de fóssil como o diesel convencional. As terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas como fonte de matéria-prima para o biodiesel.
- O Biodiesel é biodegradável, não-tóxico, quase sem presença de enxofre e aromáticos, o que o torna um combustível “amigo” do ambiente.
- Sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, mantendo assim o balanço de massa entre emissão de gases dos veículos e a absorção dos mesmos pelas plantas praticamente nulo.
- Quando um motor diesel é feito funcionar com biodiesel, uma redução de emissões de escapamento é verificada, aproximadamente 20 % em CO, 30 % em HC, 40 % em matéria de particulada (MP), e 50 % em emissão de fuligem, em comparação com o combustível diesel. [2, 39, 86, 87, 88].
- Contribui para a geração de empregos no setor primário. Desta forma, evita o êxodo do trabalhador no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país.
- Com a incidência de petróleo em poços cada vez mais profundos, muito dinheiro está sendo gasto na sua prospecção, o que torna cada vez mais onerosa a exploração e o refino das riquezas naturais do subsolo, havendo então a necessidade de se explorar os recursos da superfície, abrindo assim um novo nicho de mercado e uma nova oportunidade para uma aposta estratégica no setor primário com a produção de biodiesel.

- A propriedade de lubricidade do biodiesel é muito melhor do que a do combustível diesel, especialmente combustível diesel com baixo teor de enxofre. A adição de biodiesel, mesmo que em pequena quantidade, cerca de 1 %, é bastante para melhorar significativamente a lubricidade do combustível diesel convencional [89, 90].
- Nenhuma modificação nos atuais motores, do tipo ciclo diesel, se faz necessária para misturas de biodiesel com diesel de até 20%, sendo que percentuais acima de 20% requerem avaliações mais elaboradas do desempenho do motor.

As desvantagens:

- Não se sabe ao certo como o mercado irá assimilar a grande quantidade de glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel (entre 5 e 10% do produto bruto). A queima parcial da glicerina gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno.
- No Brasil e na Ásia, lavouras de soja e dendê, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, estão invadindo florestas tropicais que são importantes bolsões de biodiversidade. Muitas espécies poderão deixar de existir em consequência do avanço das áreas agrícolas. Embora no Brasil muitas lavouras não sejam utilizadas para a produção de biodiesel, essa preocupação deve ser considerada.
- A produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal leva a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode ocasionar a destruição da fauna e flora, aumentando, portanto, o risco de erradicação de espécies e o possível aparecimento de novos parasitas.
- O balanço de CO₂ do biodiesel não é neutro se for levado em conta a energia necessária à sua produção, mesmo que as plantas busquem o carbono à atmosfera: é preciso ter em conta a energia necessária para a produção de adubos, para a locomoção das máquinas agrícolas, para a irrigação, para armazenamento e transporte dos produtos.
- Cogita-se a que poderá haver uma subida nos preços dos alimentos, ocasionada pelo aumento da demanda de matéria-prima para a produção de biodiesel. O uso de algas como fonte de matéria-prima para a produção do biodiesel poderia poupar as terras férteis e a água doce destinadas à produção de alimentos [91].

- A emissão de NO_x aumenta aproximadamente 10-15 %. Contudo, o problema causado com o aumento das emissões de NO_x pode ser superado retardando o “timing” da injeção [80].

Embora o biodiesel tenha bastantes vantagens, a maior barreira ao uso do biodiesel é o seu preço em comparação com o combustível diesel convencional. Por isso, é necessário economizar na sua produção de modo a promover a sua comercialização.

Em comparação com óleos vegetais de alta qualidade, matérias-primas como óleos de fritura usados, gorduras e banhas, podem representar uma boa opção com vista a diminuir o preço de produção de biodiesel. Contudo, para essas matérias primas, a transesterificação não pode ser aplicada diretamente devido ao seu alto nível de ácidos graxos livres. Existem, no entanto, casos práticos que mostram que é possível a produção de biodiesel, a partir desse tipo de matéria-prima, recorrendo a modificações no processo produtivo que revelam resultados satisfatórios na qualidade do biodiesel obtido. Um desses processos é a hidroesterificação, que se apresenta como uma boa alternativa, ao processo convencional, para a produção de biodiesel, pois pode ser realizada a partir de qualquer matéria-prima (acidez e umidade) e ainda devido à facilidade de separação do subproduto, a glicerina, obtido no processo de hidrólise.

