



**Avaliação do potencial do óleo de Nim
(*Azadirachta indica*) como matéria-prima
para a produção de biodiesel**

Enrique Venere Gallardo

**Projeto Final de Curso em Engenharia de
Bioprocessos**

Orientadores

Prof^a. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Gisel Chenard Díaz, D.Sc.

Fevereiro de 2019

Avaliação do potencial do óleo de Nim (*Azadirachta indica*) como matéria-prima para a produção de biodiesel

Enrique Venere Gallardo

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do curso de Engenharia de Bioprocessos.

Aprovado por:

Prof. Estevão Freire, D.Sc.

Leonard Guimarães Carvalho, D.Sc.

Mariana Monteiro Fortes, D.Sc.

Orientado por:

Profa. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Gisel Chenard Díaz, D.Sc.

FICHA CATALOGRÁFICA

G162a Gallardo, Enrique Venere
Avaliação do potencial do óleo de Nim (Azadirachta Indica A. Juss) como matéria-prima para a produção de biodiesel / Enrique Venere Gallardo. -- Rio de Janeiro, 2019.
71 f.

Orientador: Yordanka Reyes Cruz.
Coorientador: Gisel Chenard Díaz.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia de Bioprocessos, 2019.

1. Biodiesel. 2. Pré-tratamento de óleo bruto. 3. Óleo de Nim. I. Cruz, Yordanka Reyes, orient. II. Díaz, Gisel Chenard, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Eu, Enrique, agradeço primeiramente a Deus, por permitir que chegasse até aqui.

Aos meus pais, Lucia e Manuel, por todo o suporte ofertado, incentivo e compreensão nesta longa trajetória. Proporcionando sempre a melhor educação moral e acadêmica possível. São meus exemplos de vida em todos os aspectos.

Não obstante, à Amanda Spinelli, que não pode estar conosco neste plano, mas sempre viverá em meu coração.

Às minhas orientadoras, professora Dr^a. Yordanka e Dr^a. Gisel, por toda contribuição, paciência, dedicação, imprescindíveis para a realização deste trabalho. Sem vocês nada disso seria possível.

À minha orientadora Dr^a, Eliana Flávia C. Sérvulo por todo o carinho, por todo o apoio e, principalmente, por acreditar em mim, não desistindo deste, possibilitando, assim, que este momento finalmente chegasse.

Aos meus amigos que me estiveram comigo durante todo o curso.

A todos os Professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro e a esta instituição maravilhosa pelos ensinamentos que me foram passados durante esse período.

A todos do laboratório GREENTEC, em especial a Dr^a, Carol, a Mayara, pelas análises feitas e ensinamentos passados

Meu muito obrigado a todos.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA



Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau do curso de Engenharia de Bioprocessos.

Avaliação do potencial do óleo de Nim (*Azadirachta indica*) como matéria-prima para a produção de biodiesel

Enrique Venere Gallardo
enrique_venere@yahoo.com.br
Janeiro de 2019

Orientadores Responsáveis: Prof^ª. Yordanka Reyes Cruz e Gisel Chenard Diaz

Mais de 80% do custo final de produção do biodiesel no Brasil é decorrente da matéria-prima. Aspecto este que aumenta o interesse na procura de novas fontes para esta indústria. Nesse cenário, o Nim (*Azadirachta indica*), oleaginosa de elevada produtividade (1.250 kg/ha.ano), torna-se uma excelente fonte de matéria-prima. Esta cultura também reúne outros atributos de interesse para amplos segmentos da sociedade brasileira, possui funções bactericida e inseticida, reconhecida facilidade de crescimento em campo, possui capacidade para suportar condições extremas de calor e poluição da água, melhora a fertilidade do solo além de reabilitar terras degradadas. No intuito de viabilizar a utilização comercial do óleo de Nim desenvolveu-se o presente trabalho, que teve como objetivo principal avaliar o potencial deste óleo como matéria-prima para a produção de biodiesel. Para isso partiu-se do óleo bruto de Nim, cedido pelo Laboratório Biológico Farmacêutico S.A. (LABIOFAM) da província de Holguín/Cuba, e definiu-se uma rota tecnológica que permitiu, a partir da inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo bruto prévia à transesterificação convencional, produzir um biodiesel de qualidade comercial. Adicionalmente, identificou-se que este precisa de aditivo antioxidante para atingir a especificação de qualidade, similar ao biodiesel de soja.

Palavras-chaves: Biodiesel; Pré-tratamento de óleo bruto; Óleo de Nim; Transesterificação.

Índice

	LISTA DE FIGURAS	VII
	LISTA DE TABELAS	VIII
	LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	IX
1	INTRODUÇÃO	1
1..1	Justificativa	1
1..2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	3
1..3	ESTRUTURA DO TRABALHO	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2..1	Biodiesel	5
2..1.1	Contexto histórico	5
2..1.1.1	Biodiesel no mundo	7
2..1.1.2	Biodiesel no Brasil	9
2..1.2	Definição	14
2..1.3	Especificações	14
2..1.4	Aplicações, Vantagens e Desvantagens	17
2..1.4.1	Aplicações	17
2..1.4.2	Vantagens	18
2..1.4.3	Desvantagens	19
2..1.5	Aspectos Ambientais, Tecnológicos, Sociais e Econômico.	20
2..1.5.1	Aspecto Ambiental	20
2..1.5.2	Aspecto Tecnológico	27
2..1.5.3	Aspecto Social	27
2..1.5.4	Aspectos Econômicos	28
2..1.6	Matérias-primas	29
2..1.6.1	Óleo de Nim (<i>Azadirachta indica</i>)	30
2..2	TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	33
2..2.1	Transesterificação	33
2..2.1.1	Transesterificação por Catálise Ácida	37
2..2.1.2	Transesterificação por Catálise Alcalina	39
2..2.2	Esterificação	42
2..2.3	Hidroesterificação	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3..1	Materiais	45
3..1.1	Matéria-prima	45
3..1.2	Catalisador	45
3..1.3	Outros reagentes	45
3..2	Métodos	46
3..2.1	Caracterização do óleo bruto de Nim	46
3..2.2	Pré-tratamento do óleo bruto de Nim	48
3..2.3	Verificação da qualidade do óleo pré-tratado de Nim	50
3..2.4	Produção e caracterização do Biodiesel	50
3..2.5	Elaboração do Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim	51

4	RESULTADOS	52
4..1	Caracterização do óleo bruto de Nim	52
4..2	Pré-tratamento do óleo bruto de Nim	54
4..2.1	Secagem	54
4..2.2	Refino Químico	55
4..3	Verificação da qualidade do óleo pré-tratado de Nim	55
4..4	Produção e caracterização do Biodiesel	56
4..5	Elaboração do Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim	57
5	CONCLUSÕES	60
5..1	Sugestões	60
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
7	APÊNDICE	66
7..1	ANEXO 1 – CÁLCULOS PRÉ TRANSESTERIFICAÇÃO	66
7..2	ANEXO 2 – TRATAMENTO DOS DADOS	67
7..3	ANEXO 3 – LAVAGEM	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação do preço do barril de petróleo	9
Figura 2: Demanda de biodiesel no Brasil de 2016 a 2026	13
Figura 3: Emissões de NOx por tipo de Combustível	22
Figura 4: Emissões de MP por tipo de Combustível	22
Figura 5: Emissões de CO por tipo de Combustível.....	23
Figura 6: Emissões de HC por tipo de combustível	23
Figura 7: Emissões de CH ₄ por tipo de Combustível	24
Figura 8: Emissões de RCHO por tipo de Combustível.....	24
Figura 9: Emissões de CO ₂ por tipo de Combustível	25
Figura 10: Ciclo fechado do carbono na produção de biocombustíveis	25
Figura 11: Redução da emissão de gases de efeito estufa por biodiesel.....	26
Figura 12: Mapa de Usinas no Brasil	28
Figura 13 : <i>Azadirachta indica</i> , Nim	31
Figura 14: - Flores (a) e frutos de Nim (b) (Fonte: Moraes et al., 2008).	32
Figura 15: Reação total de transesterificação.....	33
Figura 16: Reação por etapas da reação de transesterificação	33
Figura 17: Principais Ácidos Graxos presentes nas oleaginosas	34
Figura 18: Estrutura química de Monoglicerídeo (A), Diglicerídeo (B) e triglicerídeo (C).....	35
Figura 19: Glicerol	36
Figura 20: Efeito da água sobre reação de transesterificação	38
Figura 21: Diagrama simplificado do processo de catálise ácida para a produção de biodiesel	38
Figura 22: Diagrama de blocos do processo de catálise alcalina para a produção de biodiesel	40
Figura 23: Esquema da reação de esterificação de ácidos graxos e álcool.....	43
Figura 24: Etapas do processo de hidroesterificação	44
Figura 25: Reação de hidrólise	44
Figura 26: Reação de Esterificação.....	44
Figura 27: Óleo de Nim usado	45
Figura 28: Amostra de óleo bruto de Nim (a) medição (b) e secagem (c)	48
Figura 29: Tubo FALCON com óleo tratado pós centrifugação.....	49
Figura 30: Processo de Lavagem	50
Figura 31: Sistema reacional utilizado na reação de transesterificação	51
Figura 32: Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de Nim	52
Figura 33: Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de soja refinado.....	54
Figura 34: Secagem do óleo bruto de Nim	55
Figura 35: (A) Óleo de Nim, (B) Reação de esterificação, (C) Produto Centrifugado, (D) Secagem da fração apolar, (E) Lavagem (F) Fração apolar seca para transesterificação.....	55
Figura 36: (A) Reação de transesterificação, (B) Produtos da reação: (a)- biodiesel e (b)- glicerina bruta, (C) Lavagem do biodiesel, (D) Secagem do biodiesel	56
Figura 37: Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Capacidade de processamento de biodiesel e consumo obrigatório em 2017 e 2016 (milhões de litros)	13
Tabela 2: Especificações do Biodiesel	15
Tabela 3: Ponto de entupimento de filtro a frio	17
Tabela 4: Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro	30
Tabela 5: Composição em ácidos graxos (%) do óleo de Nim	32
Tabela 6: Estruturas de ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais	35
Tabela 7: Caracterização físico-química do óleo bruto de Nim	52
Tabela 8: Caracterização físico-química do óleo de Soja refinado.....	53
Tabela 9: Caracterização do produto final da reação de esterificação.....	56
Tabela 10: Caracterização físico-química do biodiesel de NIM	56
Tabela 12: Correspondência entre os graus Baumé e as densidades a 15°C.....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias e Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO _{2eq}	Equivalente de Monóxido de Carbono
CH ₄	Metano
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
C ₂ H ₅ -OH	Etanol
CG	Cromatografia Gasosa
ETBE	Etil Terbutil Éter
EN	<i>European Standard</i>
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
ISO	<u><i>International Organization for Standardization</i></u>
IEV	Inventários de Emissões Veiculares
MP	Material Particulado
MTBE	Metil Terbutil Éter
MUFA	<u><i>Monounsaturated Fatty Acids</i></u>
NBR	Normas Brasileiras
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
OVEG	Programa de Óleos Vegetais
PDE 2026	Plano Decenal de Expansão de Energia 2026
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROCONVE	Programa de Controle de Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de controle da Qualidade do Ar
PUFA	<i>Polyunsaturated Fatty Acids</i>
RCHO	Aldeídos Totais
RED	<i>Renewable Energy Directive</i>
SAFA	<i>Saturated Fatty Acids</i>
SO _x	Óxidos de Enxofre
SO ₂	Dióxido de Enxofre
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
USDE	<i>United States Department of Energy</i>

1 Introdução

1.1 Justificativa

Do total de energia primária consumida hoje no mundo 81,4% são oriundos de combustíveis fósseis, sendo que deste total, 56% são utilizados no setor de transporte. Sendo assim é possível verificar que o setor de transporte é o grande responsável pela utilização destes combustíveis, tais como: gasolina, querosene de aviação e diesel. Também é responsável pela emissão de grande quantidade de poluentes à atmosfera, tais como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), aldeídos totais (RCHO) e material particulado (MP), expressos como gás carbônico equivalente (CO_{2eq}) (NEYDA, 2008).

A utilização vertiginosa destes combustíveis fósseis para o suprimento de necessidades energéticas está levando a uma diminuição considerável das reservas mundiais. Mesmo com recentes descobertas de reservas tais como: as da Venezuela (296,5 bilhões de barris) e as do Brasil (15,3 bilhões de barris) há prognósticos de seu esgotamento nas próximas décadas (IEA, 2018).

Para agravar ainda mais este cenário a população mundial, hoje, com 7,6 bilhões de habitantes, terá um crescimento gradativo com o passar dos anos, onde estima-se que em 2100 haverá 11,2 bilhões de habitantes no planeta (HUMAN POPULATION, 2018).

Juntamente com o crescimento populacional crescerá a necessidade de utilização de meios de transportes, fazendo com que a quantidade de combustível necessário para suprir estes segmentos aumente levando a sua extinção em algumas décadas. Concomitantemente haverá, ainda, um aumento da poluição atmosférica e dos preços desta commodity, uma vez que sua oferta diminuirá.

Tendo em vista os problemas descritos anteriormente, a utilização de biomassa, mais especificamente de biocombustíveis, se tornará necessária e cada vez mais atrativa ao passar dos anos. Estes combustíveis de fontes renováveis, conhecidos como biocombustíveis, são substitutos diretos dos combustíveis de fontes não renováveis e podem se adequar facilmente à matriz energética já existente.

Embora a utilização de biocombustíveis possua vantagens evidentes tanto estratégicas quanto ambientais, há necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias ou meios de obtenção dos mesmos para que sua produção seja a mais eficiente e sustentável possível.

Dentre os biocombustíveis, destaca-se o biodiesel que pode ser produzido a partir de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Ao se utilizar, óleos e gorduras

vegetais de origem agrícola, ocorre em muitos casos, concorrência direta com a produção de alimentos, fundamentalmente em países com pouca área disponível para o mesmo.

O Brasil ainda não sofre com este problema, no entanto, os países da União Europeia já enfrentam essa limitação, o que motivou a recente aprovação de novas regras a serem seguidas com os biocombustíveis, por meio da diretiva de energia renovável de 2009 e sua revisão em 2015, onde os seguintes aspectos devem ser cumpridos (DIRETIVA, 2009 e DIRETIVA, 2015):

- Uma cota de 20% de toda a energia produzida no país deve ser de fonte renovável e 10 % dessa energia proveniente de fontes renováveis deve ser usada nos transportes. Logo, do total de energia renovável a ser usada no setor dos transportes, apenas 7% pode ser produzida a partir de culturas alimentares.
- Para ser considerado sustentável, os biocombustíveis devem atingir economia de gases de efeito de estufa de pelo menos 35% em comparação com os combustíveis fósseis. Este requisito de poupança subiu para 50% em 2017. Em 2018, elevou-se para 60%, mas, somente para as novas plantas de produção. Todas as emissões do ciclo de vida são consideradas ao calcular a economia de gases de efeito estufa. Isso inclui emissões de cultivo, processamento e transporte.
- Os biocombustíveis não podem ser cultivados em áreas de terra transformada, com estoque de carbono elevado, tais como, zonas úmidas ou florestas.
- Os biocombustíveis não podem ser produzidos a partir de matérias-primas cultivadas em terras com elevada biodiversidade, tais como, florestas primárias ou prados altamente biodiversificados.

Já fazendo uma prospecção de futuro ao citar os países da União Europeia como exemplo, mas não em um cenário tão longínquo da realidade brasileira, surge como uma excelente opção, a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima, óleo de Nim.

O óleo de Nim se tornou vantajoso para o pequeno e grande produtor por possuir diversas funções, agindo como bactericida, inseticida e também por controlar os nematoides, quando aplicado em forma de torta de Nim, associado com torta de mamona. Pode ser conciliado às práticas de controle biológico de pragas, uma vez que não afeta mamíferos e nem o meio ambiente. O Nim tem capacidade para suportar condições extremas de calor e poluição da água, melhora a fertilidade do solo e reabilita terras degradadas.

Diante dessas vantagens oferecidas tem-se utilizado, no Brasil por exemplo, esta cultura em volta das plantações de soja e de outras oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel como girassol e pinhão manso, com o intuito de protegê-la de ataques de pragas. Entretanto, por se tratar de uma oleaginosa poderia, ainda, ser utilizada na produção de biodiesel. Contribuindo positivamente na diversificação das matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis, sendo este um dos princípios e diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, instituído pelo governo federal em 2004.

Com o objetivo de viabilizar a produção de biodiesel a partir desta matéria-prima, foi realizada a pesquisa proposta nesta dissertação.

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Visando a produção de biodiesel a partir de matérias-primas mais baratas, redução do impacto ambiental e impactos sociais positivos apresenta-se este projeto final de curso que tem como objetivo geral o aproveitamento do óleo de Nim, como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Metodologia específica deste trabalho consistem em:

- Caracterizar o óleo de Nim usado como matéria-prima neste trabalho;
- Realizar etapa de pré-tratamento do óleo bruto de Nim;
- Definir a rota tecnológica a ser utilizada na produção de biodiesel de acordo com a qualidade do óleo tratado;
- Produzir biodiesel a partir do óleo pré-tratado de Nim;
- Caracterizar o biodiesel produzido, com foco na conversão a ésteres.
- Apresentar um fluxograma da rota proposta.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é composto por sete capítulos, sumarizados a seguir:

- Capítulo 1: A motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, dada a necessidade de reduzir o custo de produção do biodiesel, a partir de processar matérias-primas mais baratas, minimizar o impacto ambiental e benefícios socioeconômicos do mesmo. Além do mais, apresenta a justificativa e os objetivos geral e específicos do trabalho.
- Capítulo 2: Contém os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, tais como, abordagem sobre o biodiesel, definição e especificações de

qualidade, descrevendo ainda seus aspectos históricos, ambientais, tecnológicos, econômicos, sociais e projeções futuras.

- Capítulo 3: Materiais utilizados e a metodologia seguida durante a realização dos experimentos e elaboração do trabalho.
- Capítulo 4: Apresenta os resultados obtidos e discussões sobre os mesmos.
- Capítulo 5: Apresenta as conclusões obtidas com o presente trabalho.
- Capítulo 6: Apresenta as referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento da pesquisa.
- Capítulo 7: Apêndice

2 Revisão bibliográfica

2.1 Biodiesel

2.1.1 Contexto histórico

A história do biodiesel desenvolve-se concomitantemente com a história do século 20. Embora os combustíveis de origem orgânica só tenham surgido, como uma ideia viável, bem mais tarde, principalmente após a explosão do preço do petróleo, na década de 1970, no início do funcionamento dos motores diesel já há relatos de uso de óleo vegetal para movê-los.

O próprio Rudolf Diesel, inventor dos motores que levam seu nome, atestou o sucesso do uso de óleo de amendoim como combustível. O caso ocorreu na Exposição Mundial de Paris, em 1900. A companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. Essa experiência foi tão bem sucedida que apenas alguns dos presentes perceberam as circunstâncias em que a experiência havia sido conduzida. O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação”, registra o histórico do combustível realizado pelos autores do Manual de Biodiesel (KNOTHE, 2006).

Na verdade, o motor não apenas funcionou com o óleo vegetal como pôde-se perceber que o desempenho da máquina, em comparação com o uso do combustível fóssil, foi exatamente o mesmo. Mais tarde, Rudolf Diesel diria que seus motores também funcionaram bem, experimentalmente, com outros óleos vegetais, como o óleo de mamona e gorduras animais.

