



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CAMPUS ANGICOS
CURSO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

MARÍLIA DE SÁ LEITÃO BENEVIDES

**ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DAS OLEAGINOSAS E ANÁLISE DE MODELOS CINÉTICOS
DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CTÁLISE
HOMOGÊNEA**

ANGICOS-RN

2011

MARÍLIA DE SÁ LEITÃO BENEVIDES

**ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DE OLEAGINOSAS E ANÁLISE DE MODELOS CINÉTICOS
DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE
HOMOGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido –
UFERSA, Campus Angicos para a obtenção
do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Prof^a. Me. Andréa Galindo
Carneiro Rosal

ANGICOS-RN

2011

Catálogo na Fonte

Biblioteca Universitária Campus Angicos (BCA-UFERSA)

B461e	Benevides, Marília de Sá Leitão. Estudo sobre a produção de biodiesel a partir das oleaginosas / Marília de Sá Leitão Benevides. – Angicos, RN : UFERSA, 2011. 75 f. : il. Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Campus Angicos. Orientadora: Prof. ^a Me. Andréa Galindo C. Rosal. 1. Produção de biodiesel. 2. Oleaginosas. 3. Processo de transesterificação. 4. Modelo cinético. I. Título. RN/UFERSA/BCA
	CDD 665.3

Ficha Catalográfica elaborada pelo Bibliotecário-Documentalista
Sale Mário Gaudêncio – CRB15/476

MARÍLIA DE SÁ LEITÃO BENEVIDES

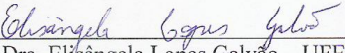
**ESTUDO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DE OLEAGINOSAS E ANÁLISE DE MODELOS CINÉTICOS
DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE
HOMOGENEA**

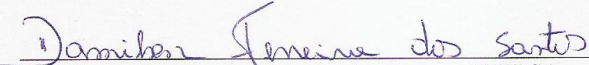
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
UFERSA - Campus Angicos, para a obtenção
do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADA EM: 24 / 12 / 2011

BANCA EXAMINADORA


Prof.ª. Me. Andréa Galindo Carneiro Rosal – UFERSA
Presidente


Prof.ª. Dra. Elisângela Lopes Galvão – UFERSA
Primeiro membro


Prof.º. Me. Damilson Ferreira dos Santos – UFERSA
Segundo membro

Dedico este trabalho aos meus pais ANTONIO BENEVIDES NETO e VERA LÚCIA P. DE SÁ L. BENEVIDES, exemplos maior de vida e que sempre estiveram do meu lado em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pela oportunidade de terminar mais uma etapa da minha vida. Presença constante no meu dia-a-dia, fonte de inspiração, motivação e sabedoria.

Aos meus irmãos MARIA LUIZA DE SÁ LEITÃO BENEVIDES e MARCOS ANTONIO DE SÁ LEITÃO BENEVIDES, pelo apoio para seguir em frente e enfrentar todos os obstáculos encontrados durante essa jornada.

Ao meu namorado JOSEILTON BEZERRA DA SILVA, pelo seu amor, carinho e paciência nos momentos mais difíceis

A minha orientadora Prof^a. ANDRÉA GALINDO CARNEIRO. ROSAL, por acreditar no meu potencial, pela imensa ajuda, paciência, prontidão e disponibilidade. Obrigada pela ajuda e amizade durante todo esse tempo.

Aos meus amigos JOÃO PAULO DE BARROS CAVALCANTE, HELLYSON DAVID GURGEL COSTA, ÉRIKA DANTAS DE MACEDO, RENATO ALISON DA COSTA e STÊNIO MIRANDA T. FILHO, pela amizade inquestionável, pelos bons momentos compartilhados e pela ajuda ao atravessar as dificuldades encontradas durante o curso. Vocês serão INESQUECÍVEIS!

A banca examinadora deste trabalho Prof. Me. DAMILSON FERREIRA e Prof^a. Dra. ELISÂNGELA GALVÃO, por aceitar o convite disponibilizando do seu tempo para colaborar com o meu trabalho.

A todos os professores da UFRSA – Campus Angicos, pelos ensinamentos, dedicação e amizade.

A UFRSA – Campus Angicos, por me proporcionar essa oportunidade que serviu para o meu crescimento pessoal e profissional.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. O meu muito obrigada!

*“O motor diesel pode ser alimentado com
óleos vegetais e poderá ajudar
consideravelmente o desenvolvimento da
agricultura nos países onde ele funcionar. Isto
parece um sonho de futuro, mas eu posso
predizer com inteira convicção que esse modo
de emprego do motor Diesel pode, num dado
tempo, adquirir uma grande importância”.*

Rudolph Diesel (1911)

RESUMO

A produção de combustíveis alternativos visando à substituição do petróleo e de seus derivados tem despertado o interesse de muitos pesquisadores em todo o mundo. Entre estes combustíveis destaca-se o biodiesel, que é produzido a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais através do processo de transesterificação com um álcool. O biodiesel é definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtido através de um processo de transesterificação dos triacilglicerídeos, presentes nos óleos e gorduras, com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador para obter glicerina e biodiesel. As principais vantagens relacionadas à utilização do biodiesel no Brasil devem-se à substituição das importações de óleo diesel, e a questão ambiental, uma vez que este é um combustível biodegradável e não tóxico, o que propicia uma redução na emissão de gases poluentes. Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no Brasil no sentido de utilizar o etanol como rota de transesterificação, uma vez que o país é um grande produtor deste álcool, além de ser um produto proveniente de uma fonte renovável. Neste trabalho foi realizada uma revisão da literatura sobre a situação atual do desenvolvimento e utilização do biodiesel no Brasil, o processo de transesterificação, as rotas utilizadas, os tipos de catalisadores, e o descritivo do processo de produção do biocombustível. Um enfoque maior foi dado quanto aos principais modelos cinéticos usados na transesterificação do óleo vegetal em catálise homogênea, sendo feita uma análise dos resultados obtidos por estes modelos. O estudo da cinética da transesterificação permitiu um melhor entendimento do processo e dos fatores que afetavam a reação.

Palavras-chave: Produção de biodiesel. Processo de transesterificação. Modelo cinético. Oleaginosas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição geográfica das oleaginosas no Brasil	18
Figura 2 - Matérias-primas usadas na produção do biodiesel	20
Figura 3 - Principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel no período de janeiro/2010 a agosto de 2011.....	20
Figura 4 – Unidade experimental de produção de biodiesel de óleos vegetais no pólo industrial de Guamaré – RN	21
Figura 5 – Unidade industrial de produção de biodiesel no pólo industrial de Guamaré	22
Figura 6 – Análise da produção de oleaginosas nas regiões brasileiras.....	31
Figura 7 – Processo de produção de biodiesel.....	35
Figura 8 – Reação global de transesterificação.	36
Figura 9 – Mecanismo reacional da transesterificação de óleos vegetais via catálise ácida....	38
Figura 10 – Reação de saponificação.....	39
Figura 11 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica.....	40
Figura 12 – Efeito da temperatura na formação de ésteres para BuOH/SBO (30:1), 1% H ₂ SO ₄ , na faixa de temperatura de 77-117 °C	55
Figura 13 – Perfil de concentração dos produtos na transesterificação do óleo de soja a 50 °C, com número de Reynolds de 6200.....	58
Figura 14 – Efeito da intensidade da mistura na conversão dos ésteres metílicos a 50°C.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais vantagens na utilização do biodiesel	17
Tabela 2 – Principais desvantagens na utilização do biodiesel	17
Tabela 3 – Importação e exportação de óleo diesel no Brasil	19
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de várias oleaginosas e do diesel convencional.....	25
Tabela 5 – Especificações do biodiesel.....	27
Tabela 6 – Características de culturas de oleaginosas	28
Tabela 7 – Comparação entre as rotas metélica e etélica na produção de biodiesel.....	33
Tabela 8 – Condições reacionais empregadas no estudo cinético de Freedman et al. (1986) .	53
Tabela 9 – Condições reacionais usadas no estudo cinético de Nouredini e Zhu (1997)	54
Tabela 10 – Efeitos da variação dos catalisadores na constante de velocidade	56
Tabela 11 – Energia de ativação (E_a) para as condições reacionais estudadas	57
Tabela 12 – Energia de ativação (cal/mol) para diferentes intensidades da mistura	60
Tabela 13 – Constantes cinéticas da reação de transesterificação a 50°C e $N_{Re} = 6200$	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_a - energia de ativação

H_2SO_4 - ácido sulfúrico

CH_3OK - metóxido de potássio

CH_3ONa - metóxido de sódio

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

BEN – Balanço Energético Nacional

CEN – Comité Européen de Normalisation

DG – diacilglicerídeo

GL – glicerina

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

ISO – International Organization for Standardization

KOH – hidróxido de potássio

MG – monoacilglicerídeo

NaOBu – butóxido de sódio

NaOH – hidróxido de sódio

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

rpm – rotação por minuto

SBO – óleo de soja

TG - triacilglicerídeo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1 BIODIESEL NO BRASIL.....	15
2.1.1 Breve Histórico	15
2.1.2 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel.....	16
2.1.3 Motivações	17
2.1.4 Demanda Atual de Biodiesel no Brasil	19
2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL.....	22
2.2.1 Propriedades Físicas.....	22
2.2.2 Propriedades Químicas	24
2.2.3 Especificações do Biodiesel	25
2.3. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	28
2.3.1 Matérias-Primas.....	28
2.3.1.1 Matérias-Primas de Destaque	29
2.3.1.2 Distribuição Geográfica das Principais Oleaginosas no Brasil.....	30
2.3.2 Rotas de Transesterificação	31
2.3.2.1 Comparação entre as Rotas Metílica e Etílica	32
2.3.3 Catalisadores	33
2.4 ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	34
2.4.1 Preparação da matéria-prima.....	35
2.4.2 Reação de Transesterificação.....	36
2.4.2.1 Transesterificação por Catálise Ácida Homogênea	37
2.4.2.2 Transesterificação por Catálise Básica Homogênea	38
2.4.2.3 Transesterificação por Catálise Heterogênea.....	40
2.4.2.4 Transesterificação por Catálise Enzimática.....	41
2.4.2.5 Transesterificação com Metanol Supercrítico	41
2.4.3 Separação de Fases.....	42
2.4.4 Recuperação do álcool da glicerina e do álcool dos ésteres.....	42
2.4.5 Desidratação do álcool	43

2.4.6 Destilação da glicerina	43
2.4.7 Purificação dos ésteres	43
2.5 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	44
2.5.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade	44
2.5.2 Tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizado.....	45
2.5.3 Tipo e concentração do catalisador	45
2.5.4 Tempo e temperatura de reação	46
2.5.5 Intensidade da agitação.....	46
2.6. MODELO CINÉTICO	47
2.5.1 Modelo cinético desenvolvido por Freedman et al. (1986).....	48
2.5.2 Modelo cinético desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997)	50
3 METODOLOGIA	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 MODELO CINÉTICO DESENVOLVIDO POR FREEDMAN et al. (1986)	54
4.2 MODELO CINÉTICO DESENVOLVIDO POR NOUREDDINI E ZHU (1997)	57
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MODELOS CINÉTICOS ESTUDADOS.....	62
5 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	64
ANEXO A - LEI Nº 11.097, DE 13.1.2005 - DOU 14.1.2005.....	68
ANEXO B - RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais e energéticos desencadeados ao longo dos anos em função dos usos de combustíveis fósseis têm motivado muitos pesquisadores a estudarem o uso de combustíveis alternativos como substitutos do petróleo e de seus derivados. A queima dos combustíveis fósseis provoca emissões de dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos sulfurados, gases que estão largamente associados a problemas como efeito estufa e chuva ácida, além de ser o petróleo proveniente de fontes não renováveis. Dentre estes combustíveis destaca-se o biodiesel, ésteres de ácidos graxos, que é produzido a partir de fontes renováveis, tais como os óleos vegetais ou gorduras animais, através do processo de transesterificação com um álcool podendo a reação ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas.