Foi possível constatar que o processo utilizando catalisadores básicos é limitado a óleos de baixa acidez, no entanto, processos catalíticos que utilizam a catálise básica apresentam os maiores níveis de conversão de triglicerídeos ao seu correspondente éster em tempos de reação curtos, quando comparados com os processos de catálise ácida. Quanto ao álcool utilizado na produção de biodiesel, verificou-se que apesar da disponibilidade de etanol no mercado brasileiro, muitas usinas ainda optam pelo uso do metanol, embora algumas já tenham tecnologia que permite o uso de ambas as rotas, salvaguardando assim eventuais altas de preço ou escassez de metanol no mercado.

Em termos de condições do processo de produção, verificou-se que a temperatura, a concentração de catalisador e a razão molar influenciam de maneira positiva o processo de obtenção de biodiesel.

Quanto às propriedades do biodiesel produzido, constatou-se que as propriedades de fluxo frio do biodiesel, especialmente aquele produzido de gorduras são inaceitavelmente piores, uma vez que estas têm um alto nível de saturação. Contudo, quando os alcoóis de cadeia bifurcada são usados, um resultado positivo nas propriedades de fluxo frio pode ser obtido, porém estes alcoóis não são muito utilizados devido ao seu alto custo quando comparado com o metanol. Por isso, estudos devem se concentrar na melhoria das propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido de matérias-primas

de baixo custo, sobretudo tendo em vista o papel de exportador de biodiesel que o Brasil pretende assumir, assim que garantido o abastecimento nacional e a mistura de 5% ao diesel convencional.

Quanto à fonte de ácidos graxos, verificou-se que a mais utilizada é a de origem vegetal e que a Soja é a matéria-prima mais utilizada, e num futuro próximo continuará a ser a principal fonte de óleo vegetal para a produção de biodiesel, uma vez que apresenta toda uma estrutura da cadeia produtiva e é a única capaz de responder à demanda imediata criada pelo programa nacional de biodiesel. No entanto, matérias-primas como o girassol, a mamona e o dendê vêm sendo amplamente utilizadas e com resultados positivos. Em termos de perspectivas futuras, as microalgas e o pinhão-mansão são as duas matérias-primas que apresentam os resultados mais promissores, embora ainda faltem estudos mais aprofundados quer em termos técnicos quer em termos da viabilidade econômica dos processos que as utilizam.

Em relação ao destino do principal subproduto obtido no processo produtivo, a glicerina, pode ser usada no preparo de diversos produtos tais como remédios, produtos de uso pessoal, bebidas, tabaco, resinas alquídicas e explosivos, sendo que o seu maior valor agregado está associado à glicerina purificada com grau farmacêutico. No entanto, poucas usinas estão optando pela rota de purificação a fim de agregar um maior valor comercial a este subproduto que tem sido usado, até ao momento, como combustível ou como matéria-prima para a indústria química.

Muitos estudos ainda deverão ser desenvolvidos para encontrar rotas de produção que representem um menor custo e uma maior eficiência, quer em termos de obtenção de biodiesel, quer no uso dos subprodutos obtidos no processo, de modo a torná-lo economicamente atraente como uma alternativa ao diesel do petróleo.

Este trabalho mostrou que, apesar de alguns condicionantes, o Brasil pode se tornar em poucos anos, o principal produtor mundial de biodiesel.

V. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a sociedade brasileira, de uma forma geral, se encontra sensibilizada para a necessidade de encontrar fontes alternativas aos derivados do petróleo, e que o biodiesel tem nesse sentido um papel crucial, podendo colocar o Brasil entre os países que se tornaram mais rapidamente “independentes” dessa forma energética, aliando a isto um compromisso sério com o meio ambiente e com a problemática do efeito estufa. Contudo, é claro também que novos investimentos na área técnica necessitam ser feitos, de modo a garantir o sucesso do programa de biodiesel e que só com o comprometimento de todos os setores será possível atingir a ambicionada independência das fontes de energia fóssil.

Como sugestão final, crê-se que se faz necessário um contato pessoal com as usinas, visando identificar as suas preocupações e as medidas que estas têm tomado em relação aos subprodutos obtidos, a fim de tornar o processo produtivo economicamente mais atraente e mais benéfico ao meio ambiente.