O inventor se empolgou com a descoberta e previu que, embora nos anos seguintes isso provavelmente não significasse uma substituição do petróleo, no futuro os óleos orgânicos poderiam ser muito importantes. “De qualquer forma, eles (os experimentos) permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos”, afirmou Diesel em uma palestra ao Institution of Mechanical Engineers (Instituto dos Engenheiros Mecânicos da Grã-Bretanha) (KNOTHE, 2006).

Diesel estava certo também sobre a primazia que os combustíveis de origem mineral teriam num primeiro momento. Os óleos vegetais, logo se perceberia, deixavam depósitos de carbono no motor que exigiam manutenção muito mais frequente e acabavam tornando a vida da máquina mais curta.

Após a morte de Rudolf Diesel, em 1913, o motor por ele desenvolvido foi capitalizado pela indústria do petróleo, que criou um óleo sujo e grosso, mais barato do que os outros combustíveis. Com o passar do tempo, os óleos vegetais foram esquecidos como uma fonte de combustível devido à abundância e o baixo custo os derivados de petróleo se tornaram os principais produtos no mercado (SAUL, 2009).

Só houve avanços na perspectiva do uso de combustíveis derivados de produtos orgânicos a partir do momento em que se percebeu que “a remoção da glicerina da molécula original de óleo vegetal gerava um combustível muito mais apropriado para os motores do tipo diesel”. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Isso ocorreu quando o belga George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, descobriu o processo de transesterificação, a reação que permite a obtenção do biodiesel moderno. A descoberta de Chavanne foi patenteada na Bélgica em 1937, e logo ganhou aplicação prática. No ano seguinte, o biodiesel obtido com a reação foi usado para movimentar os ônibus de uma linha entre as cidades de Bruxelas e Louvain.

Um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado foi o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores norte-americanos durante a década de 1940, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas, no período de guerra. (SOUZA, 2011)

Durante a Segunda Guerra Mundial, muitos países usaram óleos de origem vegetal como fonte de combustível ou pesquisaram esse uso. A necessidade de substituição do petróleo, que escasseava com as restrições impostas pelo conflito, era a principal motivação para essas tentativas.

O Brasil, por exemplo, proibiu a exportação de óleo de algodão “porque este produto poderia ser usado para substituir as importações de óleo diesel” (KNOTHE, 2006). China, Argentina e Índia têm relatos semelhantes de esforços para a substituição do diesel.

Com o final da Segunda Guerra em 1945, porém, a produção e a distribuição do petróleo pelo mundo se normalizaram, e as pesquisas para uso do biodiesel foram temporariamente abandonadas. Só seriam retomadas quase 30 anos depois, novamente por motivos políticos e econômicos.

Foi a crise do petróleo, a partir de 1973, que colocou cientistas e governos novamente atrás de uma alternativa viável para o combustível fóssil. A política dos maiores produtores mundiais de petróleo, agora unidos na Opep (Organização dos

Países Exportadores de Petróleo), fez reduzir a produção mundial e aumentou consideravelmente e sistematicamente os preços, fazendo com que muitos países decidissem apostar em programas que até então tinham poucas chances de sair do papel.

A onda de pressão causada pelos integrantes da Opep elevou o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65, mais de 400% (quatrocentos por centos), em apenas três meses. As vendas para os EUA e a Europa também foram embargadas nessa época, em represália ao apoio dado a Israel por esses países na Guerra do YomKippur (Dia do Perdão). Com isso, as cotações chegaram a um valor equivalente a US\$ 40 nos dias de hoje (essa crise aumentou a dívida externa brasileira em mais de 40%).

Aumentam nessa época e nos anos seguintes as pesquisas sobre combustíveis alternativos. Curiosamente, é dos anos 1980, justamente quando essa busca se intensificava, o primeiro uso na história da palavra “biodiesel”. O termo teria aparecido num trabalho chinês de 1988, sendo citado novamente em 1991 e a partir daí se disseminado pelo mundo (KNOTHE, 2006).

É nesse contexto que o Brasil passa a investir em combustíveis renováveis. O primeiro grande produto dessa busca seria o etanol, tema do Pró-Álcool. O segundo, o biodiesel.

2..1.1.1 Biodiesel no mundo

Muitas pesquisas, no mundo inteiro, vêm sendo desenvolvidas, o que demonstra o interesse global pelos temas: o esgotamento dos combustíveis de origem fóssil e o meio ambiente.

No contexto mundial pode-se citar relatos que após a primeira guerra mundial entre os anos de 1920 e 1930, Bélgica, Itália, Reino Unido, Portugal, Alemanha, Brasil, Argentina, Japão China e França foram países que se interessaram pela funcionalidade do novo combustível derivado dos vegetais (BIODIESELBR, 2007).

Vários relatos relacionados à baixa atomização e problemas adversos em motores que usaram continuamente esse combustível, que tem maior viscosidade do que o fóssil, aparecem na literatura. Na tentativa de superar estes problemas surgem misturas com combustível diesel derivado do petróleo ou com etanol, a pirólise e o craqueamento dos óleos.

Em agosto de 1937, G. Chavanne descobre e patenteia uma maneira de separar os ácidos graxos do glicerol e de substituir o glicerol por álcoois lineares de cadeia curta, usando o etanol (alcoólise) – surge aí a primeira citação sobre o que hoje conhecemos com biodiesel.

Já em meados de 1977, um cientista brasileiro inventou e submeteu para patente uma dita identidade e qualidade padronizada do biodiesel, de modo que esse foi o único processo até então a ter validade para a indústria automobilística. Ficou conhecido como o primeiro processo industrial para produção do biodiesel, por padrões internacionais. Expedito Parente, também criou outra patente para o bioquerosene, a qual está sendo desenvolvida pela empresa de Parente a TECBIO, que está trabalhando com a Boeing e a NASA (NEYDA, 2008).

Em meados de 1979 pesquisa sobre o óleo de girassol transesterificado, e refinando aos padrões de óleo diesel, foi iniciada na África do Sul (LOPES; FREITAS; RIBEIRO, 2012). Já em 1983, foi divulgada uma publicação internacional reconhecendo o biodiesel como combustível e em novembro de 1987, surge a primeira planta piloto para produção de biodiesel desenvolvida pela empresa austríaca, Gaskoks que, obteve as tecnologias do grupo *South African Agricultural Engineers* (Engenheiros Agrícolas Sul Africanos) (BIODIESELBR, 2007).

No início de 1990, a França lança a produção local de biodiesel, no caso o B5. A Renault, a Peugeot e outros fabricantes de motores certificaram seus produtos para o funcionamento com B5 e iniciaram testes para o B50. Período de grande crescimento local na produção de biodiesel em vários países. Quase no final dos anos 90 mais especificamente em 1998, o B100 torna-se disponível em quase toda Europa, o *AustrianBiofuelsInstitute*, identifica 21 países com projetos comerciais de biodiesel (BIODIESELBR, 2007).

Em setembro de 2005, nos Estados Unidos, especificamente no estado de Minnesota, oficializa-se a exigência de pelo menos 2% de biodiesel adicionado ao diesel convencional e em 2008, é publicada pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) a nova especificação que regula a qualidade do biodiesel (FERREIRA e CRISTO, 2016; ANA, 2012)

De acordo com números divulgados pelo *European Biodiesel Board* (EBB) em julho do ano 2007, a União Europeia duplicou a produção de biodiesel, depois de ter crescido 65% em 2006. De acordo com a EBB, existiam 185 unidades de biodiesel produzindo no bloco europeu e outras 58 em construção. Em 2006, o ranking de países que mais produziram foi encabeçado pela Alemanha, seguido por França, Itália, Inglaterra e Áustria. Em 2007, a Itália ultrapassou a França e a Espanha desbancou a Áustria do quinto lugar. A preocupação atual na União Europeia é de que se

desenvolvam novas medidas legislativas para garantir a meta de produção de biodiesel para 2020 (EUROPEAN BIODIESEL BOARD, 2018).

2..1.1.2 Biodiesel no Brasil

O Brasil desenvolveu, ao longo dos anos, inúmeras iniciativas acarretando em diversos programas de governo relacionados ao biodiesel, visando sempre incentivar o uso do mesmo.

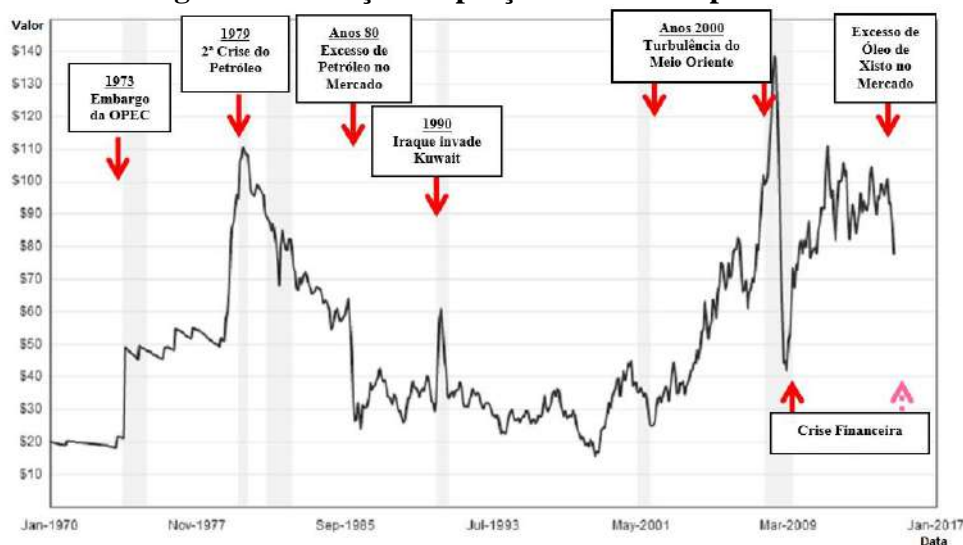
Devido às constantes flutuações e às altas nos preços do petróleo, vários programas foram implementados pelo Governo Federal como o Plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos (Pró-Óleo), em 1975, o Pró-diesel, em 1980, que usava inclusive “querosene vegetal” e o Programa de Óleos Vegetais – OVEG em 1983, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis (NEYDA, 2008).

Embora, tenha-se constatado a viabilidade técnica do biodiesel como combustível, esses programas foram paralisados devido ao impedimento da produção em escala industrial, pois os custos de produção do biodiesel eram mais elevados em relação ao diesel (PROBIODIESEL, 2018).

Entretanto, no transcorrer da história, o petróleo passou por flutuações sem seu preço em virtude de questões geopolíticas, como a Guerra do Golfo, em 1991; a alta dos preços no mercado internacional, início de 2000; as guerras do Afeganistão e Iraque, em 2002 e 2003, respectivamente; e, atualmente, principalmente por causa do aumento da demanda e da redução das reservas.

A Figura 1 demonstra as variações do valor do barril de petróleo em decorrência das crises e acontecimentos mundiais.

Figura 1: Variação do preço do barril de petróleo



Fonte: Adaptado de Crude Oil Price History (2017).

Mesmo diante de descobertas recentes de novos blocos de petróleo e, conseqüentemente, o aumento da produção nacional, o Brasil não conseguiu ser autossuficiente do diesel, pois, sua demanda, sempre superou, e muito, sua produção. Sempre houve a necessidade de apelar para fornecedores externos e importá-lo. Esse é um dos motivos pelo qual a diversificação da matriz energética é tão importante: autossuficiência além da diminuição da poluição ambiental (ZINANI, 2018).

Em 2002, o assunto voltou a agenda do governo com o intuito de avaliar a inserção do biodiesel na matriz energética. Muitas leis, programas e decretos foram criados com o objetivo de incentivar pesquisas, desenvolvimento e inserção do biodiesel **na matriz energética brasileira**, estipulando volumes mínimos de biodiesel no diesel e também diminuindo alíquotas fiscais, conforme sintetizado a seguir:

- Em 2002 foi criado o **Programa de substituição de Diesel de Petróleo-Probiodiesel (PROBIODIESEL, 2002)**.
- **Decreto s/nº de 23 de dezembro de 2003**, que institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia (Decreto s/nº, dezembro 2003).
- **Decreto de 2 de julho de 2003**, que institui Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia, propondo, caso necessário, as ações necessárias para o uso do biodiesel. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS, incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências (Decreto, julho de 2003).
- Em 2004 foi criado o **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel-PNPB (PNPB, 2004)**.
- **Decreto nº 5.298, de 6 de dezembro de 2004** que altera a alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados incidente sobre o produto que menciona (Decreto nº 5.298, 2004).
- **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**, que altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002. Introduzindo o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5%, em

volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Estabelece que o prazo para a introdução do biodiesel na matriz é de 8 anos após a publicação da lei, sendo de 3 anos o período, após tal publicação, para se utilizar o percentual mínimo obrigatório intermediário de 2%, em volume. Amplia o escopo de atuação da ANP, conferindo-lhe atribuições relacionadas com os biocombustíveis. Modifica a denominação da ANP, para Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Lei nº 11.097, 2005).

- **Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, DOU de 19/05/2005** que altera as Leis nºs 10.451, de 10 de maio de 2002, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005 - Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da CONFINS sobre as receitas decorrentes da venda desse produto e dá outras providências (Lei nº 11.116, 2005).
- **Decreto nº 5.448, de 20 de maio de 2005**, que regulamenta o § 1º do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, e dá outras providências (Decreto nº 5.448, 2005).
- **Decreto nº 5.457 de 06 de junho de 2005**, que reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel (Decreto nº 5.457, 2005).
- **Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008**, que altera o art. 4º do Decreto nº 5.297, de dezembro de 2004, que dispõe sobre os coeficientes de redução diferenciados das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel (Decreto nº 6.458, 2008).
- **A Lei 13.263/2016** determinou um cronograma de aumento do teor de biodiesel no diesel para os anos de 2017 (B8, que entrou em vigor em março), 2018 (B9) e 2019 (B10).
- Em dezembro de 2016, o **Programa RenovaBio** foi lançado pelo governo com os seguintes objetivos: fornecer uma importante contribuição para o cumprimento dos Compromissos Nacionalmente Determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris; Promover a adequada expansão dos biocombustíveis na matriz

energética, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis; e Assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e uso de biocombustíveis.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) teve início em 2005 e, até dezembro de 2016, foram produzidos 25 bilhões de litros pela indústria nacional (ANP, 2017b).

A Lei nº 13.263 (BRASIL, 2016) ampliou o percentual mandatório de biodiesel para 8% (B8), 9% (B9), e 10% (B10), em, respectivamente, doze, vinte e quatro e trinta e seis meses após a data de sua promulgação. A Resolução CNPE nº 11 (CNPE, 2017), publicada em 1º de março de 2017, dispôs a data de início da adição destes novos percentuais mandatórios como sendo primeiro de março de cada ano, a começar por 2017. Em reunião extraordinária do CNPE, realizada em 09 de novembro de 2017, o Conselho decidiu antecipar para março de 2018 o percentual obrigatório de 10% de biodiesel na mistura (ANP, 2017d).

A última atualização foi realizada em novembro de 2018 onde o Ministério de Minas e Energia (MME) publicou no Diário Oficial da União (DOU) resolução com o cronograma de aumento gradual do volume de biodiesel a ser adicionado ao diesel vendido no Brasil. A medida, aprovada pelo do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) no final de outubro, autoriza o aumento de 10% para 15% do volume de biodiesel.

O aumento no percentual será gradual. Em junho de 2019, será autorizado o aumento dos atuais 10% para 11% do percentual de biodiesel. O aumento se dará até 2023, quando o percentual de biodiesel na mistura deverá ser de 15% para o consumidor final.

2..1.1.2.1 Perspectiva da produção do biodiesel no Brasil

No estudo da EPE, que será apresentado neste tópico, assumiu-se como premissa de projeção que a adição de biodiesel ao diesel ocorrerá segundo a possibilidade prevista em lei. A partir da implantação da mistura B11 em junho de 2019, haverá o aumento progressivo do teor de biodiesel, visando atingir 15% em 2023 e 20% até 2025, para atendimento da NDC do Brasil, no âmbito do Acordo de Paris.

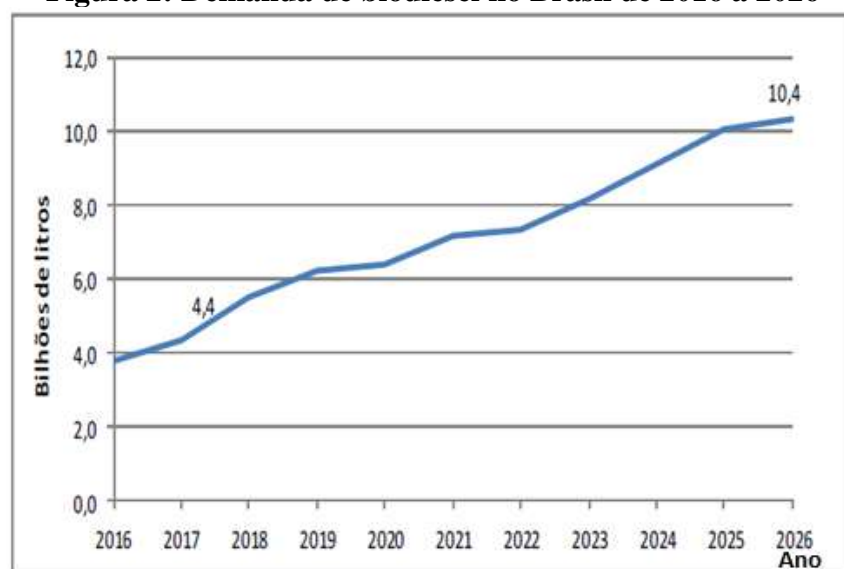
Nos próximos 10 anos, até 2026, o óleo de soja deverá permanecer como o insumo mais importante para a produção de biodiesel, o que acontece desde a implantação do PNPB. O Brasil é o segundo maior produtor mundial desta oleaginosa, e

há uma tendência de que a produção cresça vigorosamente nos próximos anos, o que poderá garantir os aumentos dos percentuais mandatórios de biodiesel (EPE, PDE 2026).

O sebo bovino é a segunda matéria-prima mais utilizada para a obtenção de biodiesel no Brasil, e deverá manter uma posição de destaque no horizonte decenal, embora seu percentual de participação possa diminuir, devido à entrada de novos insumos e ao aumento da participação do óleo de soja (EPE, PDE 2026).

As projeções de demanda de biodiesel deste estudo foram obtidas com base na previsão do consumo regional de óleo diesel. Este resultado está apresentado na Figura 2. (EPE, PDE 2026).

Figura 2: Demanda de biodiesel no Brasil de 2016 a 2026



Já a capacidade de processamento de biodiesel, a projeção do consumo obrigatório e os balanços regionais e nacional para 2017 e 2026 são apresentados na Tabela 1 (PDE, 2017).

Tabela 1: Capacidade de processamento de biodiesel e consumo obrigatório em 2017 e 2026 (milhões de litros)

Região	2017			2026		
	Capacidade Instalada	Consumo Obrigatório	Balanço	Capacidade Instalada	Consumo Obrigatório	Balanço
Norte	242	464	(222)	242	1.172	(931)
Nordeste	455	683	(228)	506	1.688	(1.182)
Sul	2.924	865	2.059	3.526	2.112	1.414
Sudeste	994	1.677	(683)	994	3.742	(2.748)
Centro-Oeste	2.920	669	2.251	3.478	1.654	1.824
Brasil	7.535	4.358	3.177	8.745	10.368	(1.623)

Fontes: EPE com base em ANP (2017d).