O biodiesel é um combustível ambientalmente limpo quando comparado ao diesel de petróleo, pois o mesmo reduz as emissões dos gases poluentes, além de ser biodegradável e atóxico, uma vez que está livre de compostos sulfurados e aromáticos. Adicionalmente, uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel, pois enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural, requer adaptação dos motores, a combustão do biodiesel puro ou misturado ao óleo diesel em quaisquer proporções, pode dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender toda a frota movida a óleo diesel já existente (KNOTHE, 2006).

Do ponto de vista econômico, sua viabilidade está relacionada à substituição das importações de diesel mineral – cada 5% de biodiesel misturado ao diesel mineral garantirá uma economia de mais de US\$ 160 milhões/ano, além do aproveitamento dos créditos de “Seqüestro de Carbono”, de acordo com o estabelecido no Protocolo de Kyoto, para sua comercialização no mercado internacional. O aproveitamento energético dos óleos vegetais é, também, benéfico para a sociedade, pois gera postos de trabalho tanto na agricultura quanto na indústria (ANP, 2011).

Com relação às desvantagens, pode-se mencionar a maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral, o que pode causar problemas na injeção do combustível. Outra possível desvantagem refere-se ao custo mais elevado de produção do biodiesel em relação ao óleo diesel. No entanto, ainda são necessários mais estudos de viabilidade econômica do biodiesel, considerando diferentes matérias-primas e as especificidades regionais, que estão

sendo resolvidas pelas pesquisas e, além disso, as vantagens apresentadas superam as desvantagens.

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo sobre a situação atual do desenvolvimento e utilização do biodiesel no Brasil, bem como do processo de transesterificação, incluindo as principais oleaginosas que podem ser utilizadas, das rotas de transesterificação e dos tipos de catalisadores. Destacando os principais modelos cinéticos usados na transesterificação do óleo vegetal em catálise homogênea.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL NO BRASIL

2.1.1 Breve Histórico

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis não é recente, uma vez que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram realizadas com óleo de amendoim. Em 1900, Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal em Paris, sendo o mesmo acionado com óleo de amendoim, cultura bastante difundida nas colônias francesas na África. No entanto, a abundância na oferta de petróleo e o seu preço acessível favoreceram a utilização dos derivados de petróleo nos motores de combustão, enquanto que os óleos vegetais foram reservados para outros fins.

A utilização do combustível de origem vegetal nos motores por compressão apresentou dificuldades devido à sua elevada viscosidade, que impedia uma injeção adequada nos motores, além dos depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. O cientista belga, G. Chavanne patenteou o processo de produção em 1937 (KNOTHE, 2006).

No Brasil, desde a década de 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT vem desenvolvendo pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis. A crise do petróleo na década de 70 e 80 motivou a implantação de programas de incentivo a produção de combustíveis renováveis. Em 1970 surgiu o Pro-álcool, cujo objetivo era a produção de etanol através da cana-de-açúcar para misturá-lo na gasolina ou fazer uso exclusivo. A complexidade na estruturação do programa de produção, processamento e distribuição do combustível alternativo, sem o apoio oficial, determinou que a crise transcorresse sem que o programa de combustíveis alternativos para o diesel fosse implantado.

Na década de 80, o uso de óleos vegetais para fins energéticos foi implantado pelo Pro-óleo, que previa a utilização de blends constituídos por até 30% de óleos vegetais em

diesel. No entanto, este programa foi abandonado ainda na década de 80, e somente no final do século XX o Governo Federal voltou à discussão sobre o uso do biodiesel.

A Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (Anexo A) dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), cujos objetivos são garantir o suporte para a produção de biodiesel e o desenvolvimento de regiões carentes (ANP, 2005). Além disso, a Lei nº 11097 definiu o teor de biodiesel que deve ser adicionado ao diesel de petróleo, enquanto que a Lei nº 11116 (18/05/2005) definiu as regras tributárias (LIMA, 2008).

A produção do biodiesel foi retomada em 2004 com o surgimento do PNPB, que tornou obrigatório no ano de 2008 a mistura de 2% de biodiesel ao diesel. Em janeiro de 2010, a adição de 5% de biodiesel ao diesel passou a ser obrigatória. Sendo este último teor de adição amplamente testado dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). Até o momento, os resultados alcançados demonstraram não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura. (ANP, 2011a)

2.1.2 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

A utilização do biodiesel como substituto parcial do diesel de petróleo possui várias vantagens e algumas desvantagens, sendo estas apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 – Principais vantagens na utilização do biodiesel

VANTAGENS
- Renovável biodegradável e não-tóxico;
- Sua combustão emite quantidades desprezíveis de compostos contendo enxofre;
- É essencialmente alifático (as substâncias aromáticas do diesel de petróleo aumentam de forma considerável as emissões de material particulado e compostos nitrogenados);
- Reciclagem do CO ₂ emitido na combustão (absorvido durante o crescimento das oleaginosas);
- Propriedades lubrificantes;
- Diminuição da importação do diesel;
- Vantagens sócio-econômicas;
- Transporte mais seguro devido seu ponto de combustão ser maior, 300°F do biodiesel contra os 125°F do diesel comum.

Fonte: Lima (2008).

Tabela 2 – Principais desvantagens na utilização do biodiesel

DESVANTAGENS
- Maior emissão de <i>NOx</i> em relação ao diesel de petróleo;
- Aumento da oferta de glicerina;
- Alto preço do biodiesel;
- Maior solubilidade em água;
- Maior desgaste devido ao metanol ou etanol e a glicerina livre.

Fonte: Boccardo (2004).

2.1.3 Motivações

As principais motivações para o desenvolvimento e uso do biodiesel no Brasil, além das vantagens já atribuídas, anteriormente, são:

- Grande extensão territorial e excelentes condições climáticas;
- Diversificação no plantio das oleaginosas, dependendo, principalmente, da região a ser considerada (Figura 1).

Figura 1 – Distribuição geográfica das oleaginosas no Brasil



Fonte: Biodieselbr (2011).

- O país possui uma grande área disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar, dispondo, ainda, de cerca de 140 milhões de hectares agricultáveis, fazendo com que seja praticamente o único país do mundo capaz de expandir sua produção, incluindo a de oleaginosas.
- O consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 36,8% no período de 2001 a 2010 (Tabela 1), segundo dados da Agência Nacional do Petróleo. A utilização de biodiesel vai permitir a redução das importações de diesel, e permitirá uma economia anual US\$ 160 milhões para o País.

Tabela 3 – Importação e exportação de óleo diesel no Brasil

Ano	Importação (mil m ³)	Exportação (mil m ³)	Despesas com Importação (US\$ mil)
2001	6.585,3	73,46	1.214.037
2002	6.369,9	16,35	1.084.176
2003	3.818,4	122,24	791.812
2004	2.694,7	64,53	826.765
2005	2.371,3	300,95	1.019.636
2006	3.545,1	601,84	1.746.709
2007	5.099,4	1.046,09	3.019.516
2008	5.829,3	652,31	5.140.941
2009	3.515,0	1.221,30	1.672.498
2010	9.007,0	669,52	5.131.079

Fonte: ANP (2011a).

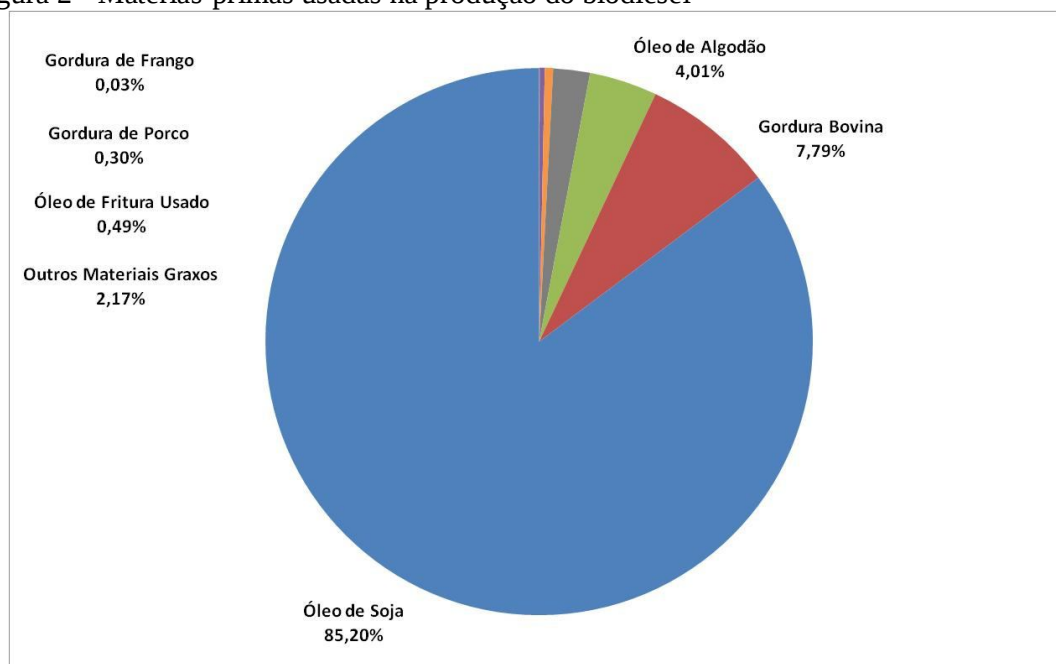
2.1.4 Demanda Atual de Biodiesel no Brasil

A Lei nº 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP. A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciaram o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e trouxeram a perspectiva na redução das importações de óleo diesel.

A utilização de combustíveis derivados da biomassa, como o biodiesel, vem sendo apresentada como uma alternativa energética ambientalmente correta ou, menos impactante que seu concorrente de origem fóssil, o diesel (ROCHA 2007 apud BONOMETO, 2009).