VI REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Srivastava, A. ; Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renew Sustain Energy Rev* 4:111–133
2. Canakci, M. ; Sanli, H. (2005). An assessment about the reasons of NO_x rise in biodiesel's exhaust emissions. *J Naval Sci Eng* 3:81–92
3. Knothe, G. (2001). Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. *Ind. Oils* 12:1103–1107
4. Disponível em: <<http://biocombustiveis-brasil.blogspot.com/2008/05/biocombustveis-x-alimentos-2.html>>, Acesso em Out. 2008
5. Disponível em: <<http://biocombustiveis-brasil.blogspot.com/2008/05/biocombustveis-x-alimentos-1.html>>, Acesso em Out. 2008
6. Disponível em: <<http://biocombustiveis-brasil.blogspot.com/2008/05/o-biocombustvel-e-os-alimentos.html>> , Acesso em Out.08
7. Martinez, Vedia R. (1944). Vegetable oils diesel fuels. *Diesel Power Diesel Transp.* 22:1298–1301, 1304
8. Walton, J. (1938). The fuel possibilities of vegetable oils. *Gas Oil Power* 33:167–168
9. Clark, SJ. ; Wagner, L. ; Schrock MD. ; Pienaar PG. (1984). Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *J Am Oil Chem. Soc* 61:1632–1638
10. Meher, LC. ; Sagar, DV. ; Naik, SN. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew Sustain Energy Rev* 10:248–268
11. Pryde, EH. (1984). Vegetable oils as fuel alternatives. *J Am Oil Chem. Soc* 61:1609–1610
12. Vellguth, G. (1983). Performance of vegetable oils and their monoesters as fuels for diesel engines. SAE paper no: 831358
13. Ramadhas, AS. ; Jayaraj, S. ; Muraleedharan, C. (2004). Use of vegetable oils as IC engine fuels—a review. *Renew Energy* 29:727–742
14. Freedman, B. ; Pryde, EH. ; Mounts, TL. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 61:1638–1643
15. Ma, F. ; Hanna, MA. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70:1–15
16. Canakci, M. ; Gerpen, JV. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Trans ASAE* 42:1203–1210
17. Freedman, B. ; Butterifeld, RO. ; Pryde, EH. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 63:1375–1380
18. Liu, K. (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *J. Am Oil Chem. Soc.* 71:1179–1187
19. Schwab, AW. ; Bagby, MO. ; Freedman, B. (1987). Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66:1372–1378
20. Watanebe, Y. ; Shimada, Y. ; Sugihara, A. ; Tominaga, Y. (2001). Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. *J Am Oil Chem. Soc* 78:703–707

21. Parente, Expedito de Sá et alii.(2003). Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE
22. Couri, S. ; Freitas, S. P. . Aplicação de enzimas na extração aquosa de óleos vegetais.. In: Glaucia Pastore. (Org.). Ciência de Alimentos: Avanços e Perspectivas. 1 ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2001, v. 2, p. 28-32.
23. Paraíso, P. R. ; Andrade , C. M. G. ; Roger, J.(2003) . “Destilação da micela 1: modelagem e simulação da evaporação do hexano”- Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, pag. 459-467
24. Gervajio, Gregorio C. . Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. IN: Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, 6.a ed. John Wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf>
25. Canakci, M. ; Gerpen, JV. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Trans ASAE 44:1429–1436
26. Haas, MJ. (2005). Improving the economics of biodiesel production through the use low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. Fuel Process Technol 86:1087–1096
27. Wimmer, T. (1995). Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols. US Patent No: 5399731
28. Feuge, RO. ; Kraemer, EA. ; Bailey, AE. (1945). Modification of vegetable oils: IV. Reesterification of fatty acids with glycerol. Oil Soap 22:202–207
29. Jeromin, L. ; Peukart, E. ; Wollman, G. (1987). Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils. US Patent No: 4698186
30. Lepper, H. ; Friesenhagen, L. (1986). Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. US Patent No: 4608202
31. Ma, F. ; Clements, LD. ; Hanna, MA. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. Trans ASAE 41:1261–1264
32. Gerpen, JV. (2005). Biodiesel processing and production. Fuel Process Technol. 86:1097–1107
33. Romano, S. (1982). Vegetable oils-a new alternative. Trans ASAE 4:106–116
34. Leung, DYC. ; Guo, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Process Technol. 87:883–890
35. Ma, F. ; Clements, LD. ; Hanna, MA. (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. Ind. Eng. Chem. Res 37:3768–3771
36. Ma, F. ; Clements, LD. ; Hanna, MA. (1999). The effect of mixing on transesterification of beef tallow. Bioresour. Technol. 69:289–293
37. Cao, W. ; Han, H. ; Zhang, J. (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. Fuel 84:347–351
38. Demirbas, A. (2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Convers Manage 43:2349–2356