Para estimar a capacidade instalada em 2026 foram consideradas as atuais solicitações de aumento de capacidade e os novos empreendimentos que já estão autorizados pela ANP (EPE, PDE 2026).

Portanto, podemos notar que, mesmo com todo incentivo, em 2026 haverá um déficit de 1630 milhões de litros em todo o Brasil. Conclui-se que há um cenário de oportunidades criado pelas metas assumidas na COP 21, oriundo do Acordo de Paris.

2..1.2 Definição

Na Resolução nº 45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, publicada no Diário Oficial da União em 26 Agosto de 2014, define-se tecnicamente o biodiesel como:

“Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação” (RESOLUÇÃO ANP nº45, 2014).

Conforme mencionado, este biocombustível pode ser obtido através de fontes renováveis como óleos vegetais de origem agrícola, de óleos e gorduras animais, de microalgas e também utilizando óleos residuais de frituras e matérias graxas de esgoto. O mesmo tem viscosidade semelhante à do diesel automotivo, obtido por destilação fracionada do petróleo bruto. Pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos ou estacionários (ZANINI, 2018).

2..1.3 Especificações

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível - ANP, estabeleceu na mesma Resolução nº 45 de 25/08/2014, citada anteriormente, as especificações de qualidade do biodiesel de produção nacional (RESOLUÇÃO ANP nº45, 2014).

A Tabela 2 a seguir contempla todos os ensaios requeridos pela resolução 45 da ANP com suas unidades, limites e métodos:

Tabela 2: Especificações do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014					
Aspecto	LII (1) (2)				
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN-ISO3675 EN-ISO12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	–	6304	EN ISO 12937
(Redação dada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015)					
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN-ISO20846 EN-ISO20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554/15555 15553/15556	-	EN 14108(5) EN 14109(5) EN 14538(5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553/15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613/6890(8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771/15908 (5)	6584 (5)	EN-14105 (5) EN-14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344/15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5)/15344/15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5)/15344/15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342(5)/15344/15908(5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN-14112(5) EN-15751(5)

Fonte: Site ANP-www.anp.org.br (Resolução ANP nº45, 2014).

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de + 50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de + 150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Nota acrescentada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015).

A Tabela 3 especifica o ponto de entupimento de filtro à frio, estipulado para cada região brasileira nos meses do ano.

Tabela 3: Ponto de entupimento de filtro a frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
SP – MG – MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO – DF – MT – ES – RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR – SC – RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Site ANP-www.anp.org.br (Resolução ANP nº45, 2014).

2..1.4 Aplicações, Vantagens e Desvantagens

2..1.4.1 Aplicações

O biodiesel é um combustível para ser utilizado nos carros ou caminhões com motores a diesel, feito a partir das plantas (óleos vegetais) ou de animais (gordura animal). O mesmo, ainda, pode ser utilizado puro, ou em misturas com o diesel para ser utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão.

Existe uma nomenclatura adotada mundialmente para identificar a concentração de biodiesel em uma mistura. Trata-se da nomenclatura Bxx, onde xx é a porcentagem em volume do biodiesel na mistura diesel/biodiesel, como por exemplo o B5, B10, B20, B50 e B100 são combustíveis com uma concentração de 5%, 10%, 20%, 50% e 100% de biodiesel, respectivamente (LORA e VENTURINI, 2012).

As misturas mais comuns se encontram entre 5% e 20% de biodiesel e são as mais utilizadas no mercado mundial. Vale notar que outros países já usam teores de mistura de biodiesel iguais ou superiores ao B10, em vigor no Brasil, entre eles a Argentina (B10) e os Estados Unidos (até B20) (Caderno FGV, ano 4, n 8, BIOCMBUSTIVEIS, pag 70).

Para consumir estas misturas não é necessária nenhuma modificação nos motores, visto que o biodiesel tem propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel derivado de petróleo. Entretanto, no Brasil, como mencionado anteriormente, há a necessidade de testes com empresas diferentes em estados diferentes para que possamos alcançar esses valores, por exemplo o B15, expressos por lei. Além disso, quando adicionado ao óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre confere a este melhores características de lubricidade. A literatura considera a adição de entre 5% e 8% de ésteres como uma excelente alternativa para repor a lubricidade do combustível diesel afetada durante o hidrocessamento severo (ZINANI, 2018).

Além de combustível e lubrificante, o biodiesel possui outras aplicações: pode ser usado como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. O produto secundário da produção de biodiesel é a glicerina, que pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros.

2..1.4.2 Vantagens

Em se tratando de vantagens do biodiesel em relação ao diesel, inumeros fatos podem ser citados:

- O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral, o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em sua utilização (FURIGO, 2005 e WANG *et al.*, 2000).
- O biodiesel contém um valor muito baixo de enxofre, com valores menores que 0,001% massa. Também isento de compostos aromáticos, proporcionando assim uma combustão mais limpa e sem formação de compostos SO_x (gases responsáveis pela formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).
- A composição química homogênea e a presença de oxigênio (teor médio em torno de 11% volume) no biodiesel contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao diesel mineral, o que implica numa diminuição nos principais resíduos – material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%) e monóxido de carbono, CO (47%) (McCORMICK, 2001 e SCHUMACHER *et al.*, 2001).
- O biodiesel possui também um alto número de cetano (próximo ou superior a 56), ou seja, 20% maior do que o diesel mineral. Portanto tem maior poder de auto-ignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “à frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão dos motores diesel (NETO *et al.*, 2000 e WANG *et al.*, 2000).
- Sua viscosidade final é adequada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de

injeção) no processo de combustão (UNIVERSITY OF IDAHO, 1996; ARANDA D., MONTEIRO N. J., 2006).

- O biodiesel é degradável, não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nos quais for empregado. ((UNIVERSITY OF IDAHO, 1996; ARANDA D., MONTEIRO N. J., 2006)

2..1.4.3 Desvantagens

Algumas desvantagens do biodiesel em relação ao diesel são as seguintes:

- O biodiesel possui menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos. Isto pode comprometer a sua estabilidade durante armazenagem e utilização, porém, esta instabilidade pode ser sanada pela utilização de aditivos (NEYDA, 2008).

- O biodiesel, dependendo da matéria-prima a partir da qual é produzido, pode ter maior valor de ponto de névoa, ou seja, maior temperatura inicial de cristalização. Esta propriedade que está relacionada à fluidez e influência negativamente no bom funcionamento do filtro de combustível, bem como do sistema de alimentação do motor quando o mesmo é acionado sob baixas temperaturas. Esse inconveniente pode ser amenizado com uso de aditivos ou por meio de sua mistura com diesel mineral (NETO *et al.*, 2000).

- A combustão do biodiesel produz maior emissão de gases nitrogenados (NO_x), um dos responsáveis por provocar o fenômeno de chuva ácida e de destruir a camada de ozônio. Segundo Wang *et al.* (2008), sugeriram que o aumento nas emissões de NO_x (em torno de 11,60% em relação às emissões do diesel mineral e de 1 -15% em biodiesel) estaria relacionado às estruturas moleculares dos ésteres (comprimento da cadeia hidrocarbônica, quantidade de insaturações e de oxigênio presentes na molécula) que formam o biodiesel e ao aumento da pressão e da temperatura na câmara de combustão no momento da ignição no motor diesel.

- Atualmente há estudos em andamento com vistas de reduzir a formação de NO_x mediante o emprego de catalisadores adequados, identificação da fonte ou propriedade que pode ser modificada para minimizar estas emissões e a mudança do tempo de ignição do combustível, com a finalidade de alterar as condições de pressão e temperatura. Contudo, vários estudos apontam que com o uso de mistura B20, é possível obter a melhor relação entre a redução de emissões de

particulados de 47 %, em média, para o biodiesel puro e um eventual aumento de emissões de NO_x, de até 8 %. De acordo com o *National Renewable Energy Laboratory* (EUA) a mistura B20 não representa nenhum aumento de emissões de NO_x. (UNIVERSITY OF IDAHO, 1996; ARANDA D. e MONTEIRO N. J., 2006)

- O biodiesel possui um menor poder calorífico em relação ao diesel, ou seja, menor quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa quando é queimado. Entretanto, essa desvantagem frente ao diesel mineral é bastante pequena, na ordem de 5% e, como o biodiesel possui uma combustão mais completa, o consumo específico será equivalente ao do diesel mineral (Lei nº 11.097, 2005).

2..1.5 Aspectos Ambientais, Tecnológicos, Sociais e Econômico.

2..1.5.1 Aspecto Ambiental

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade de vida e do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Nos Estados Unidos, os combustíveis consumidos por automóveis e caminhões são responsáveis pela emissão de 67% do monóxido de carbono - CO, 41% dos óxidos de nitrogênio - NO_x, 51% dos gases orgânicos reativos, 23% dos materiais particulados e 5% do dióxido de enxofre - SO₂ (BIODIESELBR, 2011).

Além disso, o setor de transportes também é responsável por quase 30% das emissões de dióxido de carbono - CO₂, um dos principais responsáveis pelo aquecimento global. A concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% anualmente (BIODIESELBR, 2011).

O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Vários são os gases expelidos pelo tubo de escapamento dos veículos automotores, dentre eles podemos citar o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP), aldeídos (RCHO), hidrocarbonetos (HC), metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂).

Para controlar estas emissões e, conseqüentemente, a qualidade do ar, o Brasil conta com diversas leis e resoluções atualizadas desde os anos 1980. Programas

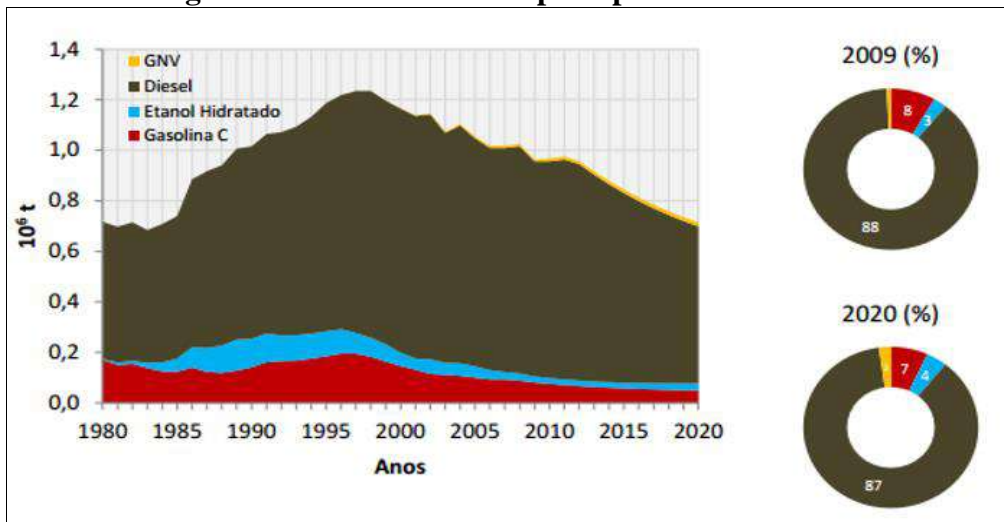
nacionais como o de controle da qualidade do ar (PRONAR), o de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) e o de controle da poluição do ar por motocicletas e veículos similares (PROMOT) foram criados a partir dessas leis (MMA, 2016).

Outra ferramenta utilizada são os Inventários de Emissões Veiculares (IEV), instrumentos que permitem analisar a quantidade, natureza e localização das emissões que ocorrem numa determinada região, durante um período de tempo pré-determinado. Os resultados dos inventários colocam em evidência os responsáveis pelas emissões, bem como os tipos de poluentes, avaliando a sua contribuição para a qualidade do ar, tendo como proposta final, um diagnóstico da situação da região em estudo, resultando em uma ferramenta fundamental para os órgãos responsáveis pela prevenção e controle da poluição (INVENTÁRIO NACIONAL, 2013).

De acordo com o estudo realizado pelo Ministério do Meio Ambiente, pela Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental e pelo Departamento de Mudanças Climáticas, a partir do Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas, é possível ter uma visão geral sobre a frota nacional veicular e sobre quais combustíveis contribuem para a emissão de poluentes à atmosfera (INVENTÁRIO NACIONAL, 2013).

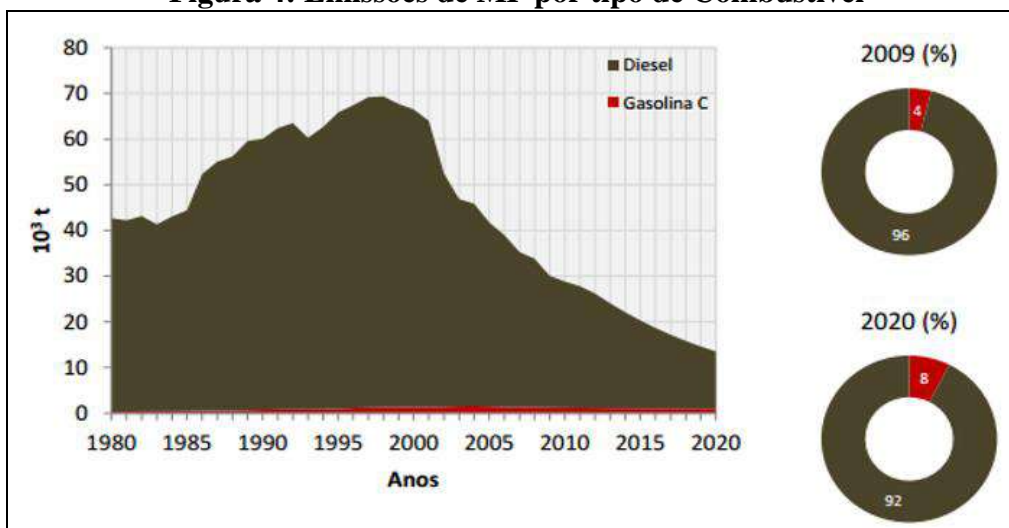
Neste estudo realizado pelo Ministério do Meio Ambiente, foi desenvolvido um demonstrativo da evolução de emissões de material particulado (MP), dos óxidos de nitrogênio (NO_x), do monóxido de carbono (CO), de hidrocarbonetos (HC), do metano (CH₄), de aldeídos (RCHO) e do dióxido de carbono (CO₂) por tipo de combustível conforme ilustrados nas Figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 respectivamente.

Figura 3: Emissões de NOx por tipo de Combustível



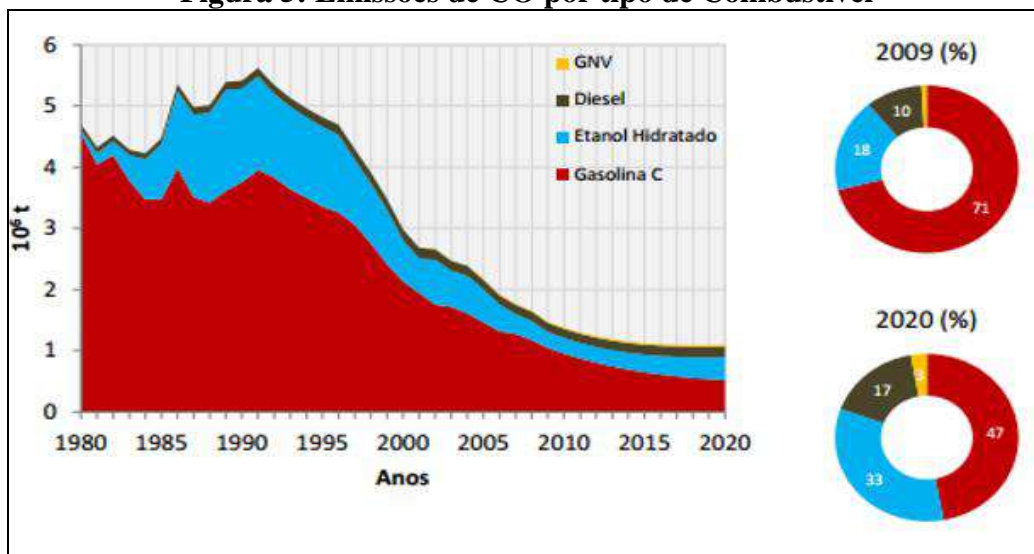
Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 4: Emissões de MP por tipo de Combustível



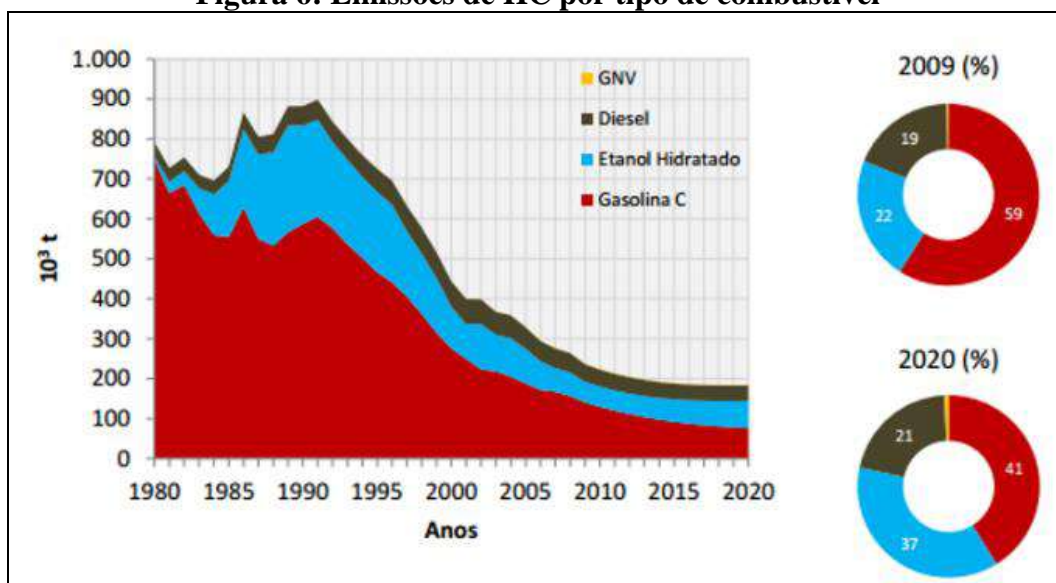
Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 5: Emissões de CO por tipo de Combustível



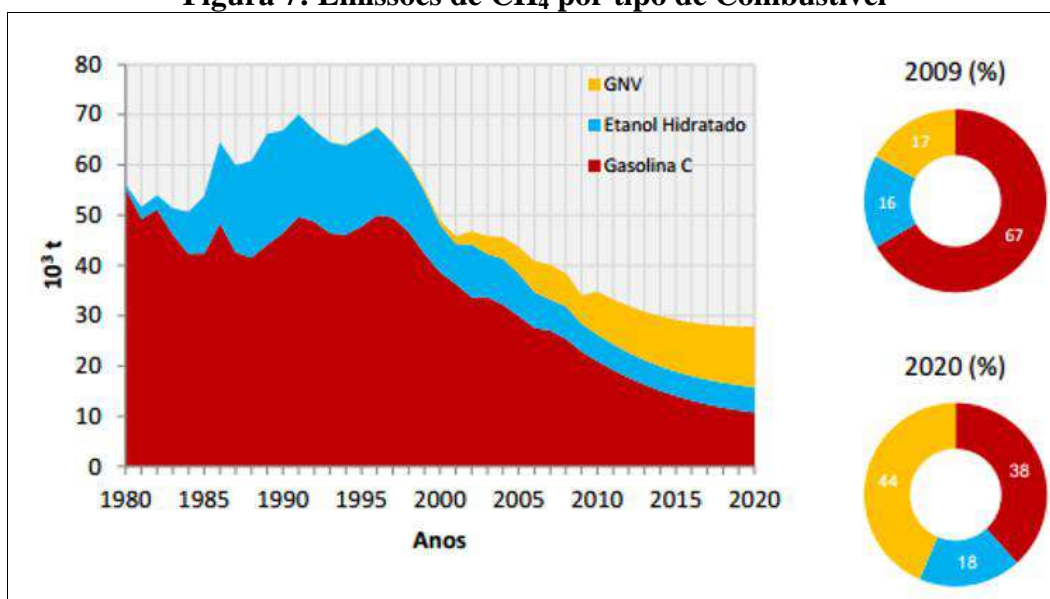
Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 6: Emissões de HC por tipo de combustível