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) 2011 do Ministério de Minas e Energia, em 2010 o Biodiesel puro (B100) produzido no país, atingiu 2.397.272 m³ contra 1.608.053 m³ do ano anterior, totalizando um aumento de 49,1% no biodiesel disponibilizado no mercado brasileiro. Ao longo de 2010, o percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral foi constante em 5%. A principal oleaginosa usada na produção do biocombustível foi o óleo de soja (85,2%) seguido do sebo bovino (7,79%), conforme mostra a Figura 2 (ANP, 2011b).

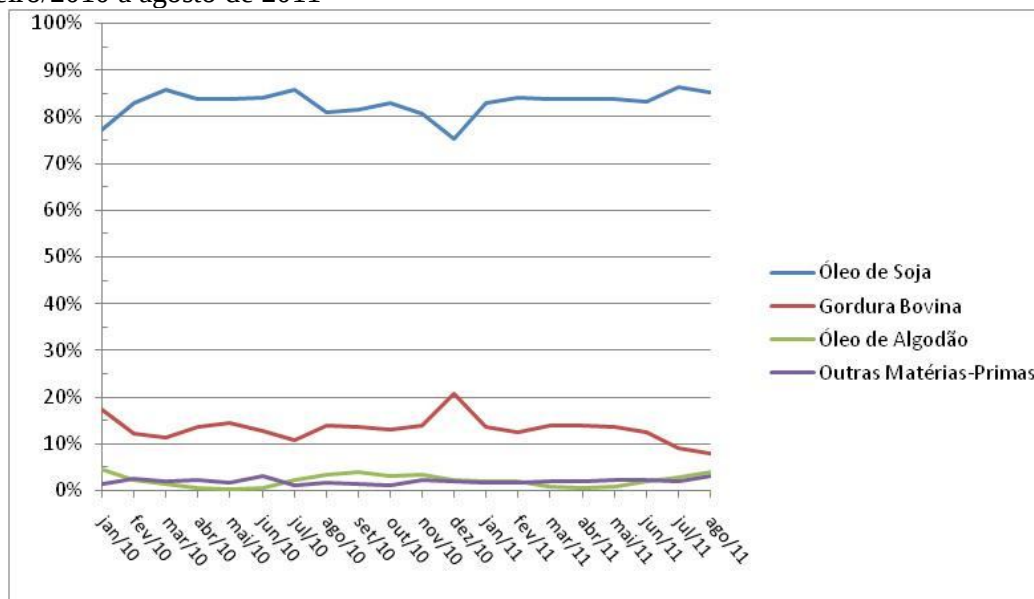
Figura 2 - Matérias-primas usadas na produção do biodiesel



Fonte: ANP (2011b).

As principais matérias-primas utilizadas no processo de produção do biodiesel no período de janeiro de 2010 a agosto de 2011 no Brasil são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel no período de janeiro/2010 a agosto de 2011



Fonte: ANP (2011b).

Atualmente no país, existem 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para operação, que correspondem a uma capacidade total autorizada de 17.862,95 m³/dia. Destas 65 plantas, 60 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 17.105,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização. Existem ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 9 plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4.727,79 m³/dia (ANP, 2011b).

A Petrobrás vem desenvolvendo pesquisas de biodiesel em duas rotas diferentes de produção: uma a partir do óleo vegetal (mamona) e outra diretamente da semente das oleaginosas (girassol). As pesquisas com a rota a partir de óleo vegetal estão sendo testadas em uma planta piloto na região de Guamaré, no Rio Grande do Norte (RN), com capacidade de produção de até 600 litros por batelada, com previsão de ampliação para 4000 toneladas por ano. (GÓES, 2006).

O complexo industrial do pólo petrolífero de Guamaré dispõe de duas unidades experimentais de biodiesel, a UEB-1 (Unidade Experimental de Biodiesel), que produz biodiesel a partir do óleo vegetal desde janeiro de 2005, como mostra a Figura 4, e a UEB-2, que foi inaugurada em 2006 para o processamento direto a partir de sementes das oleaginosas, principalmente mamona e girassol.

Figura 4 – Unidade experimental de produção de biodiesel de óleos vegetais no pólo industrial de Guamaré – RN



Fonte: Góes (2006).

A Petrobrás pretende instalar nesse pólo petrolífero, uma planta industrial de biodiesel com capacidade para produzir 20 mil toneladas por ano. Com a instalação dessa planta (Figura 5), o RN passará a produzir o combustível em escala industrial, saindo da condição de importador para auto-suficiente na produção de biodiesel (NOMINUTO, 2011).

Figura 5 – Unidade industrial de produção de biodiesel no pólo industrial de Guamaré



Fonte: Nominuto (2011).

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

As características físico-químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, ou seja, tais características são quase idênticas, independente da natureza da matéria-prima e do álcool utilizado na transesterificação (KRAUSE, 2008; PARENTE, 2003).

2.2.1 Propriedades Físicas

- **Massa específica:** É a relação entre massa e volume, importante para o sistema de injeção dos veículos e é dependente da matéria-prima. O excesso de álcool usado na transesterificação diminui a massa específica do biocombustível (KRAUSE, 2008).

- **Viscosidade cinemática:** É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível, e depende da eficiência do processo de esterificação (KRAUSE, 2008).

- **Ponto de fulgor:** É a temperatura em que um óleo queima durante um período mínimo de 5 segundos, corresponde à menor temperatura na qual o produto torna-se inflamável na presença de uma chama ou faísca. O ponto de fulgor do biodiesel é superior a temperatura ambiente, ou seja, não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado. O baixo ponto de fulgor está relacionado ao elevado resíduo de álcool (PARENTE, 2003).

- **Teor de ésteres:** Indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção usado. O baixo teor de ésteres pode ocasionar numa combustão ineficiente e carbonização dos cilindros (KRAUSE, 2008).

- **Número de cetano:** Mede a qualidade de ignição do combustível, quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão no motor diesel. Quanto mais baixo for o índice de cetano mais pobre será a ignição, podendo formar depósito e desgaste nos pistões, além de apresentar maior consumo de combustível (PARENTE, 2003).

- **Ponto de fluidez e ponto de névoa (ou nuvem):** São propriedades de escoamento a baixas temperaturas. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, se torna turvo ou nebuloso devido à formação de cristais e a solidificação de saturados. Com a diminuição da temperatura, mais sólidos são formados e o líquido se aproxima do seu ponto de fluidez, que é a temperatura mais baixa na qual ele ainda escoar. Os sólidos e cristais formados nesses pontos entopem filtros e linhas de combustível causando problema de operações nos motores (PARENTE, 2003).

- **Lubricidade:** É a medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Possui efeito positivo na durabilidade do motor, que pode reduzir o desgaste dos motores a diesel. A lubricidade do biodiesel é uma propriedade importante, pois exige redução nos teores atuais de enxofre. Dessa forma, o baixo teor de biodiesel misturado ao diesel pode ser usado como lubrificante para aumentar e melhorar essa propriedade do combustível, devido ao baixíssimo teor de enxofre e as propriedades lubrificantes reduzidas (PARENTE, 2003).

- **Poder calorífico:** Indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O poder calorífico está relacionado com a potência máxima atingida pelo motor (PARENTE, 2003).

2.2.2 Propriedades Químicas

- **Enxofre total:** Em geral, o biodiesel é livre de enxofre. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. O teor de enxofre no combustível gera emissões tóxicas e afeta o desempenho do controle de emissões do veículo (PARENTE, 2003).

- **Corrosividade ao cobre (Poder de Solvência):** O biodiesel solubiliza um grande grupo de substâncias orgânicas, incluindo as resinas que compõem as tintas, devido a sua composição em ésteres e ácidos carboxílicos em função disso, cuidados com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do bocal de abastecimento. Os compostos com enxofre, bem como ácidos graxos livres podem trazer problemas de corrosão nos tanques de armazenagem e em algumas peças do motor (KRAUSE, 2008).

- **Teor de Fósforo:** O fósforo presente no biodiesel é proveniente dos fosfolipídeos (óleos vegetais e gorduras animais) e sais inorgânicos presentes na matéria-prima. O teor de fósforo acima de 10 mg/kg pode diminuir a eficiência de conversores catalíticos veiculares (SILVA, 2010).

Os parâmetros físico-químicos do biodiesel de várias espécies vegetais são semelhantes as do óleo diesel como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de várias oleaginosas e do diesel convencional

Propriedades	Origem do Biodiesel					Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Algodão	Pequi	
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	nd	8	1
Índice de cetano	nd	65	Nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20°C (kg/m³)	919,0	886,5	859,7	875,0	865,0	849,7
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	3,04
Ponto de fluidez (°C)	-30	nd	Nd	-3	-5	nd
Teor de enxofre (%)	0	nd	Nd	0	0	0,24
Resíduo de carbono (%)	0,09	0,03	0,02	nd	0,01	0,35

Fonte: Turchiello (2005).

2.2.3 Especificações do Biodiesel

A importância do biodiesel na matriz energética brasileira e da sua regulamentação fez com que a ANP assegure-se a qualidade do combustível sob qualquer situação, através do estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel.

A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa, que determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis publicou a Resolução ANP nº 7 de 19 de março de 2008 (Anexo B), na qual estabelece as especificações que o biodiesel deve apresentar para ser comercializado no país (Tabela 5). As especificações do biodiesel foram determinadas ou regulamentadas, de forma a garantir a qualidade do biodiesel e proteger os direitos dos consumidores (ANP, 2008).

Essas especificações devem ser seguidas obrigatoriamente para que o biodiesel possa ser comercializado pelos produtores, importadores e exportadores de biodiesel, distribuidores e refinarias autorizadas pela agência reguladora. As especificações são analisadas no laboratório do próprio produtor cadastrado pela ANP, devendo ser comprovadas pelo certificado de qualidade por um prazo mínimo de dois meses, com uma amostra-testemunha de 1 litro, sendo o produto liberado para a comercialização após a sua certificação de qualidade. Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de um mês após a data de análise de controle de qualidade, a amostra deverá ser novamente analisada (ANP, 2008).

A determinação das características do biodiesel no Brasil foi realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN) (ANP, 2008).

Tabela 5 – Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.” (Redação Original)

Fonte: ANP (2008).

2.3. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é a reação de uma gordura ou um óleo com um álcool, formando ésteres (biodiesel) e a glicerina. Geralmente, um catalisador é usado, para aumentar a velocidade da reação e melhorar o seu rendimento. Devido à reação de transesterificação ser reversível, é necessário utilizar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do produto desejado (GÉRIS et al., 2007).

2.3.1 Matérias-Primas

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de matérias-primas vegetais, como soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-manso, babaçu, entre outras, e ainda matérias-primas de origem animal, tais como sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango. Os óleos e gorduras residuais, resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (PARENTE, 2003).