39. He, H. ; Wang, T. ; Zhu, S. (2007). Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86:442–447
40. Van Kasteren, JMN. ; Nisworo, AP. (2007). A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resour Conserv Recycl* 50:442–458
41. Saka, S., Kusdiana, D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80:225–231
42. Warabi, Y. ; Kusdiana, D. ; Saka, S. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresour. Technol.* 91:283–287
43. Kusdiana, D. ; Saka S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour Technol* 91:289–295
44. Zhang, Y. ; Dube, MA. ; McLean, DD. ; Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1.Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89:1–16
45. Zhang, Y. ; Dube, MA. ; McLean, DD., Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2.Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.* 90:229–240
46. Graboski, MS. ; McCormick, RL. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci* 24:125–164
47. NBB (National Biodiesel Board) (2003) Biodiesel fuel and US agriculture. Disponível em: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20030707_gen-379.pdf
48. Matérias-Primas para Biocombustíveis. Disponível em: <<http://materiaprims.blogspot.com>>, Acesso Nov. 08
49. Tapanes, Neyda de La Caridad Om ; Aranda, Donato Alexandre Gomes; Carneiro, José W M ; Antunes, O. A. C. (2008). Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel* (Guildford), v. 87, p. 2286-2295
50. Disponível em : <<http://www.biodieselbr.com/plantas/algodao/algodao.htm>> , Acesso em Janeiro 2008
51. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/caroco-mais-competitivo-producao-biodiesel-07-04-09.htm>> , Acesso em Maio 09
52. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>> , Acesso em Nov. 08
53. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/cultura-girassol-producao-biodiesel-utilidades-26-02-09.htm>> , Acesso em Mar.09
54. Morales, M. E. ; Teixeira, C. M. (2006). *Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel*. Instituto Nacional de Tecnologia Rio de Janeiro – RJ.
55. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/girassol-algodao-biodiesel-piaui-05-01-09.htm>> , Acesso em Jan. 09
56. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/macaua-materia-prima-alternativa-biodiesel-25-09-06.htm>> , Acesso em Out.08
57. Beltrão, N. E. M.(2003). Informações sobre o biodiesel em especial feito com óleo de mamona. Brasília: EMBRAPA . Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa/plataformamamona>>.

58. Chapter 6- Oil production. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e0h.htm>> , Acesso em Fev.09
59. Disponível em: <<http://www.en.wikipedia.org/wiki/biodiesel>>, Acesso em Fev. 09
60. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/nabo-forrageiro/nabo-forrageiro.htm>> ,Acesso em Nov.08
61. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>> , Acesso em Nov.08
62. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/versao_impressao.php?id=161> , Acesso em Nov.08
63. Disponível em: <<http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/8.html>>, Acesso em Nov. 08
64. Legislação sobre Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>> Acesso em Jan. 09
65. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/soja/soja.htm>> , Acesso em Out.08
66. Câmara, G. M. S.; Heiffig, L. S. (2006). *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel*. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Dep. De Produção Vegetal, Piracicaba, São Paulo
67. Choi, CY. ; Reitz, RD. (1999). A numerical analysis of the emissions characteristics of biodiesel blended fuels. *J Eng Gas Turbines Power* 121:31–37
68. Lee, S. ; Tanaka, D. ; Kusaka, J. ; Daisho, Y. (2002). Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine. *JSAE* 23:407–414
69. Canakci, M. ; Gerpen, JV. (2003). Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel and soybean oil biodiesel. *Trans ASAE* 46:937–944
70. Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol.* 86:1059–1070
71. Lang, X. ; Dalai, AK. ; Bakshi, NN. ; Reaney, MJ. ; Hertz, PB. (2001). Preparation and characterization of biodiesels from various bio-oils. *Bioresource Technol.* 80:53–62
72. Ali, Y. ; Hanna, M.A. ; Cuppett, SL. (1995). Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *J Am Oil Chem. Soc.* 72:1557–1564
73. Canakci, M. ; Gerpen, JV. (2001). A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Trans ASAE* 46:945–954
74. Szybist, JP. ; Song, J. ; Alam, M. ; Boehman, AL. (2007). Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Process Technol.* 88:679–691
75. Lee, I. ; Johnson, LA. ; Hammond, EG. (1995). Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 72:1155–1160
76. Demirbas, A. (2003). Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils. *Energy Sources* 25:721–728
77. Goering, CE. ; Schwab, AW. ; Daugherty, MJ. ; Pryde, EH. ; Heakin, AJ. (1982). Fuel properties of eleven vegetable oils. *Trans ASAE* 25:1472–1477