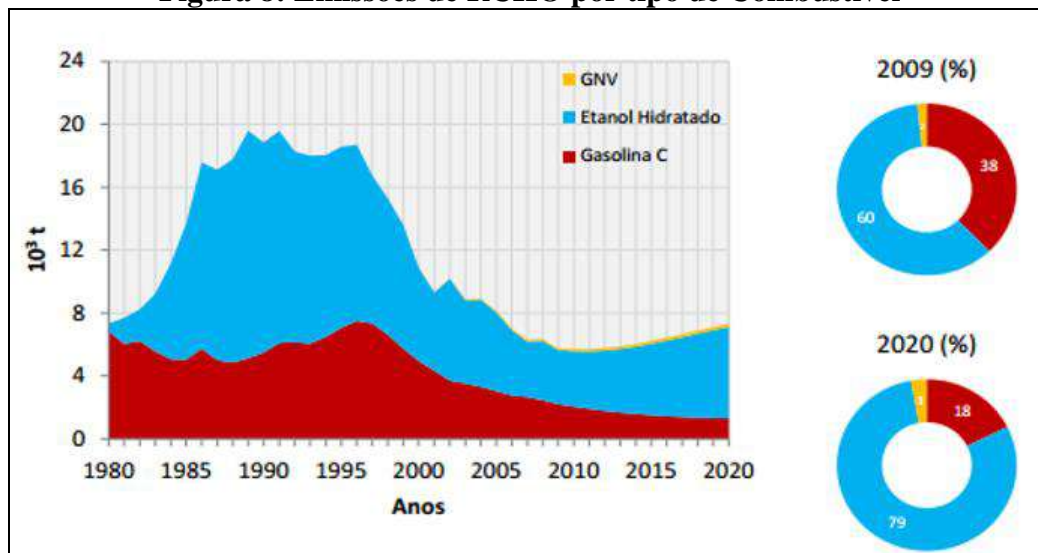
Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 7: Emissões de CH₄ por tipo de Combustível



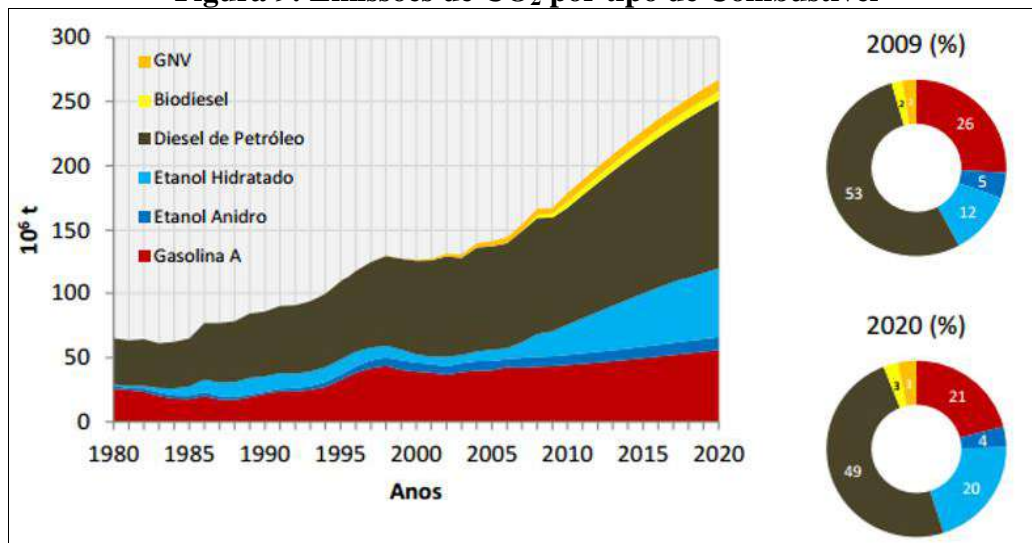
Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 8: Emissões de RCHO por tipo de Combustível



Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Figura 9: Emissões de CO₂ por tipo de Combustível

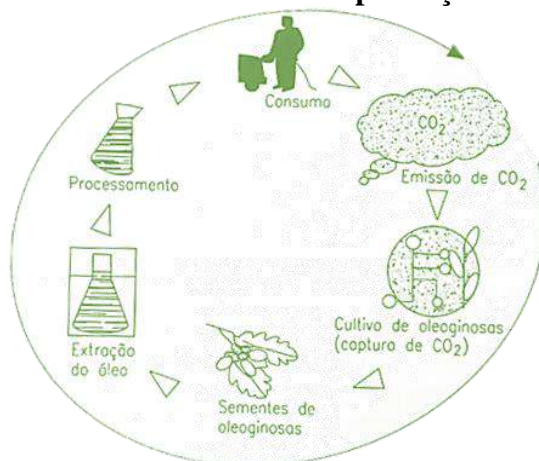


Fonte: INVENTÁRIO NACIONAL (2013)

Na tentativa de minimizar as emissões várias alternativas são utilizadas, tais como: uso de catalisadores, reagentes químicos e até a substituição dos combustíveis oriundos do petróleo por biocombustíveis (ZINANI, 2018)

Os biocombustíveis, provenientes de fontes renováveis como óleos e gorduras de origem vegetal e animal, são vistos por muitos como uma forma mais limpa de suprir as necessidades energéticas do setor de transporte. Segundo Puppán, D. (2001), seus benefícios ambientais têm como base principal o fato da quantidade de CO₂ emitida durante a combustão deste biocombustível no motor, corresponder à que foi sequestrada da atmosfera durante o crescimento das plantas, resultando em um ciclo fechado de carbono.

Figura 10: Ciclo fechado do carbono na produção de biocombustíveis

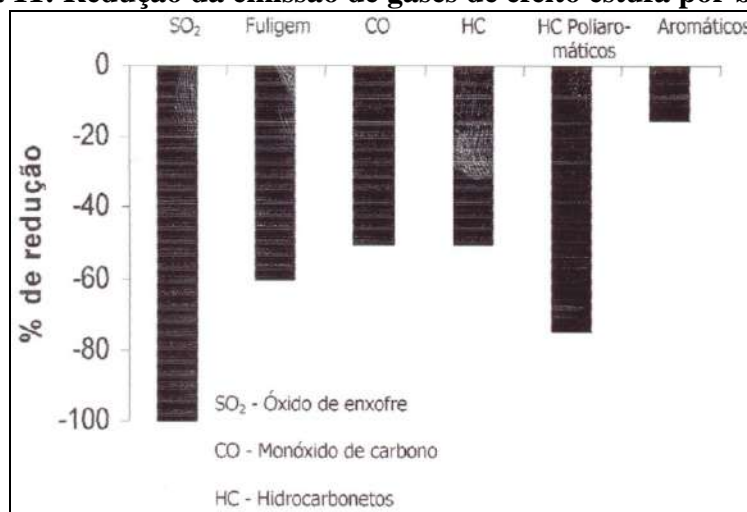


Fonte: SILVA e FREITAS (2008)

Adicionalmente, a combustão do biodiesel é mais limpa que a combustão do diesel derivado de petróleo, levando principalmente à redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), material particulado e óxidos de enxofre (NEWMAN, 1993).

A menor emissão de gases poluentes é uma das principais vantagens do uso de biodiesel. Barnwal&Sharma (2005), analisaram a emissão de gases poluentes pelas combustões de biodiesel e óleo diesel de petróleo, obtendo resultados favoráveis para o biocombustível. Conclui-se que o SO_2 é totalmente eliminado, a fuligem diminui em 60%, o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos diminuem em 50%, os hidrocarbonetos poliaromáticos são reduzidos em mais de 70% e os gases aromáticos diminuem em 15% conforme Figura 11 (BARNWAL e SHARMA, 2005).

Figura 11: Redução da emissão de gases de efeito estufa por biodiesel



Fonte: BARNWAL & SHARMA (2005).

Outro estudo realizado em 1998 pelos Departamentos de Agricultura (USDA) e de Energia (USDE) dos Estados Unidos, sobre a emissão de gás carbônico (CO_2) do biodiesel produzido de soja, considerando desde a produção agrícola até à queima no motor, e do diesel de petróleo, avaliando desde a extração até combustão, demonstrou que as emissões de CO_2 pelo B20 e pelo B100 foram, respectivamente, 15,7% e 78,5% menores que as do diesel derivado de petróleo.

Entretanto, esse mesmo estudo concluiu que a emissão de alguns gases é maior durante a combustão do biodiesel, como a de óxidos de nitrogênio (NO e NO_2), cuja soma aumenta em 2,6% na mistura B20 e em 13,3% no B100, e a de ácido clorídrico (HCl), que aumenta em 2,8% no B20 e em 13,6% no B100 (SILVA e FREITAS, 2008).

2..1.5.2 Aspecto Tecnológico

No aspecto tecnológico, quando se utiliza o biodiesel vários outros fatores o acompanham como: o desenvolvimento de novas tecnologias e o fortalecimento da indústria nacional.

A grande vantagem da utilização do biodiesel em motores já movidos a diesel é que não há necessidade de adaptação destes motores para sua utilização com injeção direta de combustível. Sendo que a utilização deste combustível puro ou misturado com o diesel mineral melhora o desempenho dos motores onde é empregado, pois tem alta lubricidade, aumentando com isso a vida útil do motor, e também possui maior ponto de fulgor, conferindo uma maior segurança durante seu manuseio e transporte (ZINANI, 2018)

2..1.5.3 Aspecto Social

O Brasil possui uma disponibilidade de área muito grande, onde é possível ter uma ampla diversidade de oleaginosas de acordo com a região, possibilitando um melhor aproveitamento do solo disponível no país. O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de promover a inclusão social, criou instrumentos políticos como: regimes tributários diferenciados com base na região de plantio, tipo de oleaginosa e categoria de produção (familiar ou industrial) e o Selo Combustível Social (INVENTÁRIO NACIONAL, 2013).

Este selo é concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA), que estabelece as normas e condições para os produtores industriais de biodiesel obterem benefícios tributários e financiamentos. Em contrapartida, o produtor industrial adquire matéria-prima de agricultores familiares, estabelece contrato com especificação de renda e prazo e garante assistência e capacitação técnica. (BIODIESELBR, 2017).

Dessa forma, o biodiesel proporciona empregos tanto no campo, a partir do plantio das matérias-primas e da assistência técnica rural, quanto na indústria, por meio da montagem e operação das plantas industriais, do transporte e da distribuição.

Atualmente, no Brasil, 55 usinas possuem autorização da ANP para produzirem biodiesel, sendo que somente 37 possuem o Selo de Combustível Social (Figura 12).

Figura 12: Mapa de Usinas no Brasil



Fonte: BiodieselBR (2017)

2..1.5.4 Aspectos Econômicos

Há uma dependência muito grande, não somente do Brasil, mas também de outros países do mundo, quanto à dependência de combustíveis não renováveis, que, aliado à quantidade esgotável das reservas e à concentração da matriz energética em petróleo, carvão e gás, impõe a busca de alternativas rumo a uma transição segura para um ambiente de oferta energética sustentável.

Devido ao Brasil ter uma grande área para plantio e uma fonte de recursos naturais muito grande, aspectos que estimulam a produção de biocombustíveis, o governo sempre procura diversificar as fontes de energia do país e reduzir a dependência do petróleo e do gás natural.

Em 2017, o consumo nacional de diesel foi de 54,7 bilhões de litros, sendo importados cerca de 12,9 bilhões de litros. O biodiesel pode representar uma diminuição destes valores, com a substituição de parte destas importações (ZINANI, 2018).

A utilização do biodiesel comercialmente, mesmo com valores baixos de mistura em torno de 10% de biodiesel no diesel, é capaz de gerar um grande mercado interno, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de petróleo.

O biodiesel poderia também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas e dependentes de geradores movidos a óleo diesel mineral, sendo que estas poderiam aproveitar as oleaginosas locais para a produção do biodiesel.

2..1.6 *Matérias-primas*

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, podendo ser obtidas de vegetais ou animais. Seus principais componentes são os ácidos graxos esterificados com glicerol, denominados triglicerídeos. A diferenciação entre um óleo e uma gordura é arbitrária, sendo assim são considerados gorduras aqueles triglicerídeos sólidos à temperatura ambiente e óleos aqueles que são líquidos à mesma temperatura (LORA e VENTURINI, 2012).

Os óleos e gorduras vegetais e animais que podem ser utilizados na produção de biodiesel podem ser classificados nos seguintes grupos descritos abaixo.

- **Óleos vegetais convencionais:** são óleos como, por exemplo, os de girassol e colza (canola), largamente utilizados na Europa, de soja nos EUA, coco nas Filipinas e óleo de palma (dendê) na Indonésia, Malásia e mais recentemente na Colômbia (VICENTE *et al.*, 2001; SHAHID *et al.*, 2008; KALAM *et al.*, 2002; SUMATHI *et al.*, 2008; BENJUMEA, 2007).
- **Óleos vegetais alternativos:** os óleos alternativos são aqueles extraídos de oleaginosas que se adaptam às condições específicas de cada país, tais como: *Camelina sativa* (Falso Linho), *Crambeabyssinica*, *Jatropha curcas* (pinhão-manso), *Brassicacarinata* (Mostarda-da-abissínia) e *Cynaracardunculus*. A *Jatropha* e a *Brassica* constituem alternativas para regiões muito secas. A *Cynara* deve ser plantada em cultivos plurianuais, de no mínimo dez anos de ocupação da terra (SCTHOMAS *et al.*, 2008).
- **Óleos vegetais geneticamente modificados:** são os óleos produzidos por oleaginosas geneticamente modificadas, normalmente possuem um alto teor de insaturados, como exemplo pode-se citar o óleo de girassol alto oleico.
- **Óleos usados:** óleo de fritura de alimentos provenientes de casas, condomínios e restaurantes. É uma matéria-prima mais barata quando comparada com as convencionalmente usadas na produção de biodiesel (Soja, Sebo, Algodão, etc.) Além disso, o aproveitamento dos óleos usados evita o despejo deste resíduo ao meio ambiente.

- **Gorduras animais:** são resíduos do tecido adiposo do gado, porcos e frangos (LEE *et al.*, 2002).
- **Óleos de outras fontes:** Lipídeos, de composição semelhante à dos óleos vegetais, provenientes de algas, microalgas, bactérias e fungos (SCTHOMAS *et al.*, 2008).

A matéria-prima representa praticamente 80% do custo de produção do biodiesel. Na Tabela 4 é possível verificar os elevados preços dos principais óleos vegetais e do sebo bovino no mercado brasileiro, segundo cotações diárias do mês de março de 2018 (UNIAMÉRICA, 2008.; ABOISSA, 2018).

Tabela 4: Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro

Produto	Preço (R\$/ton)
Óleo de Palma RBD	3.750,00
Óleo de Soja Bruto Degomado	2.845,50
Óleo de Soja Refinado	2.835,50
Óleo de Girassol Refinado	4.000,00
Sebo Bovino (Acidez 3,5 máx.)	2.500,00
Óleo de Mamona	1.500,00
Óleo Bruto de Babaçu	5.950,00

Fonte: UNIAMÉRICA (2008); ABOISSA (2018)

A alta de preços dos principais óleos vegetais no Brasil e no mundo tem provocado a procura de novas matérias-primas, principalmente, não alimentícias. Entretanto, em termos estratégicos, é importante para o PNPB, o desenvolvimento de culturas alternativas à soja como, por exemplo, o óleo de Nim.

2..1.6.1 Óleo de Nim (*Azadirachta indica*)

Devido a alta demanda, o governo brasileiro tem incentivado a produção de biodiesel a partir da diversidade oleaginosa que o país detém. Dentre tantas oleaginosas, destaca-se nesse estudo o óleo de Nim.

Azadirachta indica (Figura 13) é uma árvore originária da Índia e do Paquistão pertencente à família Meliaceae, ordem Rutales, e é encontrada normalmente em todo subcontinente Índico (Sidhuet al., 2003).

No Brasil, esta planta é popularmente conhecida como Nim ou Margosa. O Nim pertence à mesma família do mogno (*Swieteniamacrophylla*) e do cedro-rosa (*Cedrelasp*) e caracteriza-se por possuir madeira de alta qualidade, o que justifica o seu uso para diversas finalidades como produção de móveis, construção civil, batentes e portas, caixas e caixotes, lenha, carvão, etc. (Schmutterer, 1990 e Martinez, 2002).

O Nim estabelece-se melhor em regiões com baixa atividade pluviométrica e em solos arenosos, com pH variando de 6,5 a 7,5, a uma temperatura média de 20° C. Devido a estas características, esta planta está sendo muito utilizada no reflorestamento de áreas devastadas (Schmutterer, 1990 e Sidhu et al., 2003). O porte desta árvore pode variar de 15 a 25 m de altura, o diâmetro da copa de 8 a 12 m. As flores (Figura 14 a) são pequenas, brancas e bissexuadas, as inflorescências possuem 25 cm de comprimento. Os frutos (Figura 14 b) são lisos e possuem polpa envolvendo as sementes (Schmutterer, 1990 e Mossini e Kimmelmeier, 2005).

A árvore do Nim normalmente começa a produzir frutos após três a cinco anos. Torna-se completamente produtiva em 10, a mesma pode viver até 200 anos.

Figura 13 : *Azadirachta indica*, Nim



Figura 14: - Flores (a) e frutos de Nim (b) (Fonte: Moraes et al., 2008).



Na Ásia o Nim tem sido usado há séculos como planta medicinal. Possui diversas aplicações, em especial como anti-séptico, vermífugo, contraceptivo (espermicida), preparo de sabões medicinais, xampus, tônicos capilares, cremes e pastas dentais. Ele também tem sido utilizado no tratamento de diabetes, malária e doenças de pele, além de possuir propriedades antibacteriana e antivirais.

O óleo de Nim é o principal produto comercial resultante do processamento das sementes de Nim. Em pequena escala o óleo é obtido por prensagem, o do trabalho em questão, mas ele também pode ser extraído com solventes orgânicos.

As sementes de Nim caracterizam-se pelo alto conteúdo de óleo (30-50%), de acordo com Kumar e Parmar (1996) e Kaushik (2002). Este óleo é o principal veículo de solubilização dos limonóides.

A composição em ácidos graxos presentes no óleo é de grande importância para a determinação da qualidade do óleo. Kumar e Parmar (1996) e Kaushik (2002) realizaram análises por cromatografia gasosa em diferentes amostras de Nim e os resultados estão apresentados na Tabela 5. Nos dois trabalhos foi observado que o ácido oléico predomina nas amostras, seguido pelo linoléico, palmítico e esteárico. Essa predominância dos ácidos graxos insaturados torna o óleo de Nim muito fluido.