As principais características de algumas oleaginosas, com potencial de uso para fins energéticos no Brasil, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características de culturas de oleaginosas

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Rendimento (ton óleo/ha)
Dendê/Palma	Amêndoa	22,0	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	0,5 – 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 – 48,0	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45,0 – 50,0	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18,0	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	0,1 – 0,2

Fonte: Nogueira et al., (2005 apud CHRISTOFF, 2006).

2.3.1.1 Matérias-Primas de Destaque

Dentre as principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel pode-se destacar:

- **Soja**: É uma das principais fontes de proteína e óleo vegetais, importante matéria-prima na produção de biodiesel, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (MOURAD, 2008).

- **Girassol**: É uma das quatro maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível que se extrai da sua semente em utilização no mundo. Devido às características alimentares de seu óleo o seu emprego na produção energética poderá ser dificultada (MOURAD, 2008).

- **Mamona**: Essa cultura pode vir a ser a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel, pois é um recurso natural de baixo custo que traz benefícios ao meio ambiente. O óleo é o mais importante constituinte da semente da mamona, sendo o ácido ricinoléico o seu maior componente. Seu óleo possui alta viscosidade, tem coloração amarelo pálido, odor característico, e é bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura.

- **Amendoim**: É uma cultura totalmente mecanizável, contém mais óleo que proteína. Algumas variedades dessa cultura chegam a produzir 50% de óleo para produção de biodiesel. O amendoim pode ser uma das principais fontes de biodiesel nessa era energética dos vegetais (PARENTE, 2003).

- **Canola**: O óleo de canola é um dos mais saudáveis, pois possui elevada quantidade de Ômega-3, vitamina E, gorduras mono-insaturadas e o menor teor de gordura saturada de todos os óleos vegetais. Trata-se da cultura de maior destaque mundial para a produção de biodiesel, sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel na Europa. O teor de óleo da semente gira em torno de 40 a 45% (MOURAD, 2008).

- **Dendê**: O dendezeiro está entre as oleaginosas tropicais de maior rendimento em óleo. Do fruto são retirados o óleo da palma e o óleo de palmiste da amêndoa, que são utilizados em

produtos alimentícios, cosméticos, lubrificantes de máquinas, entre outros. É uma das culturas temporárias que merece destaque, pois apresenta a uma produtividade de mais de 5000 kg de óleo por hectare por ano, sendo esse valor 25 vezes maior que o da soja. No entanto, essa produtividade só é atingida em 5 anos após o plantio (MOURAD, 2008).

- **Pinhão-manso**: Planta nativa ainda não explorada comercialmente no Brasil que possui grande potencial para fornecimento de óleo, e adequado para ser desenvolvido na região nordeste. É uma cultura que apresenta alta produtividade, acima de 2 tonelada de óleo por hectare. Entretanto, como poucas pesquisas foram realizadas sobre esta planta, recomenda-se cautela no plantio dessa oleaginosa, já que existem relatos de produtividade inferiores a estas (MOURAD, 2008).

- **Babaçu**: É uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. O principal produto extraído do babaçu são as amêndoas contidas em seus frutos. O coco de babaçu possui, em média, 7% de amêndoa e 62% de óleo (PARENTE, 2003).

2.3.1.2 Distribuição Geográfica das Principais Oleaginosas no Brasil

O Brasil possui uma grande diversidade no cultivo de oleaginosas com potencial para serem usadas na produção de biodiesel, devido à sua situação geográfica que apresenta altas taxas de luminosidade e temperaturas médias, além da disponibilidade hídrica e da regularidade de chuvas. Tais características fazem do Brasil, o país com maior potencial para a produção de energia renovável.

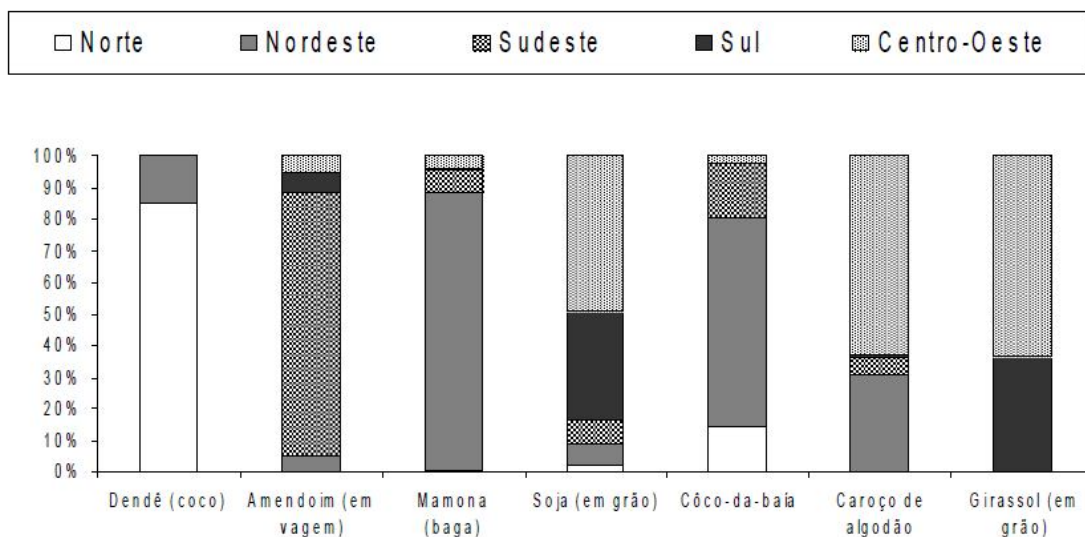
Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e das condições de clima e solo, apresenta características na produtividade por hectare e na porcentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão.

A avaliação da distribuição destas culturas pelas regiões geográficas (Figura 6) mostra que:

- Região norte produz a maior parte do dendê (85%);
- Região nordeste é a maior produtora de mamona (88%) e coco-da-baía (67%);
- Região sudeste é a maior produtora de amendoim (84%);
- Região sul destaca-se na produção de soja (34%) e girassol (37%).

- Região centro-oeste tem significativas produções de soja (49%), girassol (63%) e caroço de algodão (63%);

Figura 6 – Análise da produção de oleaginosas nas regiões brasileiras.



Fonte: Mourad (2008).

2.3.2 Rotas de Transesterificação

A produção de biodiesel pode ocorrer basicamente por três processos: craqueamento térmico (pirólise), microemulsões (mistura com co-solvente) e transesterificação. Atualmente, a melhor alternativa de conversão dos óleos vegetais em biodiesel é o processo de transesterificação, que tem como vantagens a elevada conversão do óleo em ésteres, redução drástica da viscosidade do óleo e a produção de glicerina como co-produto de alto valor comercial (MELO, 2007).

O biodiesel utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos provém de ésteres produzidos pela rota metílica. No Brasil, a opção preferencial tem sido o etanol, produzido nacionalmente em larga escala, a partir da cana-de-açúcar e a custos altamente competitivos.

Segundo Schuchardt et al. (1998 apud LOPES, 2006), na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido ou base forte, produzindo uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação estequiométrica requer um mol de triglicerídeo e três mols de álcool. No entanto, um excesso

de álcool é usado para melhorar o rendimento do alquil éster e permitir a separação do glicerol formado.

De acordo com Lima (2008) a reação de transesterificação do triacilglicerídeo pode ser conduzida na presença de catalisadores homogêneos (ácido ou básico), heterogêneos e enzimáticos, assim como na ausência dos mesmos desde que o álcool seja utilizado em estado supercrítico.

Industrialmente a maior parte do biodiesel é produzida em reatores bateladas ou com tecnologia de processamento contínuo (a maioria das plantas contínuas está localizada na Europa). As plantas de produção em batelada têm a vantagem de ter um custo de implantação reduzido e de serem facilmente adaptadas às mudanças de matérias-primas e condições reacionais, já as plantas de produção contínua apresentam maior produtividade de biodiesel e menor custo de operação (MARCELLINO, 2007).

2.3.2.1 Comparação entre as Rotas Metílica e Etílica

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. O metanol é mais utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade) e, também pelo seu baixo preço. Entretanto, o etanol está se tornando mais popular, por ser de origem renovável, além de ser menos tóxico que o metanol, pois é produzido a partir de matérias-primas vegetais.

Nos EUA a rota metílica é economicamente viável, pois o custo do metanol é cinco vezes inferior ao do etanol. Contrariamente no Brasil, o etanol é mais barato e abundante em comparação ao metanol, devendo por isso ter prioridade no processo de produção do biodiesel (PARENTE, 2003).

A Tabela 7 apresenta um comparativo entre os processos de transesterificação pelas rotas etílicas e metílicas para a produção de biodiesel.

Tabela 7 – Comparação entre as rotas metílica e etílica na produção de biodiesel.

METANOL	ETANOL
Pode ser produzido a partir da biomassa, porém é tradicionalmente um produto fóssil.	Se for feito a partir de biomassa, produz um combustível 100% renovável.
Consumo de metanol é cerca de 45% menor que do etanol anidro.	Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.
Equipamentos de processo da planta com rota metílica possuem cerca de ¼ do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.	Apresenta azeotropia, quando misturado em água. Com isso, sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.
Mais reativo.	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.
Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol.	Produção alcooleira no Brasil já está consolidada.
Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo da rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.	Produce biodiesel com maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico.
A capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.	Gera ainda mais ocupação e renda ao meio rural.
É mais volátil, apresentando maior risco de incêndios (chama invisível).	Apresenta menor risco de incêndios.
É bastante tóxico.	Não é tóxico.

Fonte: Poledna (2005 apud MACHADO, 2010).

2.3.3 Catalisadores

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser homogêneos, heterogêneos ou enzimas. Entre os homogêneos estão os ácidos, os básicos.

O catalisador ácido mais empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino. A catálise alcalina é muito rápida, gerando bons rendimentos.

Entretanto, os catalisadores básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando géis e sabões (SILVA FILHO, 2010). Podem ser empregados nessa catálise o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, bem como os carbonatos correspondentes de sódio e potássio.