78. Canakci, M. ; Monyem, A. ; Gerpen, JV. (1999). Accelerated oxidation process in biodiesel. *Trans ASAE* 42:1565–1572
79. Monyem, A. ; Gerpen, JV. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass Bioenergy* 20:317–325
80. Monyem, A ; Gerpen, JV. ; Canakci, M. (2001). The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines. *Trans ASAE* 44:35–42
81. Neff, WE. ; Selke, E. ; Mounts, TL. ; Rinsch, W. ; Frankel, EN. ; Zeitoun, MAM. (1992). Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. *J Am Oil Chem. Soc* 69:111–118
82. Raghuvver, KG. ; Hammond, EG. (1967). The influence of glycerine structure on the rate of autoxidation. *J Am Oil Chem. Soc* 44:239–243
83. Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. *Renew Sustain Energy Rev* 12:542–552
84. EBB (European Biodiesel Board) (2007) EBB official press release: 2006, 2007 production and capacity statistics. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/EBBpress.php>> , Acesso Jan. 09
85. Usinas por ordem alfabética. Disponível em: <<http://usinasbr.blogspot.com/2008/04/usinas-em-ordem-alfabetica.html>>, Acesso em Out. 08
86. Kumarjha, S. ; Fernando S. ; To, SDF. (2007). Flame temperature analysis of biodiesel blends and components. *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2007.10.026
87. Mittelbach, M. ; Tritthart, P. (1988). Diesel fuels derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters from used frying oil. *J. Am Oil Chem. Soc.* 65:1185–1187
88. Murillo, S. ; Miguez, JL. ; Porteiro, J. ; Granada, E. ; Moran, JC. (2007) Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel* 86:1765–1771
89. Geller, DP. ; Goodrum, JW. (2004). Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel* 83:2351–2356
90. Hu, J. ; Du, Z. ; Li, C. ; Min, E. (2005). Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers. *Fuel* 84:1601–1606
91. Microalgas para a produção de Biodiesel. Disponível em:<http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel#cite_note-1>, Acesso em Fev. 09

Apêndice A

Tabela A.1-Capacidade de produção autorizada e estimada pela ANP das plantas de biodiesel no ano 2008

Empresa	Local	Capacidade Autorizada (m³/dia)	*Capacidade Anual Estimada (10³ m³/ano)
ADM	Rondonópolis /MT	565	169,5
AGRENCO	Alto Araguaia / MT	660	198
AGROPALMA	Belém / PA	80	24
AGROSOJA	Sorriso / MT	80	24
AMAZONBIO	Ji Paraná/RO	45	13,5
AMBRA	Varginha / MG	2.4	0.7
ARAGUASSÚ	Porto Alegre do Norte/MT	100	30
BARRALCOOL	Barra do Bugres/MT	166,7	50
BERTIM	Lins / SP	333	99,9
BIG FRANGO	Rolândia / PR	40 (2)	12,0
BINATURAL	Formosa / GO	30	9
BIO ÓLEO	Cuiabá / MT	10	3,0
BIOCAMP	Campo Verde / MT	154	46,2
BIOCAPITAL	Charqueada / SP	824	247,2
BIOCAR	Dourados / MS	30	9,0
BIOLIX	Rolândia / PR	30	9,0
BIOMINAS	Araxá / MG	30	9,0
BIONORTE	São Miguel do Araguaia/GO	94,7	28,41
BIOPAR	Marilândia/MT	36	7,0 (1)
	Rolândia / PR	120	36
BIOTINS	Paraíso do Tocantis / TO	27	8,1
BIOVERDE	Taubaté/SP	267,44	80,2
BIOPETROSUL	Taubaté / SP	213	63,9
BRACOL	Lins / SP	333	99,9
BRASIL ECODIESEL	Crateús / CE	360	108
	Floriano / PI	270	81
	Iraquara / BA	360	108
	Porto Nacional / TO	360	108
	Rosário do Sul / RS	360	108
	São Luís / MA	360	108
BSBIOS	Passo Fundo / RS	345	103,5