Tabela 5: Composição em ácidos graxos (%) do óleo de Nim

Ácidos graxos	Kaushik (2002)	Kumar e Parmar (1996)
<i>Saturados</i>		
Palmitico (C16:0)	20,03	17,57
Esteárico (C18:0)	14,43	16,52
<i>Insaturados</i>		
Oléico (C18:1)	43,63	63,62
Linoléico (C18:2)	20,71	0,63

Fonte: KAUSHIK (2002); KUMAR & PARMAR (1996)

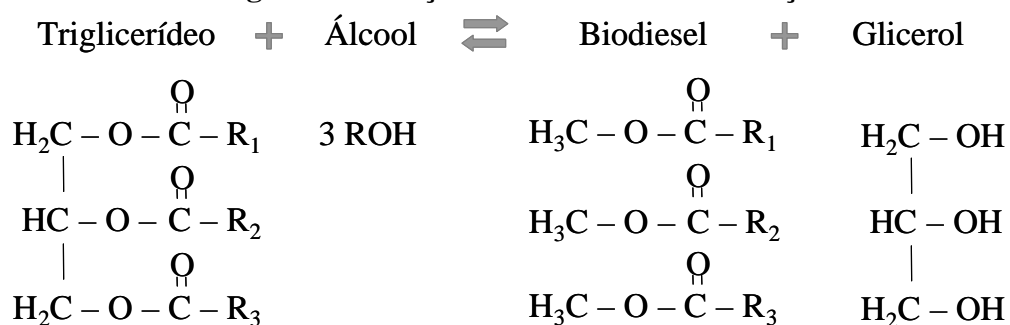
2..2 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

2..2.1 Transesterificação

Muito antes da invenção do motor a diesel por Rudolf Diesel, em 1853, os cientistas E. Duffy e J. Patrick foram os primeiros a conduzir o processo de transesterificação que tinha por finalidade inicial a produção de sabão. (DIYAUDDEEN *et al.*, 2012)

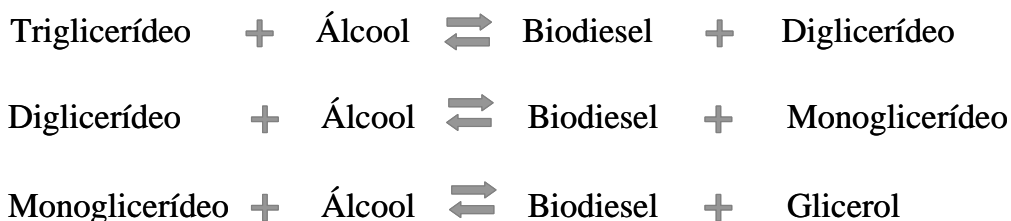
Segundo Lotero *et al.* (2006), a reação de transesterificação, também chamada de alcoólise, envolve a reação catalítica de triglicerídeos (presentes em óleos e gorduras) com um álcool de cadeia linear simples, tais como, metanol, etanol ou butanol, com a consequente formação de glicerol (subproduto) e monoalquilésteres que constituem o biodiesel (Figura 15) (LOTERO *et al.*, 2006 e SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Figura 15: Reação total de transesterificação



Na reação descrita anteriormente, uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de álcool, na presença de um catalisador (ácido ou base), para produzir primeiramente um diglicerídeo, depois um monoglicerídeo e finalmente glicerol e três moléculas de monoéster como mostrado na Figura 16.

Figura 16: Reação por etapas da reação de transesterificação



Todas as etapas da reação são reversíveis. Para favorecer o deslocamento do equilíbrio da reação para a formação de produtos utiliza-se álcool em excesso. No entanto, uma quantidade excessiva de álcool dificulta a recuperação do glicerol, de modo que a relação de álcool/óleo tem sido estabelecida empiricamente, considerando cada processo de maneira individual e é um dos principais fatores que influencia a transesterificação (LORA e VENTURINI, 2012).

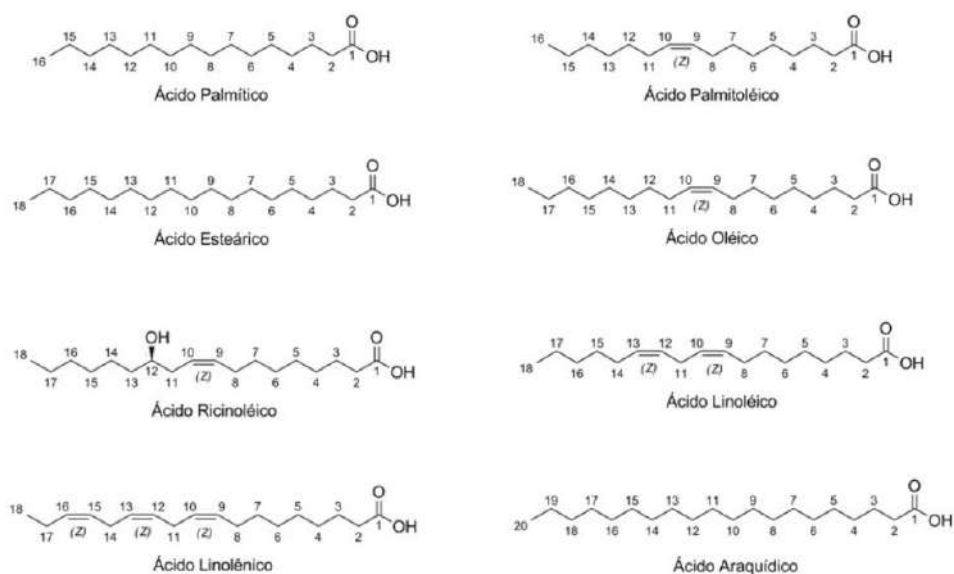
Esta reação pode utilizar como catalisador uma base ou um ácido, mas os catalisadores alcalinos são os preferidos, por produzirem uma reação mais rápida e menos corrosiva.

Durante o processo de transesterificação tanto alcalina quanto ácida, a matéria-prima reage com álcool na presença do catalisador, formando o produto de interesse juntamente com seu subproduto. Nestas reações, os compostos descritos abaixo estão presentes no início, durante e após a reação de transesterificação:

- ✓ **Ácidos Graxos:** São ácidos carboxílicos, compostos de cadeias lineares que podem ser saturadas ou insaturadas (duplas ligações), geralmente possuem um número par de átomos de carbonos com um comprimento variando entre 4 e 24 carbonos. Atualmente são conhecidos mais de 1000 ácidos graxos, mas 20 ou menos são encontrados em quantidades significativas em óleos ou gorduras de importância comercial. Os mais comuns são de 16 e 18 carbonos, onde os que tem uma cadeia menor que 16 carbonos são considerados ácidos graxos curtos ou médios e caso tenham 18 ou mais carbonos são considerado de cadeia longa (GUNSTONE *et al.*, 2007). Os ácidos graxos constituem 95% dos triglicerídeos, o restante são pequenos compostos solúveis como pigmentos (carotenos, clorofilas, xantofilas), ceras, esteróis (colesterol e fitoesterol) (ULLMANN'S, 2003).

A estrutura química e nomenclatura dos principais ácidos graxos é apresentada na Figura 17 e na Tabela 6.

Figura 17: Principais Ácidos Graxos presentes nas oleaginosas



Fonte: União Internacional de Química Pura e Aplicada. São Paulo, Brasil; 1968.

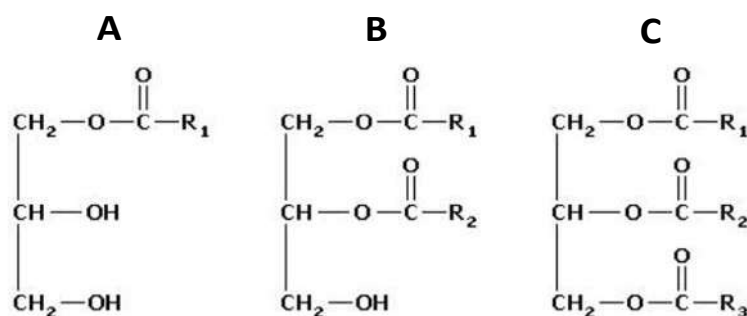
Tabela 6: Estruturas de ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	GRAU DE SATURAÇÃO
Ácido Láurico	C12:0	Saturado
Ácido Mirístico	C14:0	Saturado
Ácido Palmítico	C16:0	Saturado
Ácido Palmitoléico	C16:1	Mono-insaturado
Ácido Margárico	C17:0	Saturado
Heptadecanoico	C17:1	Mono-insaturado
Ácido Esteárico	C18:0	Saturado
Ácido Oléico	C18:1	Mono-insaturado
Ácido Linoléico	C18:2	Poli-insaturado
Ácido Linolênico	C18:3	Poli-insaturado
Ácido Araquídico	C20:0	Saturado
Ácido Eicosenoico	C20:1	Mono-insaturado
Ácido Behênico	C22:0	Saturado
Ácido Erúcido	C22:1	Mono-insaturado
Ácido Lignocérico	C24:0	Saturado

Fonte: SOUSA (2015)

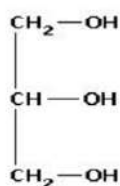
- ✓ Glicerídeos: Também conhecidos como Acilgliceróis são ésteres derivados de ácidos graxos de cadeia longa e glicerol (propanotriol). Podem ser compostos por 1 a 3 moléculas de ácidos graxos esterificados ao glicerol. Quando composto de 1 molécula de ácido graxo ligado ao glicerol é denominado monoglicerídeo, 2 moléculas diglicerídeo e 3 moléculas triglicerídeo, conforme mostrado na Figura 18 (GOULART, 2013).

Figura 18: Estrutura química de Monoglicerídeo (A), Diglicerídeo (B) e triglicerídeo (C)



Fonte: GOULART (2013)

- ✓ Glicerol: glicerol ou propanotriol é um composto orgânico pertencente à função álcool (Figura 19). É líquido à temperatura ambiente, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome origina-se da palavra grega glykos, que significa doce (SAFFIOTI, 1968).

Figura 19: Glicerol

Fonte: SAFFIOTI (1968).

- ✓ Éster: Os ésteres são compostos orgânicos oxigenados que são formados pela reação química entre um ácido carboxílico e um álcool. Apresentam o grupo funcional, composto por dois átomos de oxigênio e dois radicais R.
- ✓ Álcool: Os álcoois são substâncias alifáticas mono-hídricas primárias ou secundárias que possuem de um a oito átomos de carbono. Em princípio, qualquer álcool alifático de cadeia curta é apropriado para ser reagente numa reação de transesterificação, entretanto os melhores são aqueles de baixo peso molecular (C1-C4). Quanto menor for o tamanho da cadeia, maior será a capacidade de reação deste álcool. As reações que utilizam álcoois de cadeias longas devem ser realizadas numa faixa de temperatura mais alta, ou então deve-se utilizar uma maior quantidade de álcool, ou catalisador, para que haja deslocamento no equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

Quando se utiliza etanol ou metanol com catalisadores básicos se obtém elevados teores de alquil-ésteres, porém como já mencionado o etanol requer uma temperatura de reação mais elevada em comparação com o metanol. Somente é possível obter rendimentos aceitáveis de propil e butil-ésteres usando catalisadores ácidos com temperaturas acima de 100°C. Os álcoois de cadeia ramificada reagem mais lentamente do que seus homólogos lineares (NIMCEVIC *et al.*, 2000).

A seguir são apresentados os dois álcoois mais utilizados e pesquisados para a produção de biodiesel.

Metanol: Também conhecido como álcool metílico ou álcool de madeira, porque antigamente era obtido através da destilação da madeira na ausência de ar. Hoje em dia pode ser produzido de diversas fontes tais como: gás natural, carvão, madeira, biomassa, etc. É incolor, tóxico, sua fórmula química é CH₃OH. É utilizado também para produzir o aditivo MTBE (*Metil Terbutil*

Éter), que misturado com a gasolina melhora a qualidade de combustão (TRUMPER *et al.*, 2007).

Etanol: Este álcool é muito interessante, pois permite obter um biodiesel em que os dois reativos, o óleo e o álcool, são derivados de fontes renováveis. No entanto, o etanol deve ser completamente anidro, pois qualquer quantidade de água presente, maior que 2%, pode fazer com que a reação química se inverta, e também, pode fazer com que ocorra a quebra molecular dos triglicerídeos, ocorrendo saponificação. O etanol pode ser obtido através de três principais tipos de matérias-primas sacarídeas (cana-de-açúcar, sorgo doce e beterraba); amiláceas (milho, trigo, mandioca, batata, etc.) e resíduos lignocelulósicos (madeira e resíduos agrícolas). É um líquido inflamável, incolor, menos tóxico que o metanol e sua fórmula química é C_2H_5OH . Também é utilizado para obter o aditivo ETBE (*EtilTerbutil Éter*) que é adicionado à gasolina para melhorar sua qualidade de combustão (MITTELBAACH *et al.*, 2004).

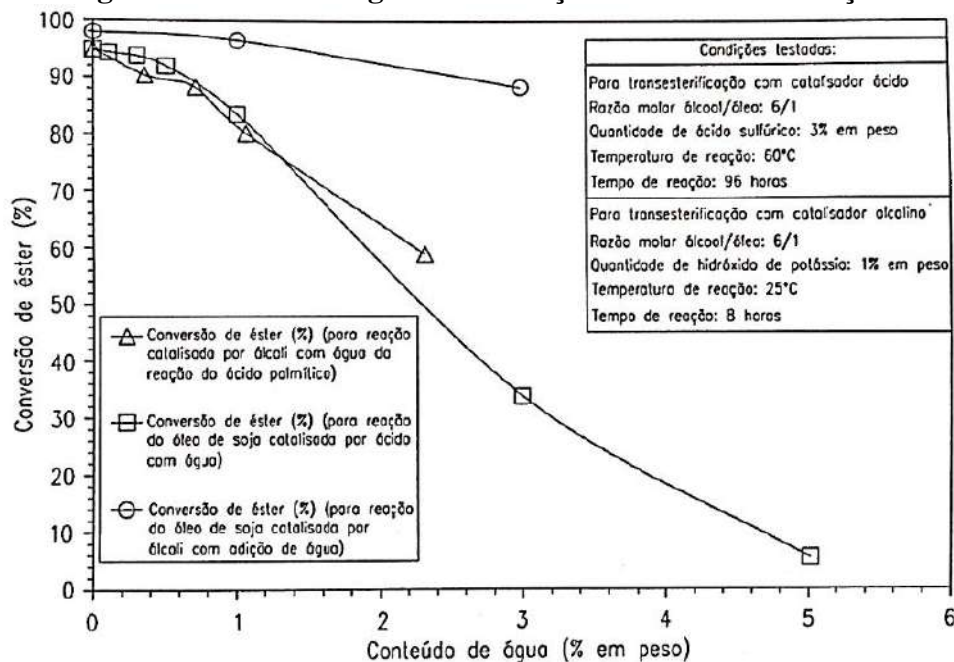
2..2.1.1 Transesterificação por Catálise Ácida

Na catálise ácida o processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Brønsted, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos. Estes catalisadores produzem elevados rendimentos em alquil-ésteres, mas, em contrapartida, as reações são muito lentas.

O principal uso dos catalisadores ácidos é na reação de esterificação. Nas reações de transesterificação os mais utilizados são catalisadores básicos como hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH).

Segundo Cakci e Sanli (2008), o processo de catálise ácida pode ser considerado com uma pré-etape, onde os ácidos graxos livres são convertidos em monoésteres (CANAKCI e SANLI, 2008). A quantidade inicial de catalisador utilizada neste pré-tratamento é calculada de acordo com a quantidade de ácidos graxos presentes na matéria-prima. O principal empecilho durante este pré-tratamento é a formação de um subproduto indesejável, a água. Quando os ácidos graxos livres reagem com o álcool, a água também é formada junto com os monoésteres, inibindo a conversão de ácidos graxos livres em ésteres. O efeito da água na reação é mostrado na Figura 20.

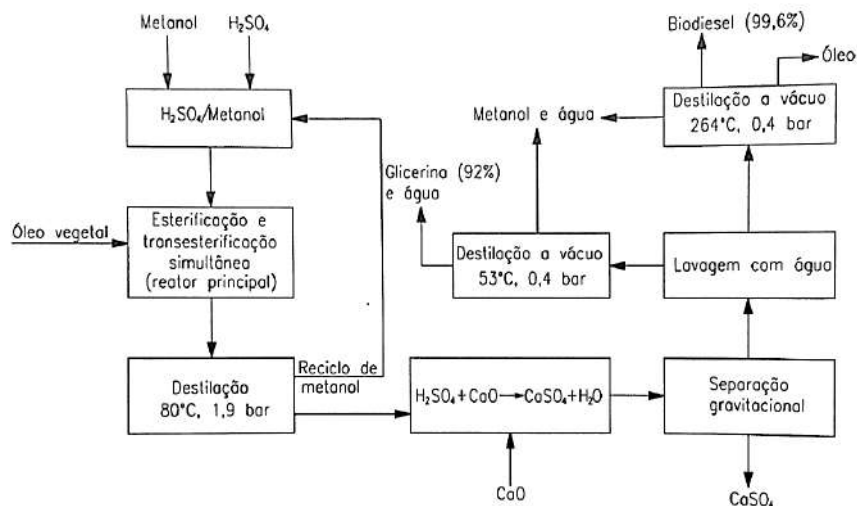
Figura 20: Efeito da água sobre reação de transesterificação



Fonte: LORA e VENTURINI (2012)

Geralmente, as reações de transesterificação catalisadas por ácidos, são executadas com elevadas razões molares de álcool:óleo, temperaturas e pressões de baixas a moderadas e com altas concentrações do catalisador ácido. Um diagrama do processo de transesterificação utilizando um catalisador ácido é mostrado na Figura 21.

Figura 21: Diagrama simplificado do processo de catálise ácida para a produção de biodiesel



Fonte: FREIER, M. (2005)

Os rendimentos de éster não aumentam proporcionalmente com o aumento da razão molar. Por exemplo, na transesterificação de óleo de soja com metanol (CH₃OH), com razão metanol:óleo de 3,3:1, usando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador,

conseguiu-se 77% de teor de éster. Já com uma razão metanol:óleo de 6:1 metanol:óleo, o teor de éster aumentou para 87,8%.

Relações molares mais elevadas não apresentam uma melhoria substancial, até o ponto em que se alcança um ponto máximo de razão molar (30:1), o qual conduz a um rendimento de aproximadamente 98,4%. A transesterificação catalisada por ácidos tem sido ignorada largamente por causa da sua baixa taxa de reação (reação lenta).

Já Al-Widyan e A-Shyoukh (2002) fizeram diversos experimentos para a produção de biodiesel a partir do óleo de dendê em diversas condições (WIDYAN e SHYOUKH, 2002). Os autores utilizaram ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e etanol (C_2H_5-OH) em diferentes concentrações e quantidades. A maior eficiência obtida foi para uma temperatura de reação fixada no ponto de ebulição da mistura ($90^\circ C$) e com o uso de etanol concentrado à 96%.

2..2.1.2 Transesterificação por Catálise Alcalina

Na reação de transesterificação por catálise alcalina o processo pode utilizar como catalisador metais alcalinos, alcóxidos, e hidróxidos, bem como carbonatos de sódio e potássio. Os catalisadores alcalinos, quando em reação, provocam uma elevada conversão dos óleos vegetais em biodiesel de boa qualidade. No entanto, levanta-se a questão da conversão dos óleos que contém significativas quantidades de ácidos graxos livres, os quais não podem ser convertidos em biodiesel. Estes ácidos graxos livres em solução reagem com o catalisador alcalino produzindo sabão e com isso inibindo a separação do biodiesel, da glicerina e da água de lavagem (água + metanol).