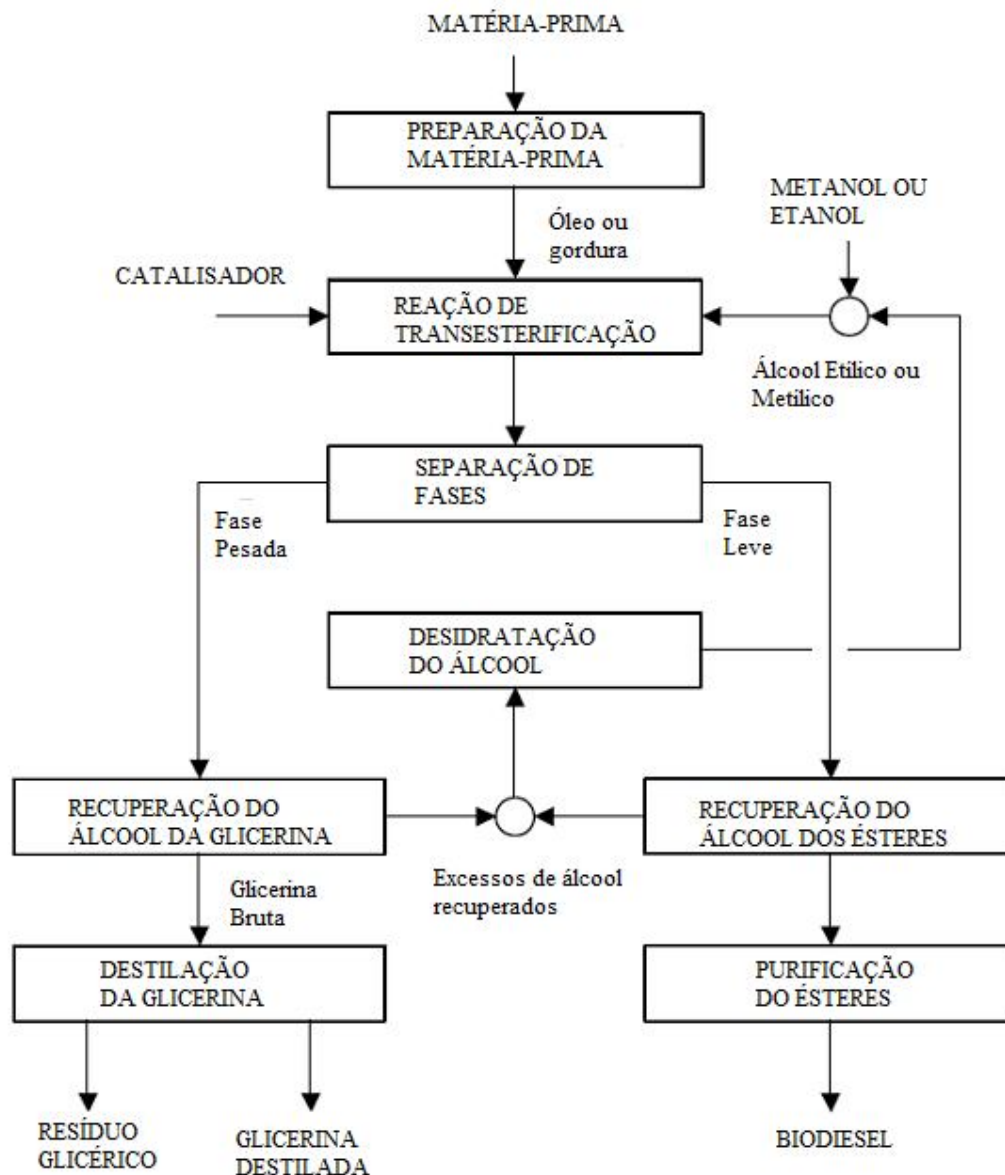
A utilização de enzimas como catalisadores oferecem algumas vantagens em relação aos catalisadores ácidos e alcalinos, dentre elas estão a menor sensibilidade à presença de água, a melhor recuperação do catalisador e a facilidade na separação do biodiesel (SILVA FILHO, 2010). Nessa catálise podem ser usadas as lipases. No entanto, no Brasil esta tecnologia ainda se encontra em estudo.

A transesterificação via catálise heterogênea, normalmente ocorre a velocidades menores que as homogêneas exigindo condições mais eficientes de reação como temperaturas e pressão altas. Os mais utilizados nas misturas para obtenção do biodiesel é o óxido de alumínio e zinco (SILVA FILHO, 2010).

2.4 ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

As principais etapas do processo de produção do biodiesel são: preparação da matéria-prima, transesterificação, separação de fases, recuperação e secagem do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel. O fluxograma do processo de produção do biodiesel é mostrado na Figura 7, e cada uma das etapas será descrita a seguir.

Figura 7 – Processo de produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Parente (2003).

2.4.1 Preparação da matéria-prima

A preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visa criar as melhores condições para a realização da reação de transesterificação.

Inicialmente, sugere-se que a matéria-prima seja submetida a um processo de neutralização e secagem, para que a mesma tenha o mínimo de umidade e de acidez. A acidez

pode ser reduzida por uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, seguido de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima, pois para gorduras o tratamento empregado é diferente (GÓES, 2006).

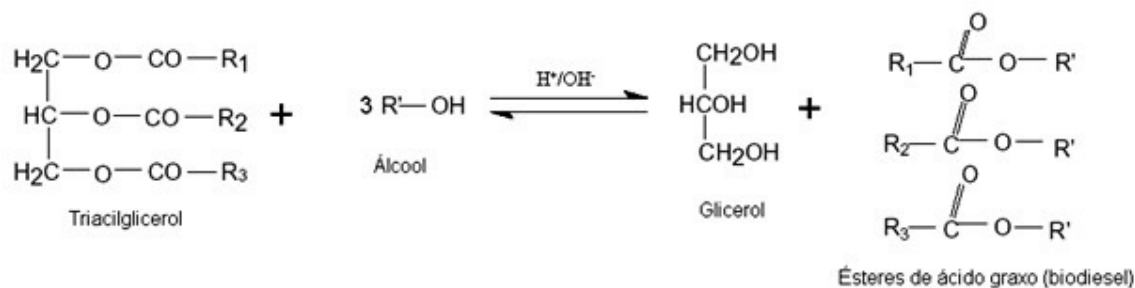
2.4.2 Reação de Transesterificação

O processo químico mais comum para a produção de biodiesel é o da transesterificação, na qual um triacilglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para formar, ésteres monoalquilícos (biodiesel) e glicerol.

Segundo Lima (2004), a transesterificação é uma reação de um lipídeo com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (glicerina). Como essa reação é reversível, é necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido do produto desejado. A estequiometria da reação é de 3:1 mol/mol (álcool:lipídeo), sendo necessário o uso de um catalisador ácido, básico ou enzimático para acelerar a reação.

A reação de transesterificação do óleo ou gordura (triacilgliceróis) na presença de álcool e catalisador ácido (H^+) ou básico (OH^-) é mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Reação global de transesterificação.



Fonte: Lima (2008).

Cada molécula do triacilglicerídeo reage com três moléculas de álcool produzindo uma molécula de glicerina e três moléculas de éster de ácido graxo. Na Figura 8, R_1 , R_2 e R_3 são cadeias longas de hidrocarbonetos, chamadas de cadeias de ácido graxo, e R' é uma cadeia de hidrocarboneto de um álcool simples como o metanol ou etanol.

O processo de transesterificação do óleo vegetal pode ser conduzido por diferentes catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. Em relação à catálise homogênea, pode ser realizada em meio ácido ou básico (alcalino).

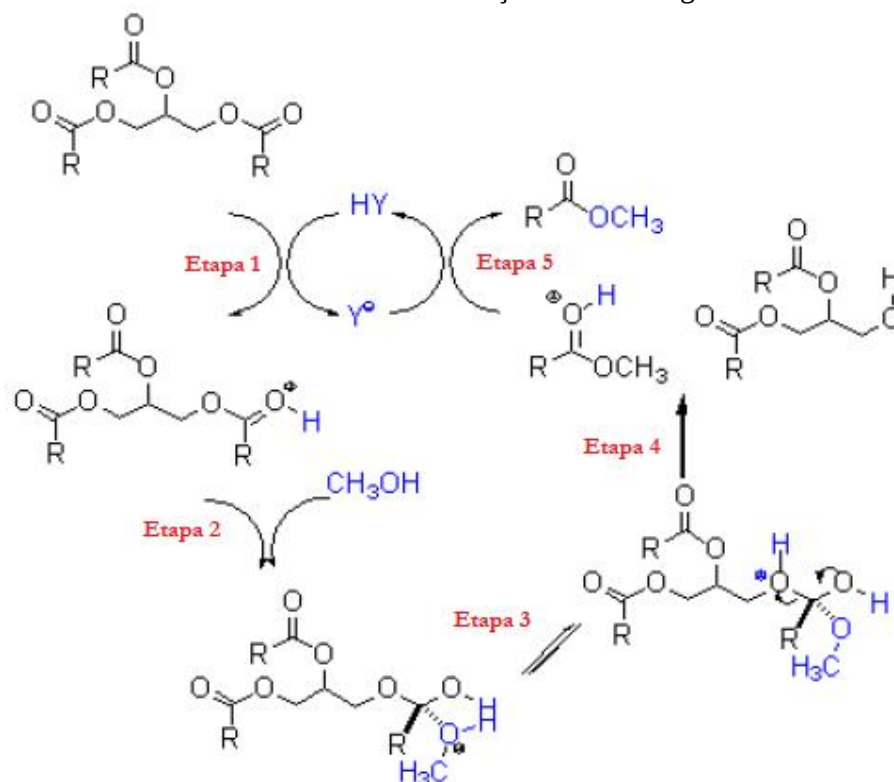
2.4.2.1 Transesterificação por Catálise Ácida Homogênea

Na produção de biodiesel um dos processos mais usados é a catálise ácida homogênea, onde a transesterificação é catalisada por um ácido, geralmente ácido sulfúrico ou sulfônico. Esse processo é mais utilizado quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres, como os óleos usados em frituras. O processo por catálise ácida esterifica os ácidos graxos livres e não forma sabões, fazendo com que o rendimento da reação aumente, facilitando a separação e purificação das fases.

Trata-se de uma reação muito lenta, quando comparada com àquela que ocorre pela via alcalina, mas apresenta um rendimento elevado, aproximadamente 99%. Requer temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. A catálise ácida ainda tem como desvantagem o alto poder de corrosão devido aos ácidos empregados, que podem danificar os equipamentos.

O mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida é constituído por cinco etapas, conforme mostra a Figura 9. Na primeira etapa, a baixa reatividade do nucleófilo (álcool) é compensada através da ativação da carbonila por efeito do catalisador. A segunda etapa corresponde à adição do álcool sobre a carbonila. Na etapa seguinte, no carbono intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Na quarta etapa, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerídeo, completando a substituição acídica. Finalmente, a última etapa corresponde ao equilíbrio ácido-base, que restaura o catalisador. O diacilglicerídeo sofre mais duas substituições consecutivas, formando duas unidades adicionais do éster graxo, uma com o monoacilglicerídeo e outra com o glicerol (SILVA FILHO, 2010).

Figura 9 – Mecanismo reacional da transesterificação de óleos vegetais via catálise ácida.



Fonte: Silva Filho (2010).