Tabela A.1 - Continuação

Empresa	Local	Capacidade Autorizada (m³/dia)	*Capacidade Anual Estimada(10³ m³/ano)
CAIBIENSE	Rondonópolis / MT	15	4,5
CARAMURU	São Simão / GO	375	112,5
CESBRA	Volta Redonda / RJ	60	18,0
CLV	Colider / MT	75	22,5
COMANCHE	Simões Filho/BA	335	100,5
COOAMI	Sorriso / MT	10	3
COOMISA	Sapezal / MT	12	3,6
COOPERBIO	Lucas do Rio Verde / MT	10	3
COOPERFELIZ	Feliz Natal / MT	10	2,0 (1)
DHAYMERS	Taboão da Serra/SP	26	7,8
DVH	Tailândia / PA	35	10,5
FERTIBOM	Catanduva / SP	40	12
FIAGRIL	Lucas do Rio Verde / MT	410	123
FRIGOL	Lençóis Paulistas / SP	40	12
FUSERMANN	Barbacena / MG	30	9
GRANOL	Anápolis / GO	407	122,1
	Cachoeira doSul/RS	409	122,7
	Campinas / SP	300	90
IBR	Simões Filho / BA	65	19,5
INNOVATTI	Mairinque / SP	30	6,74(1)
KGB	Sinop / MT	5	1,5
NUTEC	Fortaleza / CE	2,4	0,7
OLEOPLAN	Veranópolis / RS	327	98,1
OURO VERDE	Rolim de Moura / RO	17	5,1
PETROBRAS	Candeias / BA	157	47,1
	Quixadá / CE	157	47,1
PONTE DI FERRO	Taubaté / SP	90	27
	Rio de Janeiro / RJ	160	48
RENOBRÁS	Dom Aquino / MT	20	12
SOYMINAS	Cássia / MG	40	6
SSIL	Rondonópolis / MT	30	1,5 (1)
TAUÁ	Nova Mutum / MT	100	30
USIBIO	Sinop / MT	20	12
VERMOEHLLEN	Rondonópolis / MT	5 (1)	1,5

Nota (1): Capacidade anual limitada de acordo com licença ambiental de operação vigente.

Nota (2): Aguardando Autorização para comercialização. Data da última atualização: 15/09/2008 *300 dias de operação

Tabela A.2-Rota tecnológica utilizada pelas usinas de produção de Biodiesel

Rota Tecnológica	Usinas-nº absoluto	Porcentagem em relação ao total de usinas(58)
Etílica	3	5,2
Metílica	32	55,2
Ambas	23	39,7

Fonte: inquérito realizado a 200 usinas das quais se obteve 58 respostas

Tabela A.3- Fontes de ácidos graxos utilizada pelas usinas de produção de Biodiesel

Fonte de ácido graxo	Usinas-nº absoluto	Porcentagem em relação ao total de usinas(53)
Óleos vegetais	31	58,5
Gordura animal	4	7,5
Ambas	18	34,0

Fonte: inquérito realizado a 200 usinas das quais se obteve 58 respostas

Tabela A.4- Matérias-primas mais utilizadas pelas usinas de produção de Biodiesel

Matéria-Prima	Usinas-nº absoluto	Porcentagem em relação ao total de usinas(50)
Soja	26	52,0
Girassol	16	32,0
Mamona	16	32,0
Pinhão manso	12	24,0
Algodão	10	20,0
Nabo Forrageiro	5	10,0
Dendê	3	6,0
Caroço de algodão	2	4,0
Canola	2	4,0
Palma	1	2,0

Fonte: inquérito realizado a 200 usinas das quais se obteve 58 respostas

Tabela A.5-Resumo da matéria prima e da rota tecnológica das usinas aprovadas pela ANP.