Os triglicerídeos são transesterificados em presença de um catalisador alcalino, sob pressão atmosférica e temperaturas que variam de $60^\circ C$ à $70^\circ C$, com excesso de álcool. Nesta reação, assegura-se que o álcali (NaOH ou KOH) completa a reação de transesterificação.

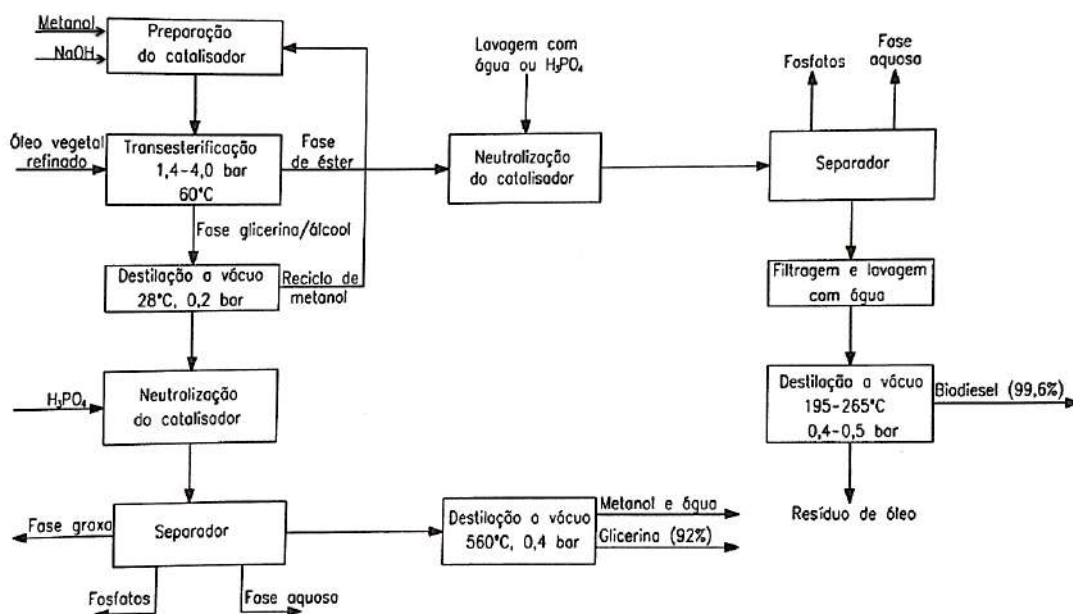
Podem ser utilizados como catalisadores alcóxidos de metais alcalinos como o CH_3ONa , mais ativos que os hidróxidos, com rendimentos mais elevados (na faixa de 98%) e tempo de reação mais baixo (na ordem de 30 min.), mesmo sendo aplicados em baixas concentrações molares (0,5M). Por outro lado, os hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos de metais alcalinos, mas menos reativos, entretanto, podem ser uma boa alternativa já que podem produzir as mesmas conversões, apenas aumentando a concentração do catalisador para 1M ou 2M. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998)

Neste processo de transesterificação alcalina, grande parte do metanol e da glicerina podem ser recuperados. A glicerina precisa ser removida para assegurar que não seja convertida em formaldeído ou acetaldeído durante a queima do biocombustível (FREIER, 2005).

A transesterificação de óleos e gorduras catalisada por álcalis é muito mais rápida do que a transesterificação catalisada por ácidos. Na primeira etapa, reação da base com o álcool, se produz um alcóxido que é um catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonil do triglicerídeo origina uma espécie tetraédrica intermediária, na qual são formados o alquil-éster e o correspondente ânion do diglicerídeo. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo da mistura de alquil-ésteres a glicerol (MEHER *et al.*, 2006).

Na transesterificação alcalina o catalisador (KOH ou NaOH) é dissolvido no metanol vigorosamente dentro de um reator. O óleo é transferido para o reator de produção de biodiesel e então a mistura catalisador/álcool é bombeada para dentro do reator de óleo. Esta mistura final é agitada vigorosamente por 2 horas a 70°C em pressão ambiente. Uma reação bem-sucedida de transesterificação, produz duas fases líquidas: éster e glicerol cru. Um diagrama simplificado deste processo é mostrado na Figura 22.

Figura 22: Diagrama de blocos do processo de catálise alcalina para a produção de biodiesel



Fonte: Adaptado de: BALAT & BALAT (2008).

Para esta reação com catalisador alcalino, os glicerídeos e o álcool precisam ser anidros, pois a água provoca reações paralelas de saponificação que conduzem à

formação de sabão e diminuem os rendimentos de ésteres. Adicionalmente, para a transesterificação alcalina é requerido um baixo teor de ácidos graxos livres. Naiket *al* (1992), sugerem que a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras deve ser inferior a 3% para que a transesterificação seja eficiente (MEHER *et al.*, 2006). Já Ma e Hanna (1999), dizem que o teor de ácidos graxos livres deve ser menor que 0,5% (m/m).

Outro fator que vale salientar é o teor de fósforo na matéria-prima. Um teor elevado desse elemento pode acarretar uma não conformidade no teste de teor de cinzas (GERPEN *et al.*, 1999). Segundo a resolução ANP 45, estipula um teor máximo de cinzas sulfatadas de 200 mg/kg que pode ser reduzido através do processo de refino do óleo (RESOLUÇÃO ANP nº45, 2014).

Outro parâmetro que também pode influenciar na produção do biodiesel é a temperatura. A maioria dos pesquisadores concorda em que ao utilizar catalisadores homogêneos alcalinos a faixa de temperatura ótima está situada logo abaixo do ponto de ebulição do álcool, que para o metanol é entre 60°C e 70°C. A literatura nos mostra que a taxa de reação é fortemente influenciada pela temperatura de reação (NIM CEVIC *et al.*, 2000).

Na literatura estuda-se a transesterificação do óleo de soja refinado com metanol, usando uma razão molar de 6:1, 1% de NaOH como catalisador e diferentes temperaturas (60°C, 45°C e 32°C). Depois de 1h de reação, é possível identificar a formação de éster a 60°C e 45°C idênticas, e menor à temperatura de 32°C.

Segundo Srivastava e Prasad (2000), para o óleo de soja, o rendimento máximo de ésteres ocorre a temperaturas na faixa de 45°C a 80°C, com razão molar de álcool:óleo de 6:1.

O tempo de reação é outro fator que influencia na conversão dos óleos em ésteres, sendo que a conversão aumenta com o tempo de reação até que se alcance um limiar estável. Kim *et al.* (2004) estudaram a relação entre a taxa de conversão e o tempo de reação em reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol, usando razão molar metanol:óleo de 6:1, catalisadores de NaOH e Na/NaOH/ γ Al₂O₃, temperatura de 60°C e velocidade de rotação de 300 rpm. Neste caso o rendimento máximo de biodiesel foi alcançado em 1 hora, tanto na reação em sistema homogêneo (NaOH) quanto no sistema heterogêneo (Na/NaOH/ γ Al₂O₃). No sistema com catalisador homogêneo o rendimento máximo de produção do biodiesel foi mais elevado, quando comparado com o sistema heterogêneo (Kim *et al.*, 2004).

A razão molar é um dos fatores que mais influencia a reação de transesterificação de óleos e gorduras. Embora a razão molar álcool:triglicerídeo de 3:1 seja a mais utilizada na transesterificação, relações molares mais altas são usadas para acentuar a solubilidade e aumentar o contato entre as moléculas de triglicerídeo e álcool (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Estudos determinaram que a faixa de variação da razão molar metanol:óleo fica entre 3,3:1 e 5,25:1. A razão molar de 4,8:1 foi utilizada em vários estudos, com um rendimento de 97% a 98%, dependendo da qualidade da matéria-prima.

A metanólise de diferentes óleos a 25°C com 0,5%, 1,0% e 1,5% de KOH ou NaOH também foi analisada e o efeito da razão molar de 4,5:1, 6:1 e 9:1 sobre o rendimento de éster foi avaliado. Após concluir a pesquisa, Nim *cevicet al.* (2000), determinaram que os maiores rendimentos de ésteres foram alcançados com 1% de KOH, temperatura de 25°C, razão molar 6:1 e tempo de 30 min.

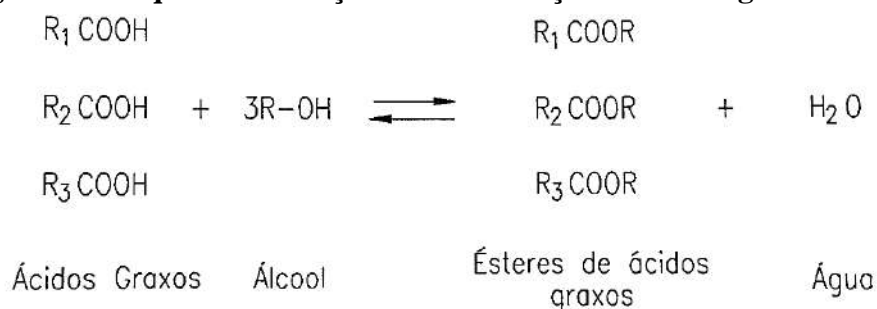
2..2.2 Esterificação

A esterificação é usada muitas vezes como uma reação de pré-tratamento de óleos e gorduras, que tem por finalidade reduzir o teor de ácidos graxos livres evitando assim a saponificação da matéria-prima.

O processo mais utilizado para a produção do biodiesel é a transesterificação, porém a esterificação tem sido aplicada em combinação com a transesterificação, para aproveitar o subproduto do processo de refino de óleos, rico em ácidos graxos, ou matérias-primas de baixa qualidade a fim de diminuir o custo de produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000).

A reação de esterificação envolve a reação de um ácido graxo livre com álcool (geralmente de baixo peso molecular) para produzir alquil-éster (biodiesel) e água (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Qualquer catalisador sendo ele ácido ou básico pode ser usado, sendo que os catalisadores alcalinos somente podem ser utilizados em elevadas temperaturas (a desativação do catalisador ocorre pela formação de sabão). Os catalisadores ácidos, tais como o ácido sulfúrico, requerem temperaturas de reação mais baixas e menores tempos de reação. Este ácido, utilizado com catalisador, também funciona como uma substância que absorve a água formada na reação garantindo um maior rendimento do processo (SCHUCHARDT *et al.*, 1998), conforme a Figura 23.

Figura 23: Esquema da reação de esterificação de ácidos graxos e álcool

Fonte: Adaptado de: KUSDIANA, D. & SAKA, S. (2004).

Tanto o metanol quanto o etanol podem ser utilizados na reação de esterificação, sendo que a reação com o metanol é mais rápida do que com etanol, conforme mostrado por PUPPÁN (2001).

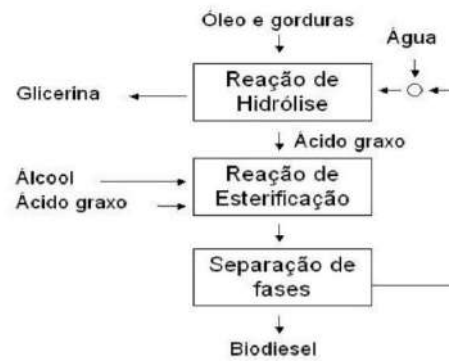
Para os autores Tiwari *et al.* (2007) e Wang *et al.* (2008), a esterificação é uma boa opção para o tratamento de óleos vegetais com altos índices de ácidos graxos livres, como foi demonstrado na esterificação do óleo de *Jatropha*, com índice de acidez de 14% m/m, e do óleo de fritura, com índice de acidez de 50% m/m, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador. Os parâmetros avaliados foram; quantidade de catalisador, tempo de reação e razão molar. Os resultados mostraram que com o uso deste processo, a acidez da *Jatropha* ficou abaixo de 2% e para o óleo de fritura o conteúdo de ésteres foi superior a 60% (TIWARI *et al.* (2007) e WANG *et al.* (2008)).

Para os autores Raspe *et al.* (2014) e Oliveira (2008) utilizando a rota reacional de esterificação do óleo contendo alto teor de acidez, utilizou-se razão molar de óleo-metanol na proporção de 1:6, temperatura de 70°C, concentração de catalisador na faixa de 2,0 % em relação à massa-base de óleo e tempo de residência reacional de 3h obteve resultados satisfatórios para prosseguir com a reação de transesterificação.

2.2.3 Hidroesterificação

A hidroesterificação é uma tecnologia recente de produção de biodiesel que permite o processamento de qualquer matéria-prima graxa, independentemente da umidade e do teor de ácidos graxos livres.

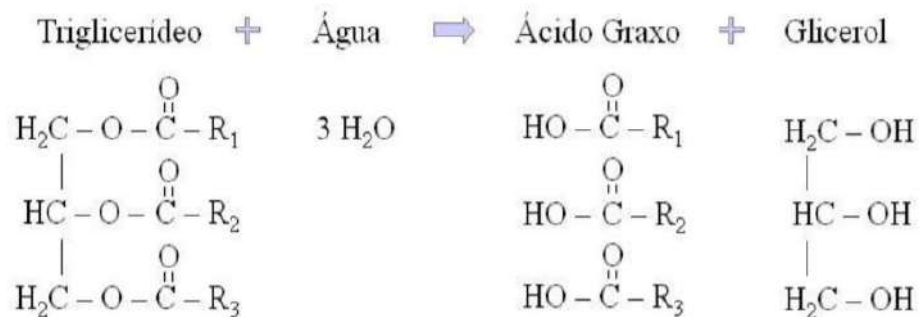
Quando comparado ao processo convencional de transesterificação, que gera sabões afetando o rendimento do processo e dificultando a separação biodiesel/glicerina, a hidroesterificação leva grande vantagem por diminuir este inconveniente. A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação conforme Figura 24 (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 24: Etapas do processo de hidroesterificação

Fonte: ENCARNAÇÃO, A. P. (2007).

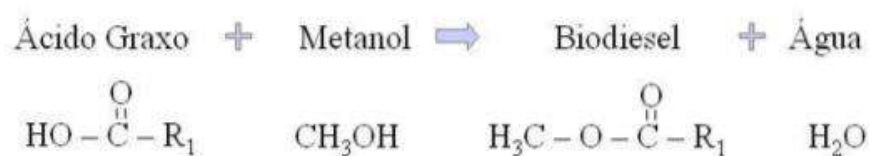
A reação de hidrólise inicial tem por finalidade aumentar propositalmente a acidez da matéria-prima a fim de prepará-la para a próxima etapa de Esterificação.

A reação de hidrólise consiste numa reação química entre o óleo ou gordura com água, produzindo ácidos graxos e glicerina, de pureza superior à produzida por transesterificação, conforme Figura 25. Independente da acidez e da umidade da matéria-prima, o produto final da hidrólise possui acidez superior a 99% (SRIVASTAVA, 2000).

Figura 25: Reação de hidrólise

Fonte: Adaptado de: KUSDIANA, D. & SAKA, S. (2004)

Após o processo de hidrólise a glicerina é removida e os ácidos graxos gerados são então esterificados com um álcool que “neutraliza” a acidez presente, conforme Figura 26. O biodiesel produzido por esta tecnologia tem elevada pureza. Neste processo a água produzida como subproduto é reutilizada na etapa de hidrólise.

Figura 26: Reação de Esterificação

Fonte: Adaptado de: KUSDIANA, D. & SAKA, S. (2004)

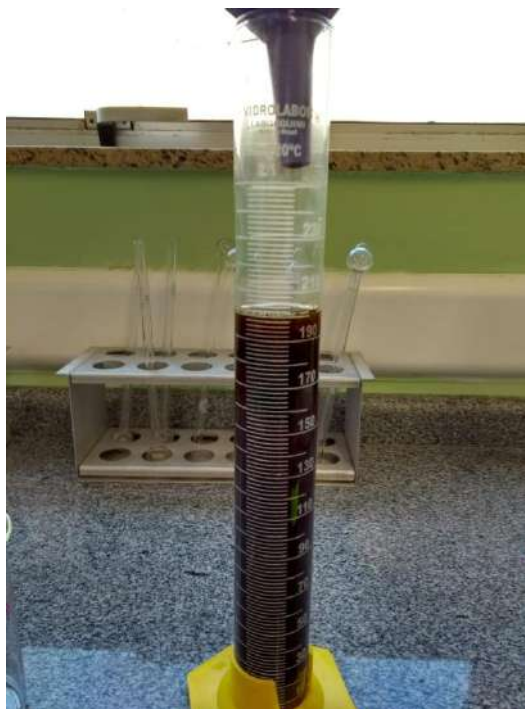
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 *Matéria-prima*

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o óleo de Nim (Figura 27), cedido pelo Laboratório Biológico Farmacêutico S.A. (LABIOFAM) da província de Holguín, Cuba, conforme Figura 27.

Figura 27: Óleo de Nim usado



3.1.2 *Catalisador*

O catalisador homogêneo utilizado na etapa de transesterificação do óleo de Nim pré-tratado foi o hidróxido de sódio PA, Proquimios Comércio E Indústria Ltda.

3.1.3 *Outros reagentes*

Outros reagentes utilizados no desenvolvimento experimental são apresentados a seguir. Utilizou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20 Bé na etapa de pré-tratamento, álcool metílico na etapa de transesterificação e ácido fosfórico tanto no pré-tratamento quanto na lavagem do produto da transesterificação, com o objetivo de neutralizar o catalisador básico (hidróxido de sódio).

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização do óleo bruto de Nim

A caracterização físico-química do óleo bruto de Nim foi imprescindível para definir se o biodiesel poderia ser produzido diretamente a partir do óleo bruto ou se seria necessária a inclusão de uma etapa de pré-tratamento. Para tanto utilizaram-se as seguintes análises:

✓ **Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)**

Definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama da amostra. A acidez de um óleo ou gordura, assim como os estados de rancificação, é uma característica bastante variável que dependem do estado ou condição dos lipídeos. Esta propriedade pode ser afetada pela presença de água, enzimas ou outras substâncias catalisadoras, envolvidas no processo de degradação. O índice de acidez foi determinado seguindo a norma da AOCS (*American OilChemists' Society*) Cd3d-63, utilizando titulador automático 848.

✓ **Teor de água (mg/kg)**

O teor de água foi obtido por titulação conforme método Karl Fischer (Schott, modelo Tritoline KF), com a finalidade de verificar a condição do óleo para as reações de obtenção do biodiesel. Este método é aplicável a concentração de água acima de 2 mg/kg, em líquidos que tenham viscosidade inferior a 100 mm²/s a 40°C. Esta análise foi determinada segundo o método oficial ASTM D-6304.

✓ **Índice de Iodo (g de I₂ 100 g⁻¹)**

É a medida do grau de insaturação (duplas ligações) de um óleo ou gordura é expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por grama da amostra. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos. O índice de iodo foi determinado seguindo a norma da AOCS Cd 1-25, utilizando o reagente de Wijs.

✓ **Densidade relativa à 25°C (Kg m⁻³)**

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada. Densidade relativa ou massa específica é a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade de volume a uma temperatura estabelecida (nesse caso 25°C). Este método abrange a determinação da densidade ou densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos que podem ser manuseados normalmente como líquidos à temperatura de teste entre 15°C e 35°C. Ele consiste em introduzir um pequeno volume (aproximadamente 0,7 mL) de amostra líquida dentro de um tubo de amostra oscilante e

a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com o dado de calibração para determinar a densidade da amostra. A densidade relativa foi determinada seguindo a norma ASTM D-1298, no equipamento Anton Parr DMA 4500.