2.4.2.2 Transesterificação por Catálise Básica Homogênea

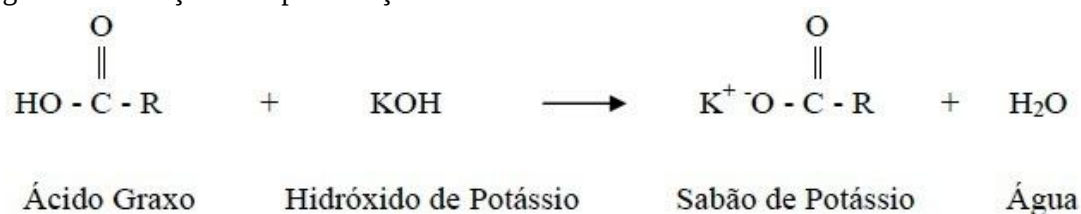
O processo de transesterificação via catalisa básica é usado quando a quantidade de ácidos graxos livres não é elevada, pois o alto teor desses ácidos favorece as reações de saponificação, diminuindo assim a eficiência da conversão. Trata-se do processo mais atrativo industrialmente para produção de biodiesel, devido às bases usadas terem baixo custo, e por ser mais eficiente e menos corrosivo que a catálise ácida, entretanto, possui problemas quanto à separação de fases.

As bases mais empregadas nesse processo são o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), e os alcóxidos que podem ser os metóxidos de sódio (CH_3ONa) ou metóxidos de potássio (CH_3OK). Os alcóxidos são os catalisadores mais ativos, pois conduzem o processo com rendimentos elevados e reduzido tempo reacional (cerca de 30 minutos é suficiente). No entanto, como estes catalisadores são desativados pela água, é necessário controlar o teor de água no álcool e no óleo. A utilização dos hidróxidos de sódio e de potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem

menos ativos, sendo possível alcançar as mesmas conversões, desde que a quantidade de catalisador seja aumentada (FELIZARDO, 2003).

A reação de transesterificação por catálise básica mostra-se satisfatória quando o óleo vegetal possui um limite máximo de 1% de ácidos graxos livres, pois acima desse teor a conversão é afetada significativamente, devido à formação de sabão no processo. Quando o catalisador é adicionado ao processo, os óleos que contêm elevada quantidade de ácidos graxos livres, como óleos usados de cozinha (2 a 7%) e as gorduras animais (5% a 30%), reagem com o catalisador e formam sabão como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Reação de saponificação.

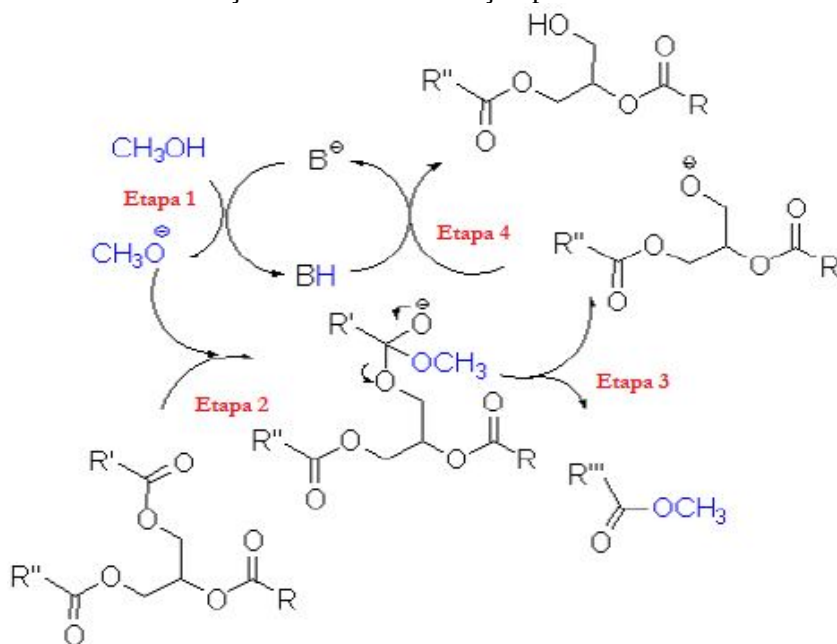


Fonte: Melo (2007).

A reação de saponificação diminui o rendimento da reação na produção de ésteres e, também dificulta o processo de separação da glicerina devido à formação de emulsões. Se os óleos e gorduras tiverem quantidade de ácidos graxos livres acima de 1%, é recomendado um pré-tratamento ácido (esterificação rápida) com álcool e ácido sulfúrico, seguido de uma transesterificação básica normal (KRAUSE, 2008).

O mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica é constituído por quatro etapas, como mostra a Figura 11, sendo os ésteres triacilglicerídeos e o nucleófilo um alcóxido. Na primeira etapa, ocorre a formação do ânion alcóxido, o metanol em equilíbrio ácido-base com o catalisador (NaOH ou KOH) é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte, ocorre a adição do nucleófilo, o metóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerídeo formando um carbono intermediário tetraédrico. Na terceira etapa, tem-se a eliminação do grupo de saída (base conjugada do glicerol) e formação do éster metílico. Na última etapa, o catalisador é regenerado e o diacilglicerídeo é formado. O diglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoacilglicerídeo, que sofre uma nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol (SILVA FILHO, 2010).

Figura 11 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise básica.



Fonte: Silva Filho (2010).

2.4.2.3 Transesterificação por Catálise Heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos permite uma redução significativa no número das etapas de purificação do biodiesel, e facilita a reutilização do catalisador, o que conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção. Além disso, facilita, significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em excesso na síntese. Assim, essa rota tecnológica de produção de biodiesel apresenta vantagens sobre as catálises homogêneas (CARTONI, 2009).

A presença de ácidos graxos livres em alguns óleos e gorduras usados como matérias-primas, dificulta a síntese do biodiesel devido à formação de sabão, quando usada a catálise básica. Dessa forma, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovem simultaneamente reações de alcoólise de triacilglicerídeos e de esterificações dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Além disso, esses catalisadores viabilizam a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo, devido à redução significativa no número de etapas de purificação dos produtos (KRAUSE, 2008).

O processo de transesterificação por catálise heterogênea ocorre a velocidades menores do que na catálise homogênea, e exigem condições operacionais mais fortes de reação como temperatura e pressão elevadas.

2.4.2.4 Transesterificação por Catálise Enzimática

A transesterificação por catálise enzimática utiliza as lipases, enzimas cuja função biológica é de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e glicerol livre.

A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de triacilglicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a esterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas (temperatura e pressão) no processo de transesterificação, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável. Nesse tipo de catálise não ocorrem reações indesejáveis com formação de subprodutos, o que reduz gastos com a posterior purificação do produto (KRAUSE, 2008).

A transesterificação via catálise enzimática apresenta outras vantagens, dentre elas, a inexistência de rejeito aquoso alcalino, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos. A principal desvantagem desse processo é o alto custo das enzimas puras, que está relacionado com a disponibilidade de enzimas no mercado e a exigência de tempos reacionais considerados excessivos para um processo industrial. Entretanto a imobilização das enzimas permite a re-utilização de uma mesma enzima mais de uma vez, barateando o processo. No caso da biocatálise em meios não aquosos, a imobilização permite a melhoria da atividade enzimática (CARTONI, 2009; KRAUSE, 2008).

2.4.2.5 Transesterificação com Metanol Supercrítico

O processo de transesterificação com metanol supercrítico tem sido considerado muito efetivo, devido à alta taxa de conversão de 60-90%, em apenas 1 minuto, e mais de 95% em 4 minutos de reação. O tratamento supercrítico de lipídeos com o solvente adequado, por exemplo, o metanol, depende da relação entre temperatura, pressão e as propriedades termofísicas tais como constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade. O processo se torna atraente, porque supera problemas como desperdício de óleo ou gordura rico

em ácidos graxos livres e pela utilização da água, que muitas vezes favorece a formação de sabão (KRAUSE, 2008).

O estudo da transesterificação do óleo de colza com metanol supercrítico mostrou que este processo é muito eficiente, pois é possível alcançar uma conversão superior a 95% em apenas 4 minutos. Entretanto, são necessárias temperatura e pressões elevadas (350°C e 30 MPa) e uma razão molar metanol:óleo de 42:1 (FELIZARDO, 2003).

2.4.3 Separação de Fases

Segundo Parente (2003), após a reação de transesterificação, que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional constituída por duas fases é separada por decantação e/ou centrifugação. A fase mais densa é composta pela glicerina bruta, impregnada pelos excessos usados de álcool, água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. Enquanto que, a fase menos densa é constituída por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, que também é impregnada pelos excessos reacionais de álcool e de impurezas.

No processo de separação, o principal objetivo é remover os ésteres dessa mistura, a baixo custo, e assegurar um produto de alta pureza. O glicerol na sua forma pura é visto como um produto secundário da reação, mas, para manter a competitividade do custo de produção, a remoção e a revenda de glicerol é essencial (LIMA, 2004).

2.4.4 Recuperação do álcool da glicerina e do álcool dos ésteres

Na recuperação do álcool da glicerina, a fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, no qual se elimina da glicerina bruta os constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. A recuperação do álcool residual dos ésteres, a fase mais leve, é realizada da mesma forma, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos (PARENTE, 2003).

2.4.5 Desidratação do álcool

Após os processos de recuperação, os excessos residuais de álcool, que contêm quantidades significativas de água, necessitam de um processo de separação. Normalmente, essa desidratação do álcool é feita por destilação.

A desidratação do metanol é realizada por uma destilação simples, uma vez que a diferença de volatilidade dos constituintes dessa mistura é muito grande, além da inexistência do fenômeno da azeotropia, (que dificulta a completa separação). Contrariamente, a desidratação do etanol é complicada em razão da azeotropia, que está associada à volatilidade relativa não ser tão acentuada entre o etanol e a água, como ocorre na separação da mistura metanol – água (PARENTE, 2003).

2.4.6 Destilação da glicerina

A glicerina bruta, que contém as impurezas convencionais do processo, já constitui um subproduto vendável. Entretanto, o mercado mostra-se mais favorável à comercialização da glicerina purificada, devido ao maior valor agregado, pois existem mais aplicações para a mesma (PARENTE, 2003).

A purificação da glicerina bruta é realizada por destilação a vácuo, obtendo-se um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada. O produto da calda da destilação, (ajustável na faixa de 10% a 15% do peso da glicerina bruta), é denominado de “glicerina residual” e apresenta aplicações importantes.

2.4.7 Purificação dos ésteres

No caso da reação de transesterificação ser incompleta ou da purificação ser ineficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol livre, triglicerídeos, álcool, sabões e catalisador. Dessa forma, o biodiesel deve passar pelos processos de evaporação do álcool, lavagens ácidas, lavagens com água e por fim evaporação da água residual. A lavagem ácida serve para neutralizar e remover o catalisador residual (caso o catalisador básico tenha sido usado), que pode estar presente no biodiesel. A lavagem com

água tem como objetivo a remoção das impurezas e dos sabões residuais, que contaminam o biodiesel (MARCELLINO, 2007).

Segundo Parente (2003), os ésteres devem ser lavados por centrifugação e depois desumidificados, para que o biodiesel apresente suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biocombustível, assim o mesmo pode ser utilizado nos motores do ciclo diesel.