Empresa	Matéria-Prima	Rota Tecnológica
ADM	Soja	Metflica
AGRENCO	Várias	Metflica
AGROPALMA	Óleo de palma	Ambas
AGROSOJA	Soja, algodão e sebo bovino	Ambas
AMAZONBIO	Pinhão Manso	Metflica
AMBRA	Girassol,Nabo forrageiro,Mamona	Metflica
ARAGUASSÚ	Óleos vegetais	Ambas
BARRALCOOL	Várias	Ambas
BERTIM	Sebo animal	Metflica
BIG FRANGO	Gordura de Frango	Metflica
BINATURAL	Soja,Mamona,Girassol e Pinhão Manso	Ambas
BIOCAMP	Girassol,sebo animal e Pinhão Manso	Ambas
BIOCAPITAL	Óleos vegetais e gordura animal	Metflica
BIOCAR	Gordura Animal e Vegetal, Girassol, Soja	Metflica
BIOLIX	Óleos vegetais	Etilica
BIONORTE	Pinhão manso, Girassol, Nabo forrageiro, Mamona e Sebo	Metflica
BIO ÓLEO	Óleos vegetais e gordura animal	Metflica
BIOPAR	Diversas oleaginosas e gorduras vegetais	Ambas
	Diversas oleaginosas e gorduras vegetais	Ambas
BIOTINS	Sebo animal,oleo de palma e pinhao manso	Metflica
BIOVERDE	Óleos vegetais e gordura animal	Ambas
BRASIL ECODIESEL	Mamona, Soja, Caroço de Algodão e Girassol	Ambas
	Mamona, Soja, Algodão e Girassol.	Ambas
	Mamona, soja, algodão, girassol e pinhão manso.	Ambas
	Mamona, soja, algodão, girassol e pinhão manso.	Ambas
	Mamona, soja, algodão, girassol e pinhão manso	Ambas
BSBIOS	Soja,Girassol, Canola e Mamona	Metflica
CARAMURU	Soja e Girassol	Ambas
CESBRA	Óleos vegetais e várias oleaginosas	Metflica
CLV	Óleos vegetais e gordura animal	Metflica
COMANCHE	Soja, Algodão, Sebo, Dendê e Mamona	Metflica
COOAMI	n.i	Metflica
COOMISA	Óleos vegetais e Gorduras Animais	Metflica
COOPERBIO	n.i	Ambas
COOPERFELIZ	Caroço do algodão, Soja, Sebo Animal e Pinhão Manso	Metflica
DHAYMERS	Óleo de soja, babaçu, mamona e gordura animal	Metflica
DVH	Várias	Metflica
FERTIBOM	Gordura animal e pinhão manso	Ambas
FIAGRIL	Soja e sebo animal	Metflica
FRIGOL	Sebo bovino	Ambas
FUSERMANN	Pinhão Manso, Nabo Forrageiro, Girassol e Soja	Etilica

Empresa	Matéria-Prima	Rota Tecnológica
GRANOL	Soja e Nabo Forrageiro	Ambas
	Soja	Ambas
	Soja	Ambas
INNOVATTI	Soja	Metílica
KGB	n.i	Metílica
NUTEC	Mamona	Metílica
OLEOPLAN	Soja	Metílica
OURO VERDE	Sebo bovino	Metílica
PETROBRAS	Algodão, Amendoim, Dendê, Mamona, Soja, e Gordura Animal	Metilica
	Algodão, Amendoim, Dendê, Mamona, Soja, e Gordura Animal	Metilica
RENOBRÁS	n.i	Etilica
SOYMINAS	Mamona, Canola, Nabo Forrageiro e Girassol	Metílica
SSIL	Soja	Metílica
TAUÁ	Soja, Girassol e caroço de Algodão	Ambas
USIBIO	n.i	Metílica
VERMOEHLLEN	Diversas oleaginosas e gorduras vegetais	Metílica

*n.i-não informado, Fonte: inquérito realizado a 200 usinas das quais se obteve 58 respostas

Tabela A.6-Capacidade de produção autorizada e estimada pela ANP das plantas de biodiesel no ano 2009

Empresa	Estado	Capacidade Anual estimada (m³/ano)
Abdiesel	Araguari / MG	2.160,00
ADM do Brasil Ltda.	Rondonópolis / MT	245.520,00
AGRENCO	Alto Araguaia / MT	235.294,10
AGROPALMA	Belém / PA	5.400,00
AGROSOJA	Sorriso / MT	28.800,00
AMAZONBIO	Ji Paraná/RO	16.200,00
AMBRA	Varginha / MG	864
ARAGUASSÚ	Porto Alegre do Norte / MT	36.000,00
BARRALCOOL	Barra do Bugres / MT	58.823,50
BIG FRANGO	Rolândia / PR	14.400,00
BINATURAL	Formosa / GO	30.240,00
BIO ÓLEO	Cuiabá / MT	3.600,00
BIOCAMP	Campo Verde / MT	55.440,00
BIOCAPITAL	Charqueada / SP	274.117,60
BIOCAR	Dourados / MS	10.800,00
BIOLIX	Rolândia / PR	10.800,00
BIOMINAS	Araxá / MG	10.800,00
BIONORTE	São Miguel do Araguaia / GO	29.411,80
BIOPAR	Nova Marilândia/MT	8.400,00
BIOPAR	Rolândia / PR	43.200,00