✓ **Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa**

A técnica mais utilizada para análise do perfil em ácidos graxos dos lipídeos é a cromatografia gasosa (CG). Os ácidos graxos são encontrados nos alimentos como triacilgliceróis e em menor quantidade como ácidos graxos livres, sendo necessário convertê-los em substâncias com maior volatilidade a fim de reduzir a adsorção de solutos no suporte e superfície da coluna e melhorar a separação dos compostos. Ésteres metílicos são os derivados preferenciais utilizados nas análises por cromatografia gasosa. O método selecionado para preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi o método proposto por Hartman e Lago (1973).

O método consiste de uma etapa de hidrólise (saponificação) com KOH (0,5 mol/L) em metanol seguido por esterificação com o reagente preparado pela mistura de cloreto de amônio-ácido sulfúrico-metanol. O uso de cloreto de amônio segundo os autores aumenta a eficiência do reagente e reduz efeitos drásticos, pois há um equilíbrio entre o ácido sulfúrico (ou metil hidrogênio sulfato) e o ácido clorídrico formado. Nessa metodologia aplicou-se o seguinte procedimento: foram pesados em torno de 500 mg de óleo, adicionou-se 5,0 mL de solução de KOH 0,50 mol/L em metanol e a mistura foi levada para aquecimento em refluxo por 5 minutos. Após foram adicionados 15,0 mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,0 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecida por aproximadamente 15 minutos), a mistura foi aquecida em refluxo por mais 3 minutos e, em seguida, foi transferida para um funil de separação juntamente com 25,0 mL de éter de petróleo e 50,0 mL de água deionizada. Após agitação e separação das fases, descartou-se a fase aquosa. Adicionou-se 25,0 mL de água deionizada à fase orgânica, agitou-se e após a separação das fases, a aquosa foi descartada e o procedimento repetido. A fase orgânica foi coletada, o solvente evaporado em evaporador rotativo e o resíduo foi removido sob fluxo de nitrogênio. Os ésteres metílicos foram solubilizados em n-heptano para posterior injeção no cromatógrafo a gás (MILINSK, 2007).

A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de Nim, foi realizada no cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2010, com detector de ionização em chama (DIC), injetor do tipo split/splitless (injeção com ou sem divisão de fluxo) e uma

coluna capilar DB-23 (composição polar: 50% cianopropil-metilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0.25mm e espessura do filme de 0,25µm, marca Agilent. As injeções foram realizadas em duplicata. Os parâmetros operacionais estão dispostos no Anexo I.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 37 padrões externos de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma (C_{4:0}-C_{24:0}). A composição foi determinada pelo percentual das áreas relativas de cada pico característico de éster metílico de ácido graxo (EMAG) com a área total de picos do cromatograma (método de normalização). Os tempos de retenção dos analitos e as porcentagens de área dos picos correspondentes foram obtidos por o software GC-resolution versão 2.2 (Shimadzu). O equipamento utilizado foi o Cromatografo Gasoso (GC), Marca SHIMADZU, modelo GC-2010.

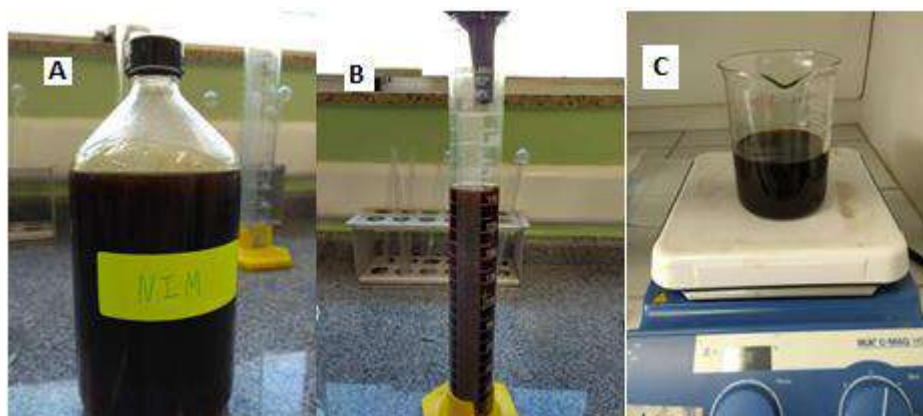
3.2.2 *Pré-tratamento do óleo bruto de Nim*

A partir dos resultados da caracterização físico - química do óleo bruto identificou-se a necessidade de incluir uma etapa de pré-tratamento, prévio à produção do biodiesel.

Nesta etapa seguiu-se o procedimento seguido abaixo:

- ✓ **Secagem:** O óleo de Nim coletado foi secado à temperatura de 80°C, usando para isso uma placa de aquecimento com agitação por uma hora. Para tanto, foram transferidos 200ml de amostra para um bécher de 350ml que foi colocado em placa de aquecimento como visto na Figura 28.

Figura 28: Amostra de óleo bruto de Nim (a) medição (b) e secagem (c)



- ✓ **Refino químico:** o óleo bruto seco passou por um processo de refino químico com o objetivo de reduzir a acidez e remover possíveis fosfatídeos (gomas). A reação foi realizada em um bécher de 350 mL centrado em uma placa de aquecimento e agitação

constante. O sistema reacional foi mantido sob agitação durante 30 min após a temperatura chegar aos 65°C.

Neste passo adicionou-se ao óleo bruto seco 0,02% m/m de ácido fosfórico, com concentração de 85%, assim que atingiu-se a temperatura de 65°C. Cálculos em Anexo I.

Após 15 minutos de reação adicionou-se 30% m/m de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20° Bé. Cálculos em Anexo II.

Ao término da reação, a amostra foi transferida para tubos FALCON de 50ml e centrifugada durante 15 minutos a 3500 rpm. O produto da centrifugação pode ser visto na Figura 29.

Figura 29: Tubo FALCON com óleo tratado pós centrifugação.



Após a centrifugação, foi separado o óleo do material precipitado através de pipetas automáticas de 5ml e , posteriormente, de 1ml, para coletar todo o óleo possível. O óleo foi transferido para um funil de separação onde foi lavado com água destilada à temperatura de 60°C, visando a remoção de qualquer resíduo, até atingir pH=7 (Figura 30).

Figura 30: Processo de Lavagem

O óleo de Nim lavado foi secado à temperatura de 80°C, usando para isso uma placa de aquecimento com agitação por uma hora.

3..2.3 Verificação da qualidade do óleo pré-tratado de Nim

Nesta etapa determinou-se o índice de acidez e o teor de água do óleo pré-tratado. A partir dos resultados dessa caracterização identificou-se que o óleo, após tratamento, tinha a qualidade necessária para ser processado por transesterificação (índice de acidez < 0,7 mg KOH/g e umidade < 0,1 %). Garantindo desta forma a produção de um biodiesel que atenda as especificações de qualidade estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo – ANP.

3..2.4 Produção e caracterização do Biodiesel

Esta etapa é subdividida em alguns passos que serão descritos a seguir:

- ✓ O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina de 100g de óleo pré-tratado ($MM_M = 883,54 \text{ g/mol}$), empregando metanol e catalisador homogêneo de hidróxido de sódio (NaOH).

O sistema reacional foi mantido sob agitação constante durante 60 minutos à temperatura de 40°C (Figura 31). A condição escolhida para a transesterificação foi a de 1:9 (óleo:metanol) (ZINANI, 2018). Cálculos no Anexo III.

Figura 31: Sistema reacional utilizado na reação de transesterificação



- ✓ **Centrifugação:** Após a reação, o produto foi transferido para tubos FALCON de 50ml que foram centrifugados por 15 minutos a 3500 rpm com o objetivo de separar a fase polar, rica em glicerina.
- ✓ **Lavagem:** a fase rica em biodiesel foi submetida a varias etapas de lavagem até obter-se $\text{ph}=7$.
Na primeira etapa de lavagem utilizou-se uma solução de água quente, 60 °C, com 0,05% v/v de ácido fosfórico, para neutralização do catalisador e remoção do álcool não reagido. Cálculos no anexo IV.
Nas etapas seguintes utilizou-se apenas água destilada à temperatura de 60°C.
- ✓ **Secagem:** O biodiesel de Nim coletado foi secado à temperatura de 80°C, usando para isso uma placa de aquecimento com agitação por uma hora.
- ✓ **Caracterização físico-química do biodiesel:** A amostra de biodiesel foi caracterizada, seguindo os índices físico-químicos estabelecidos na Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014, todos os testes que foram realizados foram feitos em duplicata.

3..2.5 Elaboração do Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim

Depois de finalizados os testes experimentais preparou-se um fluxograma que resume as etapas da rota tecnológica de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim.

4 Resultados

4.1 Caracterização do óleo bruto de Nim

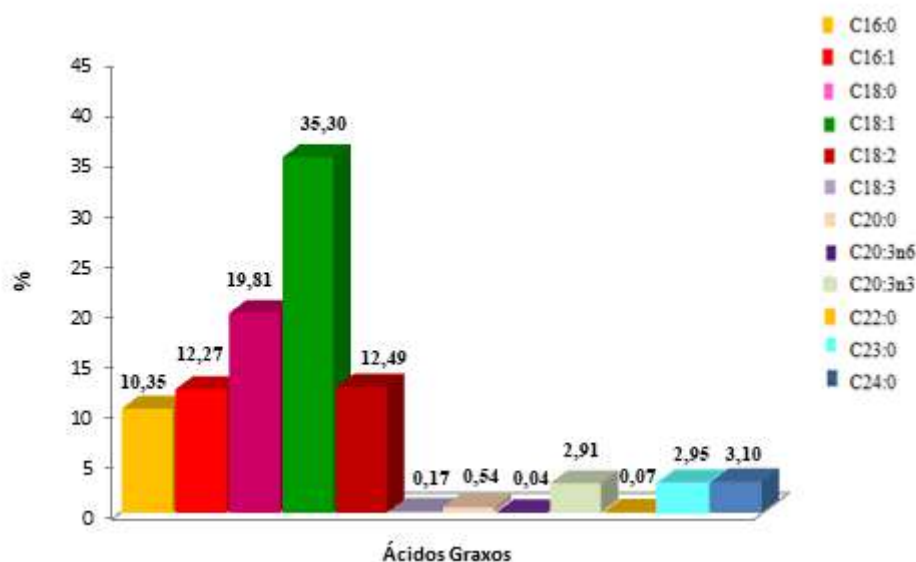
Conforme descrito no Capítulo 3, a caracterização físico-química do óleo bruto de Nim foi imprescindível para definir se necessária a inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo, prévia à produção do biodiesel.

Os resultados dessa caracterização são apresentados na Tabela 7. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 7: Caracterização físico-química do óleo bruto de Nim

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	METODOLOGIA	RESULTADOS
Aspecto	-	NBR 16048	Líquido marrom
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	ASTM D 1298	927,40
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	(ASTM D 45)	48,92
Índice de acidez	mgKOH/g	AOCS Cd3d-63	3,89
Teor de água	%	EN 6304	1,18
Índice de Iodo	gI ₂ /100g	AOCS Cd 1-25	64,00

Figura 32: Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de Nim



Analisando os resultados da caracterização, mostrados anteriormente, é possível verificar que o mesmo possui um índice de acidez e um teor de água elevado, quando comparado com um óleo refinado (índice de acidez < 0,7 mg KOH/g e umidade < 0,1%).

Desta forma, é recomendável realizar uma etapa de pré-tratamento com o objetivo de melhorar a qualidade da matéria-prima e garantir o processamento da mesma, pela rota de transesterificação, presente em todas as usinas de biodiesel do Brasil.

Segundo o índice de iodo obtido ($64\text{gI}_2/100\text{g}$), pode-se verificar que a matéria-prima trata-se de um óleo mais saturado que o óleo de soja (aprox. $125\text{gI}_2/100\text{g}$), principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil. É importante destacar que devido ao elevado grau de insaturação dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de soja todo o biodiesel produzido a partir do óleo desta oleaginosa precisa de aditivo antioxidante. O fato do Nim ser um óleo mais saturado é um aspecto positivo que poderia minimizar o uso de aditivos antioxidantes no biodiesel. Por outro lado, ele é mais insaturado que o sebo bovino que apresenta um índice de iodo de aprox. $50\text{gI}_2/100\text{g}$, aspecto que positivo quando se analisa ponto de congelamento.

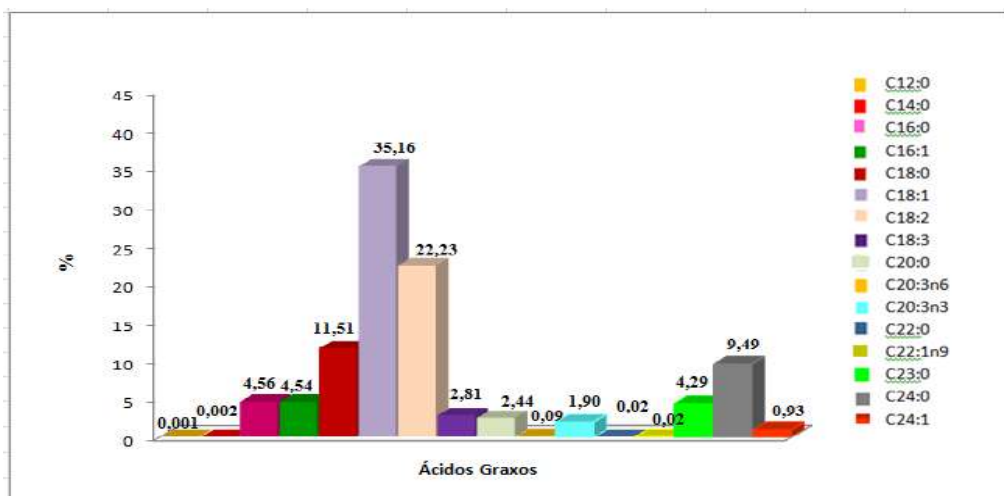
De acordo com o perfil lipídico do óleo bruto de Nim, apresentado na Figura 32, é possível identificar a seguinte distribuição de ácidos graxos: MUFA > SAFA > PUFA ($47,63 > 36,74 > 15,62$). Dentre os ácidos graxos destacam-se o C18:1 (ácido oleico), o C18:0 (ácido esteárico) e o C18:2 (ácido linoleico).

Para efeito de comparação, caracterizou-se e analisou-se o perfil de uma amostra comercial de óleo de soja refinado. Os resultados são apresentados na Tabela 8 e na Figura 33.

Tabela 8: Caracterização físico-química do óleo de Soja refinado

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	METODOLOGIA	RESULTADOS
Aspecto	-	NBR 16048	Líquido amarelo
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	ASTM D 1298	913,80
Índice de acidez	mgKOH/g	AOCS Cd3d-63	0,72
Teor de água	%	EN 6304	0,048
Índice de Iodo	$\text{gI}_2/100\text{g}$	AOCS Cd 1-25	122,00

Figura 33: Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de soja refinado



Verifica-se nos resultados anteriores que o óleo de soja refinado tem um teor de água e um índice de acidez baixo. O número de iodo elevado, devido à presença de elevado teor de ácidos graxos insaturados. Neste caso, a distribuição de ácidos graxos foi: MUFA > SAFA > PUFA (40,65 > 32,32 > 27,05). Sendo os ácidos graxos majoritários o C18:1 (ácido oleico) e o C18:2 (ácido linoleico).

4.2 Pré-tratamento do óleo bruto de Nim

Considerando as características físico-químicas do óleo bruto de Nim (índice de acidez = 3,89 mg KOH/g e teor de água de 1,18 %), não pôde ser utilizada diretamente a rota convencional de transesterificação na produção do biodiesel. Para garantir o processamento desta matéria-prima pela rota convencional de transesterificação foi proposta a inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo bruto, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.2, que considera as atividades de Secagem e Refino Químico.

4.2.1 Secagem

O óleo de Nim foi seco nas condições descritas no item 3.2.2 (Figura 34). O teor de água na matéria-prima deve ser baixo para evitar a formação de sabão durante o refino químico.

Figura 34: Secagem do óleo bruto de Nim



4.2.2 Refino Químico

O óleo usado seco passou pelas etapas de refino químico descritas na no item 3.2.2. Após esta etapa obteve-se um rendimento de aproximadamente 80% em relação ao óleo bruto inicial.

Na Figura 35 mostram-se as fotos do procedimento seguido.

Figura 35: (A) Óleo de Nim, (B) Reação de esterificação, (C) Produto Centrifugado, (D) Secagem da fração apolar, (E) Lavagem (F) Fração apolar seca para transesterificação



4.3 Verificação da qualidade do óleo pré-tratado de Nim

Os resultados da caracterização do óleo de Nim pré-tratado são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização do produto final da reação de esterificação

Análise	Resultado
Acidez produto final (mg KOH/Kg)	0,315
Teor de água (%)	0,024
Cor após secagem	Transparente - Marrão claro

Como pôde ser observado na Tabela 9, o pré-tratamento foi eficiente. A acidez foi reduzida para 0,315 mg KOH/kg, valor inferior a 0,7 mg KOH/kg, e o teor de água para 0,024 %, muito abaixo do limite máximo permitido para o processamento por transesterificação (0,1%). O óleo pré-tratado pode ser processado pela tecnologia de transesterificação.

Comparando com as características do óleo de soja refinado (Tabela 8) é possível verificar que ambos índices (acidez e teor de água) no óleo pré-tratado de Nim foram reduzidos a praticamente metade dos valores apresentados pelo óleo de soja refinado. Isso demonstra que o pré-tratamento foi muito eficiente.

4.4 Produção e caracterização do Biodiesel

O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.4. Nesta etapa obteve-se um rendimento de 90%, em massa, em relação ao óleo pré-tratado, usado como matéria-prima.

Na Figura 36 mostra-se o procedimento seguido na transesterificação do óleo pré-tratado de Nim.

Figura 36: (A) Reação de transesterificação, (B) Produtos da reação: (a)- biodiesel e (b)- glicerina bruta, (C) Lavagem do biodiesel, (D) Secagem do biodiesel



A caracterização do biodiesel produzido é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10: Caracterização físico-química do biodiesel de NIM

Análise	Unidade	Método	Resultado
Aspecto	-	-	Límpido e isento de impurezas

Massa específica a 20°C	kg/m ³	ASTM D4052	878,9
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	ASTM D445	4,93
Teor de água	mg/kg	EN 12937	272,2
Ponto de fugor	°C	ASTM D93	>130
Teor de éster	% massa	EM 14103	97,05
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C	-	ASTM D130	1A
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	ASTM D6371	12
Índice de Acidez	mg KOH/g	ASTM D664	0,48
Glicerol Livre	% massa	ASTM D6584	0,003
Glicerol Total	% massa	ASTM D6584	0,4
Monoacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,10
Diacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,08
Triacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,001
Metanol	% massa	EN 14110	0,004
Estabilidade a oxidação a 110 °C	h	EN 14112	1,2

De acordo com os resultados obtidos na caracterização do biodiesel produzido a partir do óleo pré-tratado de Nim é possível verificar que o produto cumpre com a especificação de qualidade. Apenas o teor de água, especificado num máximo de 200 mg/kg, ficou um pouco acima do limite. Esse problema pode ser resolvido com uma etapa de secagem mais intensiva. Vale destacar que na pesquisa laboratorial a secagem é realizada diretamente na placa de aquecimento, aspecto que influencia negativamente na degradação do biodiesel, já em escala industrial essa etapa é realizada a pressão reduzida, condição na qual é possível reduzir a umidade a valores inferiores ao limite especificado sem prejudicar a qualidade final do biodiesel.