2.5 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras catalisada por bases, ácidos, enzimas ou alcoóxidos, pode ser afetada por alguns fatores, tais como: presença de ácidos graxos livres e umidade, tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizada, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura e, a intensidade da agitação.

2.5.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade

O teor de ácidos graxos livres e a umidade são elementos importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação, principalmente de gorduras animais ou qualquer outro tipo de matéria-prima apropriada para transesterificação básica. Para produzir uma reação catalisada por uma base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 1%. Quanto maior a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. A presença de ácidos graxos livres e de umidade no catalisador, em excesso ou não, ocasionam a formação de sabões (KRAUSE, 2008).

A produção de biodiesel, utilizando sebo ou óleo vegetal, obtém um alto teor de ácidos graxos livres, sendo necessário purificá-lo por saponificação, através do uso de uma solução de NaOH, para retirar o excesso dos ácidos.

Assim, a quantidade adicionada de catalisador básico pode neutralizar a acidez alta e reduzir a sua eficiência, como também, pode formar sabões aumentando a viscosidade ou a formação de géis, o que torna difícil a separação dos produtos (MA; HANNA, 1999). Outra forma de eliminar o excesso dos ácidos graxos livres consiste numa esterificação prévia destes no processo de catálise ácida.

2.5.2 Tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizado

Metanol e etanol por serem polares são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, que formam emulsões durante a reação. As emulsões são em parte causadas pela formação de intermediários mono e diacilgliceróis, os quais possuem grupos hidroxilas e cadeias de hidrocarbonetos não polares, sendo agentes superficiais fortemente reativos (quando em concentrações elevadas) impedindo a transferência de massa esperada de acordo com a cinética da reação homogênea. Entretanto, a produção de ésteres etílicos por catálise básica torna-se mais difícil quando comparada com a produção de ésteres metílicos, devido à formação de emulsão estável e indesejável durante a etanólise. Porém, nas metanólises, as emulsões são facilmente separadas em duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres, e na etanólise elas são mais estáveis e severas dificultando a separação e purificação dos ésteres (KRAUSE, 2008).

Uma das variáveis mais importantes que afetam o rendimento do éster na reação de transesterificação é a razão molar álcool/óleo. A relação estequiométrica requer três moles de álcool para um mol de triacilglicerol, com um rendimento de três moles de ésteres graxos e um mol de glicerol. A transesterificação é uma reação em equilíbrio, portanto exige um excesso de álcool para direcionar a reação no sentido de formação dos ésteres. Para uma máxima conversão de ésteres, a relação molar deve ser maior ou igual a 6:1.

Entretanto, uma alta razão molar de álcool/óleo interfere na separação da glicerina, devido ao aumento na solubilidade. Embora, a relação molar não interfere no índice de acidez, no índice de peróxidos, no teor de sabões e no índice de iodo dos ésteres metílicos produzidos.

2.5.3 Tipo e concentração do catalisador

A reação de transesterificação por catálise básica de um triacilglicerol ocorre mais rapidamente do que a transesterificação por catálise ácida. Os catalisadores mais utilizados na catálise básica são os alcoóxidos, hidróxidos e carbonatos. Sendo que, os alcoóxidos são os catalisadores mais reativos, e apresentam rendimentos elevados em pequeno tempo reacional,

(mesmo em baixas concentrações molares). Já os hidróxidos são mais acessíveis em preço do que os alcoóxidos, mas são menos reativos. Apresentam-se como uma boa alternativa, desde que as concentrações sejam aumentadas, para que a conversão seja equivalente ao uso dos catalisadores alcoóxidos. Entretanto, se a mistura álcool/óleo usada tiver um pouco de água (consequência da reação de hidróxido com álcool), tem-se a indesejável formação de sabão que reduz o rendimento dos ésteres.

Portanto, os catalisadores básicos podem ser utilizados tanto com álcool metílico como etílico. Porém, se matéria-prima graxa tiver um maior teor de ácidos graxos livres e de água, a transesterificação por catálise ácida é mais adequada.

2.5.4 Tempo e temperatura de reação

A taxa de conversão aumenta com o tempo de reação. Freedman et al. (1984) estudaram o processo de transesterificação do amendoim, algodão, óleo de girassol e soja, com o metanol, a uma razão molar de (metanol/óleo) 6:1, usando metóxido de sódio 0,5% a 60 °C. Um rendimento aproximado de 80% foi observado após 1 min de reação, para os óleos de soja e girassol. Após 1 hora, as conversões eram praticamente as mesmas para todos os óleos (93% a 98%) (MA; HANNA, 1999).

MA e HANNA (1999), estudaram o efeito do tempo reacional no processo de transesterificação do sebo bovino com metanol. No primeiro minuto da reação, ela se apresentava muito lenta devido à agitação e dispersão do sebo bovino. Enquanto que, de 1 a 5 minutos, a reação se mostrou rápida. A máxima produção de biodiesel foi alcançada em aproximadamente 15 minutos da reação.

2.5.5 Intensidade da agitação

A intensidade da agitação é um dos fatores mais importantes no processo de transesterificação, pois sofre interferência da viscosidade do óleo usado. A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídeos da fase óleo para a interface com o metanol, pois a mistura da reação é heterogênea consistindo em duas fases. Assim, quanto maior a agitação, maior será a transferência de massa entre as fases (KRAUSE, 2008).

2.6. MODELO CINÉTICO

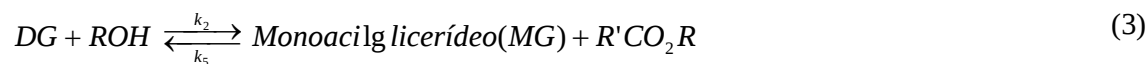
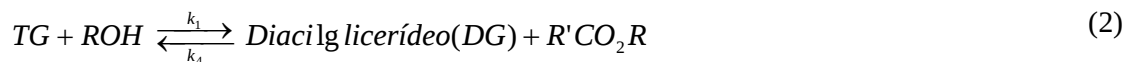
A transesterificação é a principal forma de obtenção do biodiesel, onde a mistura de óleos vegetais e gorduras reage com um álcool na presença de um catalisador formando ésteres de ácidos graxos e glicerol como produtos. A estequiometria da reação requer 1 mol de óleo para 3 mols de álcool, para que ocorra a formação de 3 mols de éster e 1 mol de glicerol.

A reação de transesterificação é composta por reações consecutivas e reversíveis, onde diglicerídeos e monoglicerídeos são formados de forma intermediária. O mecanismo dessa reação por catálise básica ocorre em três etapas. Na primeira, o triacilglicerídeo (TG) é convertido em diacilglicerídeo (DG), depois em monoacilglicerídeo (MG) e finalmente em glicerina (GL), sendo uma molécula de éster metílico ou etílico produzida em cada etapa, isto é, o biodiesel. O mecanismo reacional do processo pode ser representado pelas Equações (1), (2), (3) e (4) (FREEDMAN et al., 1986).

Reação Global:



Reações por Etapas:



Onde, k_1 a k_6 são as constantes cinéticas das reações diretas e inversas (2), (3) e (4).

A literatura mostra que o álcool mais utilizado no processo é o metanol, que ocasiona a formação de duas fases distintas no reator, uma vez que a solubilidade do metanol no óleo é muito baixa (devido à diferença de polaridade). A mistura reativa necessita de agitação vigorosa para tentar diminuir a limitação da transferência dos triacilglicerídeos da fase oleosa para o metanol. Os efeitos da agitação sobre a taxa da reação de transesterificação de óleos são extremamente significantes, pois a agitação mais vigorosa favorece a homogeneização dos reagentes, uma vez que há área interfacial disponível para a transferência de massa via diminuição do tamanho das gotas e da renovação de superfície. O tamanho das gotas está diretamente relacionado com o nível de turbulência no sistema. Quanto menor a gota, maior a área interfacial para a troca de massa. Este processo de diminuição do tamanho das gotas também é maximizado quando a fase reativa está sob influência de uma substância tensoativa, como sabões formados durante o processo através de reação secundária que ao diminuir a tensão superficial do álcool, também fornece o equilíbrio entre as tensões que agem sobre as gotas (MELO, 2007).

O processo de transesterificação apresenta cinética bastante diferenciada em relação ao tipo de catalisador utilizado, sendo os básicos homogêneos aqueles que fornecem maior velocidade de reação e os mais utilizados industrialmente. Na literatura são apresentados diferentes modelos cinéticos para a transesterificação de óleos vegetais com alcoóis para produção de biodiesel. Dentre eles, destacam-se os modelos de Freedman et al., 1986 e Nouredini e Zhu, 1997.

2.5.1 Modelo cinético desenvolvido por Freedman et al. (1986)

O modelo cinético desenvolvido por Freedman et al. (1986) foi um dos primeiros trabalhos sobre modelagem cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis para a produção de biodiesel. Nesse trabalho, os autores fizeram a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol e butanol na presença de catalisadores homogêneos. Eles estudaram os efeitos da razão molar álcool:óleo, do tipo e quantidade de catalisador e da temperatura, visando encontrar as constantes de velocidade e a ordem das reações.

Segundo Silveira (2011), a partir do mecanismo das reações por etapas, Equações (2) a (4), Freedman et al. (1986) observaram que as reações diretas poderiam ser de pseudoprimeira

ordem ou de segunda ordem, dependendo das condições usadas. Assim, para baixos valores da razão molar álcool:óleo, a velocidade de consumo do triacilglicerídeo ($-R_T$) foi:

$$(-R_T) = k_1 C_T C_A \quad (5)$$

Onde, C_T e C_A são as concentrações molares de triacilglicerídeos e álcool respectivamente. Entretanto, para valores elevados da razão molar álcool:óleo, C_A foi assumida como constante durante a reação e, portanto, as reações se comportaram como de pseudoprimeira ordem:

$$(-R_T) = k_1 C_A C_T \cong k_1^* C_T \quad (6)$$

Onde, $k_1^* = k_1 C_A$.

Na região em que o modelo não se ajustou de maneira satisfatória aos dados, foi proposta uma reação paralela, denominada “shunt reaction” (reação de shunt), na qual três moléculas de álcool (A) reagem com uma de triacilglicerídeo (TG), resultando em uma reação reversível de quarta ordem:



$$(-R_T) = k_7 C_T C_A^3 - k_8 C_G C_E^3 \quad (8)$$

Os autores ainda concluíram que para o butanol, as reações diretas foram de segunda ordem, com razão molar álcool:óleo de 6:1, e de pseudoprimeira ordem, quando a razão foi de 30:1. Enquanto que para o metanol, as reações diretas com razão de 6:1 foram de quarta ordem, devido às reações paralelas (reação de shunt). Entretanto, todas as reações reversas foram de segunda ordem, e a avaliação da influência da temperatura sobre a cinética foi realizada segundo a equação de Arrhenius (SILVEIRA, 2011).

2.5.2 Modelo cinético desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997)

Nouredini e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação do óleo de soja usando o mesmo modelo cinético proposto por Freedman et al. (1986), mas levaram em consideração a intensidade da mistura através da medição do número de Reynolds do agitador.