Tabela A.6- Continuação

Empresa	Estado	Capacidade anual estimada (m³/ano)
BIOTINS	Paraíso do Tocantis / TO	9.720,00
BIOVERDE	Taubaté/SP	88.235,30
BRACOL	Lins / SP	125.712,00
BRASIL ECODIESEL	Crateús / CE	108.000,00
	Floriano / PI	97.200,00
	Iraquara / BA	129.600,00
	Porto Nacional / TO	129.600,00
	Rosário do Sul / RS	129.600,00
	São Luis / MA	129.600,00
BSBIOS	Passo Fundo / RS	124.200,00
CAIBIENSE.	Rondonópolis / MT	5.400,00
CARAMURU	São Simão / GO	187.500,00
CESBRA	Volta Redonda / RJ	21.600,00
CLV.	Colider / MT	36.000,00
COMANCHE	Simões Filho/BA	120.600,00
COMANDOLLI	Rondonópolis / MT	3.600,00
COOAMI	Sorriso / MT	3.600,00
COOMISA	Sapezal / MT	4.320,00
COOPERBIO	Lucas do Rio Verde / MT	1.440,00
COOPERBIO	Cuiabá / MT	122.400,00
COOPERFELIZ	Feliz Natal / MT	2.400,00
DHAYMERS	Taboão da Serra / SP	9.360,00
DVH	Tailândia / PA	12.600,00
FERTIBOM	Catanduva / SP	42.000,00
FIAGRIL	Lucas do Rio Verde / MT	147.585,60
FRIGOL	Lençóis Paulistas / SP	6.000,00
FUSERMANN	Barbacena / MG	10.800,00
GRANOL	Anápolis / GO	190.588,20
GRANOL	Cachoeira do Sul/RS	168.001,20
GRANOL	Campinas / SP	90.000,00
INNOVATTI	Mairinque / SP	6.740,00
KGB	Sinop / MT	1.800,00
NUTEC	Fortaleza / CE	864
OLEOPLAN S.A.	Veranópolis / RS	237.600,00
OURO VERDE	Rolim de Moura / RO	6.120,00
PETROBRAS Biocombustível S.A.	Candeias / BA	56.520,00
	Quixadá / CE	56.520,00
	Montes Claros / MG	56.520,00
RENOBRÁS	Dom Aquino / MT	7.200,00
SOYMINAS	Cássia / MG	14.400,00
SPBio	Sumaré/SP	10.080,00
SSIL	Rondonópolis / MT	1.800,00

Tabela A.6- Continuação

Empresa	Estado	Capacidade Anual estimada (m ³ /ano)
TAUÁ	Nova Mutum / MT	36.000,00
USIBIO	Sinop / MT	7.200,00
VERMOEHLLEN	Rondonópolis / MT	1.800,00

Fonte:[40] Data da última atualização: 30/03/2009

*360 dias de operação

NOTA 1) A capacidade anual já contempla as restrições impostas pelos órgãos ambientais competentes.

Tabela A.7- Usinas por Estado Brasileiro

Estados	Total de Usinas	Funcionamento	Planejamento	Piloto	Construção
Acre	1	...	1
Amazonas	2	2	...
Pará	2	1	1
Rondônia	2	1	1
Roraima	1	1	...
Tocantins	4	1	...	1	2
Alagoas	2	...	1	1	...
Bahia	14	2	6	2	4
Ceará	6	1	1	4	...
Maranhão	3	1	...	1	1
Paraíba	1	1
Pernambuco	6	2	4
Piauí	2	1	...	1	...
Rio Grande do Norte	2	2	...
Sergipe	1	...	1
Goiás	13	3	2	1	7
Mato Grosso	48	11	9	...	28
Mato Grosso do Sul	10	...	5	...	5
Distrito Federal	2	1	1
Espirito Santo	3	...	1	2	...
Minas Gerais	16	2	4	3	7
Rio de Janeiro	6	1	...	3	3
São Paulo	29	8	6	3	12
Paraná	21	3	11	2	5
Rio Grande do sul	10	4	2	1	3
Santa Catarina	6	...	3	1	2
TOTAL	213	41	54	33	86

Fonte: Elaboração própria através de dados disponíveis em [49]

Tabela A.8-Capacidade de Produção de biodiesel (milhões de litros/ano) e glicerina gerada (ton/ano)

Ano	Capacidade de produção (Milhões de litros/ano)	Glicerina gerada (Toneladas/ano)
2008	3.292	329.200
2009	3.878	387.800
2010	4.500	450.000
2011	5.100	510.000
2012	5.700	570.000
2013	6.300	630.000
2014	6.900	690.000

Fonte: Elaboração própria através de dados disponíveis em [68] e [32].

Tabela A.9- Formulário enviado às usinas de biodiesel no território brasileiro:

Situação da Usina: Funcionamento () Construção () Piloto () Planejamento ()
Rota Tecnológica: Etflica () Metflica () Ambas ()
Principais Matérias-Primas:
Capacidade de produção (m³/ano):
Destino dado ao principal subproduto (glicerina):