A estabilidade à oxidação também foi inferior à especificação (8 h). Indicando a necessidade de adição obrigatória de aditivo antioxidante. No entanto, isso não é incomum na indústria de biodiesel, já que atualmente todo o biodiesel produzido a partir de óleo de soja é aditivado com antioxidante. Um aspecto que também pode ter influenciado negativamente neste índice foi o tempo de estocagem do óleo, de aproximadamente 14 meses.

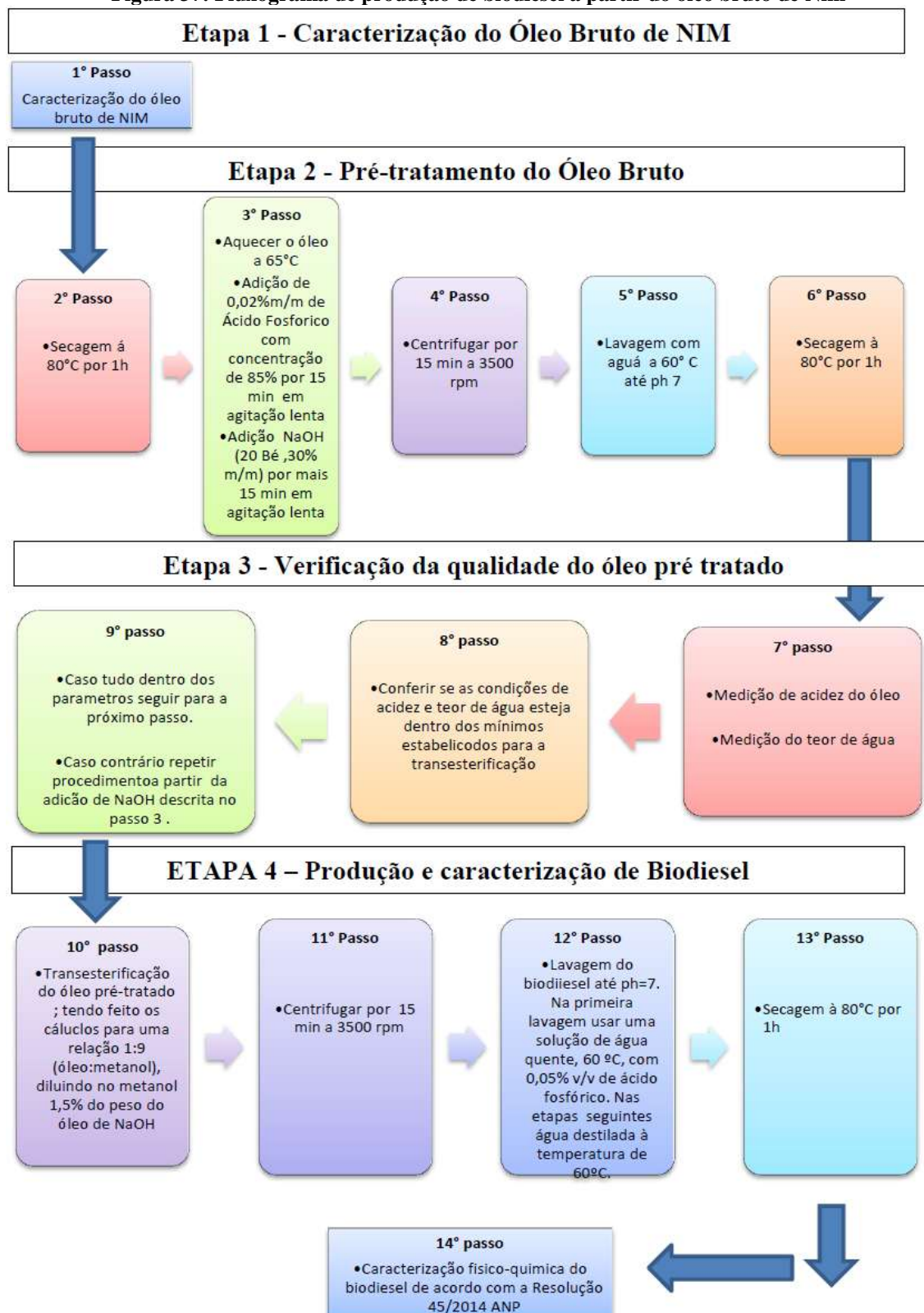
4.5 Elaboração do Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim

Depois de finalizados os testes experimentais foi possível a elaboração de um fluxograma (Figura 37) que resume as etapas da rota tecnológica proposta para a produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim.

Para tanto foi necessário dividir o processo em 4 etapas. Uma primeira etapa visando a caracterização o óleo bruto de Nim. Uma segunda etapa aonde é feito um pré-

tratamento do óleo bruto de Nim com o intuito de reduzir o índice de acidez e o teor de água, para poder, efetivamente, seguir com a transesterificação. Após essas duas etapas, segue-se para uma etapa de verificação da qualidade do óleo pré-tratado de Nim, onde se confirmou o sucesso do pré-tratamento. Por fim, a etapa de produção e caracterização do biodiesel, conforme as especificações técnicas exigidas pela ANP.

Figura 37: Fluxograma de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim



5 Conclusões

- ✓ O óleo bruto de Nim, usado como matéria-prima neste trabalho, apresentou alto índice de acidez (3,89 mg KOH/g) e alto teor de água (1,18 %).
- ✓ Para garantir a produção de um biodiesel de Nim especificado mediante a tecnologia de transesterificação, existente em todas as usinas de biodiesel do Brasil, foi necessária a inclusão de uma etapa de pré-tratamento do óleo bruto de Nim.
- ✓ Com o pré-tratamento proposto conseguiu-se reduzir o índice de acidez para 0,315 mg KOH/kg, valor inferior a 0,7 mg KOH/kg, e o teor de água para 0,024 %, muito abaixo do limite máximo permissível para o processamento por transesterificação (0,1 %) e obteve um rendimento de 80%.
- ✓ A partir da transesterificação do óleo pré-tratado de Nim conseguiu-se produzir um biodiesel com um teor de éster superior a 96,5 % (97,05%), além de obter um rendimento de 90%.
- ✓ O biodiesel produzido a partir de óleo bruto de Nim precisará de adição de aditivo antioxidante para atingir o valor especificado na norma.
- ✓ O óleo de Nim mostrou-se uma matéria-prima potencial para ser utilizada na produção de biodiesel.

5.1 Sugestões

Algumas sugestões para trabalhos futuros são listadas abaixo:

- ✓ Banho de óleo para potencializar a secagem da matéria-prima pela transferência de calor convectiva, reduzindo assim a possibilidade do óleo continuar degradando-se.
- ✓ Vários estudos mostram que o CO₂ é eficiente e mais seletivo na extração de triacilgliceróis de sementes, pois o extrato obtido não contém fosfatídeos e outras substâncias complexas que são causadoras do escurecimento do óleo, não necessitando de uma etapa de degomagem no refino, como ocorre no processo de extração do óleo com solventes (Romero, 2007 e Sovová, 1994). Entretanto, também analisar o custo do referido tratamento.
- ✓ Avaliar outras rotas tecnológicas de produção de biodiesel a partir do óleo bruto de Nim, tais como hidroesterificação ou a combinação de pré-esterificação, seguida de transesterificação.
- ✓ Adição de uma etapa de branqueamento do biodiesel final utilizando terra fuller.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE-Associação Brasileira das Indústrias de óleos vegetais. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/>>. Acesso em: fevereiro de 2018.

AL-WIDYAN, M.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental Evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, 85(3):253-256, 2002.

Análise crítica dos ensaios de corrosividade de derivados de petróleo ao cobre e ao aço-carbono Lorena Cristina de Oliveira Tiroel, Vanessa Yumi Nagayassu, Zehbour Panossian, Johny Hernandes de Oliveira (2014)

APROBIO-Associação dos Produtores de Biodiesel. Disponível em: <<http://www.aprobio.com.br/>>. Acesso em janeiro 2019.

ARANDA D.; MONTEIRO N. J.; A utilização do Biodiesel no Transporte Urbano, 2006. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em outubro 2018.

ASAE. American Society of Agricultural Engineers. Vegetable Oil Fuels. In: International Conference on Plant and Vegetable Oil as Fuels. Leslie Backers, editor. Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publication, St Joseph, MI, 1982.

BALAT e BALAT, 2008. Diagrama de blocos simplificado do processo de catálise alcalina para a produção de biodiesel. A critical review of biodiesel as vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49(10):2.727-2-741. Copyright Elsevier, 2008.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, v.86, p.2383–2388, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.002>>.

Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for Diesel engine. In: 5th BSME International Conference on Thermal Engineering. Md. Hasan Alia, Mohammad Mashud, Md. Rowsonozzaman Rubel, Rakibul Hossain Ahmad.

Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira. M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S.

BIODIESELBR - Biodiesel nos Estados Unidos. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: novembro 2018.

Bruno Mira Zinani, PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE ESTAÇÃO DE RECOLHIMENTO E TRATAMENTO PRIMÁRIO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS (OGR). TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE COZINHA USADO.

Bruno Mira Zinani, PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE ESTAÇÃO DE RECOLHIMENTO E TRATAMENTO PRIMÁRIO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS (OGR). TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE COZINHA USADO.

Comparison of Oxidative Stability Additives for Biodiesel; acesso pelo site https://www.biodieselbr.com/pdf/estudo_aditivos.pdf, em janeiro de 2019 .

Crude Oil Price History. Can consumer countries fuel global growth with sharply reduced oil prices, 2017. disponível em:< <https://ktwop.com/2014/10/20/can-consumer-countries-fuel-global-growth-with-sharply-reduced-oil-prices/>>. Acesso em: abril de 2018.

Darlis Adriana Varón Cárdenas: PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAUBA (*Acrocomia aculeata*) VIA HIDROESTERIFICAÇÃO Encontrado :<https://docplayer.com.br/81125689-Universidade-federal-do-rio-de-janeiro-escola-de-quimica-darlis-adriana-varon-cardenas.html>

Decreto de 2 de julho de 2003. Institui Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia, propondo, caso necessário, as ações necessárias para o uso do biodiesel. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/DNN/2003/Dnn9920.htm>. Acesso em: março 2018.

Decreto nº 5.298, de 6 de dezembro de 2004. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2004/>>. Acesso em: maio 2018.

Decreto nº 5.448, de 20 de maio de 2005. Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/decreto/d5448.htm>. Acesso em: maio 2018.

Decreto nº 5.457, de 06 de junho de 2005. Legislação Informatizada - DECRETO Nº 5.457, DE 6 DE JUNHO DE 2005 - Publicação Original. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2005/decreto-5457-6-junho-2005-537188-publicacaooriginal-29269-pe.html>>. Acesso em: maio 2018.

Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_627/Decreto%206458.pdf>. Acesso em: maio 2018.

Decreto s/nº de 23/12/2003. Institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia. Disponível em: <http://www.normasbrasil.com.br/norma/decreto-2003_55024.html>. Acesso: abril 2018.

DIRETIVA, 2009 - Renewable Energy Directive (2009/28/EC) – Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho (2009/28/EC). Disponível em: <<https://www.ec.europa.eu>>. Acesso em: 08 de março 2018.

ENCARNAÇÃO, ANA P. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação – uma avaliação econômica. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) — Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS ISOLANTES UTILIZANDO O MÉTODO RANCIMAT MODIFICADO, Encontros Universitários da UFC 2016 XXXV; Encontro de Iniciação Científica Maxwell: Lima Maia, Antonio Arruda Pontes Filho, Ariane Vieira Sales, Francisco Murilo Tavares de Luna

European Biodiesel Board - E.B.B. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/>>. Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho. RED-Renewable Energy Directives. Acesso em: novembro 2018.

FERREIRA, José Rincon; CRISTO, Carlos Manuel Pedroso Neves. O futuro da indústria de biodiesel, coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1201279825.pdf>. Acesso em: dezembro 2018.

FREIER, M. Biodiesel alternative fuels offer promise for achieving energy independence. In: Medicinal chemistry symposium, 2005. Disponível em: <<http://www.nesacs.org/TheNucleus/Sep05>> Acesso em: dezembro 2018

FURIGO, A.J. Produção de biodiesel, Universidade Federal de Santa Catarina, Junho de 2005, Disponível em: <http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad2005/biodiesel/biodiesel.doc>. Acesso: dezembro 2018.

Gerhard Knothe, Manual de Biodiesel; Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krahl, Luiz Pereira Ramos

GERPEN, V. B. SHANKS, R. PRUSZKO, D. CLEMENTS, G. KNOTHE; Biodiesel Production, 1999.1-15.

<https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/estabilidade-oxidativa/biodiesel-rancimat/> acessado em janeiro de 2019

HUMAN POPULATION. Disponível em:<<https://www.worldometer.info>>. Acesso em: novembro 2018.

HUMAN POPULATION. Disponível em:<<https://www.worldometer.info>>. Acesso em: novembro 2018.

IEA-International Energy Agency. Disponível em: <<https://www.iea.org>>. Acesso em: dezembro 2018.

IEA-International Energy Agency. Disponível em: <<https://www.iea.org>>. Acesso em: dezembro 2018.

Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, 2013.

<http://www.antt.gov.br/backend/galeria/arquivos/inventario_de_emissoes_por_veiculos_rodoviarios_2013.pdf. > Acesso em: setembro de 2017.

Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, 2013.

<http://www.antt.gov.br/backend/galeria/arquivos/inventario_de_emissoes_por_veiculos_rodoviarios_2013.pdf. > Acesso em: setembro de 2017.

KALAM e MASJUKI,2002; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palm oil: and analysis of its properties and potential. *Biomass and Bioenergy*, 23(6):471-479, 2002.

KALAM e MASJUKI,2002; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palm oil: and analysis of its properties and potential. *Biomass and Bioenergy*, 23(6):471-479, 2002.

Mapa brasileiro do biodiesel, 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: dezembro de 2018.

NAYANA, DA SILVA; DESENVOLVIMENTO DE ADITIVO ANTIOXIDANTE PARA O BIODIESEL A PARTIR DE TANINOS,2015.

O biodiesel em um contexto histórico mundial e nacional: um estudo do processo produtivo e da viabil, Remi Eleotério de Souza, 2007

Plano Decenal de Expansão de Energia 2026. Disponível em <www.epe.com.br>. Acesso em novembro de 2018

Rodrigo de Mattos; Estudo de influencia de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel, 2012.

UNIAMÉRICA, informe semanal. Disponível em: <www.uniamericabrasil.com.br>. Acesso: março 2018.

UNIAMÉRICA, informe semanal. Disponível em: <www.uniamericabrasil.com.br>. Acesso: março 2018.

7 Apêndice

7.1 ANEXO 1 – CÁLCULOS PRÉ TRANSESTERIFICAÇÃO

a) Determinação do ácido fosfórico

Para que tal reação ocorresse foi-se necessário, primeiramente, calcular o quanto de H_3PO_4 era necessário para tal quantidade de óleo chegando, como visto abaixo:

100% massa --- 179,79g (peso do óleo)

0,02% massa --- x (peso do catalizador)

Chegando ao valor de 0,35958g de ácido fosfórico a 85%. Com este valor usa-se a fórmula de densidade para chegarmos ao valor necessário em ml. Substituindo os valores da densidade relativa e a massa necessária, respectivamente 1,662g/ml e 0,35958, é possível determinar o valor de 0,2163ml, o qual foi adicionado, através de uma micropipeta de 0,1 a 1ml, ao óleo de Nim seco no tempo 0.

b) Determinação do hidróxido de sódio

Após 15 minutos adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) 20 Bé , 30% m/m da solução preexistente. Para tanto fez-se necessário preparar esta solução.

Como Bé, ou Graus de Baumé, se trata de medida de densidade, não de concentração de soluções, foi-se necessário usar a tabela 11:

Tabela 11: Correspondência entre os graus Baumé e as densidades a 15°C

Líquidos menos densos que a água		Líquidos mais densos que a água	
Grau Baumé (°Bé)	Densidade	Grau Baumé (°Bé)	Densidade
10	1,000	0	1,000
15	0,966	5	1,035
20	0,935	10	1,074
25	0,905	15	1,116
30	0,878	20	1,160
35	0,852	25	1,209
40	0,827	30	1,262
45	0,804	35	1,320
50	0,783	40	1,383
55	0,762	45	1,453
60	0,742	50	1,530
65	0,724	55	1,615
70	0,706	60	1,711

Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172013000100024

Como a densidade do hidróxido de sódio é de 2,13 g/cm³ foi-se necessário diluir 36g deste em 214ml de água destilada a fim de formar uma solução com densidade igual a 1,160 g/cm³, ou seja 20 bé.

Uma vez preparada a solução de NaOH, adicionou-se 30% m/m da mesma ao total adicionado ao Becker, ou seja 30% de 179,79g, do óleo, mais 0,35958. Usando regra de três chega-se ao valor de 54,042g. Usando, novamente a fórmula da densidade relativa chegamos a 46,58ml da solução de NaOH.

7.2 ANEXO 2 – TRATAMENTO DOS DADOS

a) Determinação da massa molar média do óleo de nim

O percentual de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa foi utilizado para estimar a massa molar média (g/mol) dos ácidos graxos do óleo de Nim por intermédio da Equação 1, que consiste no somatório do percentual de cada ácido graxo constituinte no perfil cromatográfico, multiplicado pela sua massa molar, e dividido pelo somatório de percentual total dos ácidos graxos identificados no perfil cromatográfico

$$MM_{\text{ácidos graxos}} = \frac{\sum (\% \text{ácido graxo} \times MM_{\text{ácido graxo}})}{\sum \% \text{ácido graxos}} \quad (\text{Equação 1})$$

Com esse resultado a massa molar média do óleo de Nim (triacilglicerídeos) pode ser estimada como se mostra na Equação 2.

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \times (MM_{\text{ácidos graxos}}) + 38 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde o $MM_{\text{óleo}}$ representa a massa molar média do óleo vegetal (g/mol); $MM_{\text{ácidos graxos}}$ é a massa molar dos ácido graxos(g/mol); e 38 é a diferença entre a massa molar da glicerina(92 g/mol)e as três moléculas de água(18 g/mol)que substituem a glicerina, chegando ao volar de 883,538 g/mol.

b) Determinação da quantidade de metanol utilizada

Com esse resultado é possível calcular a quantidade de metanol necessário para a transesterificação, a qual é utilizado a razão molar de 1:9 (óleo: metanol). Com o número de moles de triglicerídeos, 0,2807, multiplicamos este pela razão, ou seja nove, a fim de se obter o numero de moles de metanol que será utilizado, 2,52 moles de metanol.

Com este usamos a massa molar do mesmo, $MM_{\text{metanol}} = 32,04 \text{ g/mol}$, chegando a 80,96g do mesmo. Agora com a fórmula de densidade para acha-se o volume que necessitamos. Feito as contas chegamos ao valor de 112,68 ml.

c) Determinação de NaOH

Sabendo o número de gramas de óleo é possível determinar a quantidade do mesmo. O valor de NaOH deve ser 1,5% m/m de óleo. Fazendo regra de três chegamos ao valor de 3,721g de NaOH.

d) Preparo da solução

Com os valores de metanol e hidróxido de sódio é necessário solubilizar completamente o NaOH no metanol em placa aquecida, num bécher, tampado, com agitação constante.

7.3 ANEXO 3 – LAVAGEM

a) Cálculo de ácido fosfórico

Na primeira etapa de lavagem utilizou-se uma solução de água quente, 60 °C, com 0,05% em volume de ácido fosfórico, para neutralização do catalisador e remoção do álcool não reagido.

Usando regra de três determinou-se que seria necessário 0,08ml de ácido fosfórico para 160ml de biodiesel.