Eles verificaram a influência da variação da intensidade da agitação e da temperatura na taxa da reação de transesterificação, para um sistema com óleo de soja em metanol, a uma razão molar de 6:1 (álcool:óleo), catalisador de NaOH a 0,2%, temperaturas que variavam de 30°C a 70 °C e níveis de agitação de 150, 300 e 600 rpm. Assim, a limitação da cinética pela transferência de massa foi eliminada, passando o regime a ser controlado pela intensidade da agitação no sistema.

Conforme Silveira (2011), os autores avaliaram a influência da temperatura sobre a velocidade de reação através da equação de Arrhenius,

$$k(T) = AT^n e^{-E/RT} \quad (9)$$

Onde E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases em calorias $mol^{-1} grau^{-1}$, T é a temperatura absoluta e C é uma constante, com valores de n iguais a 0 e 1. Entretanto, não observaram nenhuma semelhança dos dados para a reação de shunt (reação paralela de quarta ordem), obtendo valores desprezíveis para as constantes de velocidade k_7 e k_8 . Eles ainda observaram que a energia de ativação variou com o número de Reynolds, e apresentaram valores das constantes específicas maiores para as reações reversas do que para as reações diretas.

Como os autores partiram do modelo proposto por Freedman et al. (1986) para o mesmo sistema reacional, cujo mecanismo da transesterificação envolveu as reações (2) a (4) e (7). Portanto, as equações cinéticas usadas na avaliação das constantes de velocidade das etapas individuais, foram obtidas a partir de balanços materiais aplicados para cada espécie reacional. Logo:

$$-\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_T C_A - k_2 C_E C_D + k_7 C_T C_A^3 - k_8 C_E^3 C_G \quad (10)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T C_A - k_2 C_E C_D - k_3 C_D C_A + k_4 C_E C_M \quad (11)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_3 C_D C_A - k_4 C_E C_M - k_5 C_M C_A + k_6 C_E C_G \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_E}{dt} = & k_1 C_T C_A - k_2 C_E C_D + k_3 C_D C_A - k_4 C_M C_E + k_5 C_M C_A + \\ & - k_6 C_E C_G + k_7 C_M C_A^3 - k_8 C_G C_E^3 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_5 C_M C_A - k_6 C_E C_G + k_7 C_M C_A^3 - k_8 C_G C_E^3 \quad (14)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \quad (15)$$

Onde C_T , C_D , C_M , C_G , C_A e C_E são as concentrações molares de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerina, álcool e éster, respectivamente. As constantes cinéticas das reações diretas e reversas foram representadas por k_{1-8} .

3 METODOLOGIA

A metodologia adotada no presente trabalho foi caracterizada por uma pesquisa bibliográfica exploratória, descritiva e explicativa, uma vez que foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o processo de produção de biodiesel a partir das oleaginosas. Sendo destacada a situação atual do desenvolvimento dessa tecnologia, bem como sua demanda no país, as propriedades físico-químicas do biocombustível, as principais oleaginosas usadas no processo, as rotas de transesterificação, os tipos de catalisadores e o descritivo do processo de produção de biodiesel. Um enfoque maior foi dado com relação aos principais modelos cinéticos, encontrados na literatura, que foram propostos para modelar a transesterificação do óleo vegetal em catálise homogênea, sendo realizada uma análise dos resultados obtidos por estes modelos, foi realizada bem como uma comparação qualitativa quanto ao efeito da temperatura e da intensidade de agitação no mecanismo reacional.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho foram estudadas dois modelos cinéticos para reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel a partir dos trabalhos de Freedman et al. (1986) e Nouredini e Zhu (1997). Os dois modelos cinéticos analisaram a velocidade da reação e sua dependência em relação a parâmetros como concentração, temperatura e efeito dos catalisadores, assim como o mecanismo da reação, caracterizado pelo número de etapas envolvidas e pelo número de intermediários formados durante o processo. A análise dos modelos foi realizada a partir da apresentação e discussão de dados retirados dos trabalhos já citados.

Existem vários estudos disponíveis na literatura sobre modelos cinéticos, uns dos trabalhos pioneiros mais citados sobre a modelagem cinética de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis para a produção de biodiesel foi de Freedman et al. (1986). Outro trabalho também citado na literatura é o de Nouredini e Zhu (1997), que utiliza o mesmo modelo cinético proposto por Freedman et al. (1986), mas que leva em consideração a intensidade da mistura através da medição do número de Reynolds do agitador.

Para o estudo da cinética da reação de transesterificação ambos os trabalhos utilizaram o óleo de soja. As reações estudadas ocorrem por catálise homogênea, com determinação das constantes de velocidade e energia de ativação para as reações diretas e inversas.

Os experimentos realizados no estudo da cinética de transesterificação do óleo de soja (SBO) com álcool feito por Freedman et al. (1986), determinaram a ordem da reação e as constantes de velocidade utilizando dois alcoóis simples (metanol e butanol), dois índices molares para a razão álcool:óleo (30:1 e 6:1), o tipo de catálise (ácida e básica) e duas faixas de temperatura, cada uma contendo cinco temperaturas diferentes, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Condições reacionais empregadas no estudo cinético de Freedman et al. (1986)

Álcool usado	Razão molar de álcool/SBO	Massa dos reagentes		Catalisador	Temperatura (°C)
		Álcool l (g)	SBO (g)		
1-Butanol	30:1	51	20	1% H ₂ SO ₄	77, 87, 97, 107, 117
1-Butanol	30:1	51	20	1% NaOBu	20, 30, 40, 50, 60
1-Butanol	30:1	102	40	0,5% NaOBu	20, 30, 40, 50, 60
1-Butanol	6:1	51	100	1% NaOBu	20, 30, 40, 50, 60
Metanol	6:1	22	100	0,5% NaOCH ₃	20, 30, 40, 50, 60

Fonte: Freedman et al. (1986).

No estudo de Nouredini e Zhu (1997) foi apresentado o efeito da agitação na cinética da transesterificação do óleo de soja com o metanol, as condições reacionais pode ser vistas na Tabela 9. A relação molar álcool:óleo e a concentração de catalisador (NaOH) foram mantidos constantes, variando a temperatura e a intensidade de mistura. Dados cinéticos foram coletados para três intensidades de misturas e cinco temperaturas diferentes. Para as reações diretas e inversas, foram determinadas a dependência do efeito da temperatura, a taxa de reação e as energias de ativação e, adicionalmente, a dependência das constantes de velocidade da reação sobre a intensidade da mistura.

Tabela 9 – Condições reacionais usadas no estudo cinético de Nouredini e Zhu (1997)

Quantidade de óleo (g)	Razão molar metanol:óleo soja	Quantidade de catalisador	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Intensidade de mistura
200	6:1	0,2% NaOH em massa do óleo	30, 40, 50, 60, 70	150, 300, 600	3100, 6200, 12400

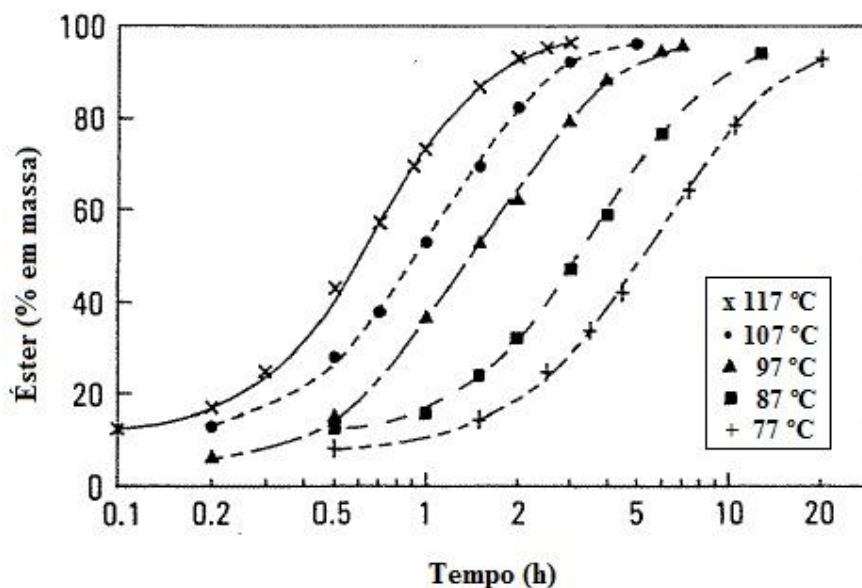
Fonte: Nouredini e Zhu (1997).

4.1 MODELO CINÉTICO DESENVOLVIDO POR FREEDMAN et al. (1986)

O estudo desenvolvido por Freedman et al. (1986) obteve seus resultados a partir do mecanismo da reação de transesterificação, que consistiu em três reações consecutivas e reversíveis, onde as reações diretas poderiam ser de pseudoprimeira ordem ou de segunda ordem e as reações inversas seriam de segunda ordem. Os autores determinaram o efeito da temperatura na reação, a cinética das reações de transesterificação catalisadas por ácidos e bases, as constantes de velocidade e as energias de ativação.

Para determinar o efeito da temperatura na formação de ésteres para a reação de transesterificação do óleo de soja com butanol a uma razão molar de 30:1, catalisada por 1% de H_2SO_4 foram estudadas cinco temperaturas diferentes, variando entre 77-117 °C. Os autores analisaram esses dados e mostraram que a conversão do éster é maior em 3h a 117 °C do que em 20h a 77 °C. Ou seja, um aumento da temperatura da reação tem o efeito de acelerar a velocidade da reação de transesterificação e a formação de ésteres, conforme mostra a Figura 12. Curvas semelhantes foram obtidas para a formação de ésteres quando catalisadas por bases.

Figura 12 – Efeito da temperatura na formação de ésteres para BuOH/SBO (30:1), 1% H_2SO_4 , na faixa de temperatura de 77-117 °C



Fonte: Adaptado de Freedman et al. (1986).

Na determinação da cinética da reação de transesterificação catalisada por ácidos, os autores utilizaram um excesso de álcool (30:1), acima do que é exigido pela estequiometria da reação (3:1), devido às razões molares 6:1 e 20:1 serem insatisfatórias para conversão dos ésteres, portanto, com esse excesso de álcool foi verificado que reações diretas seriam de pseudoprimeira ordem e as reações inversas seriam de segunda ordem.

Os resultados obtidos para a cinética da reação de transesterificação por catálise alcalina foram semelhantes àqueles encontrados na catálise ácida, pois a reação catalisada por uma base, numa razão molar álcool:óleo de 30:1, também apresentou uma reação cinética de pseudoprimeira ordem. Os autores realizaram estudos com esse tipo de catalisador, usando razão molar de butanol:óleo de soja de 30:1, para cinco temperaturas variando entre 20 e 60 °C e os catalisadores foram 1% e 0,5% em massa do NaOBu. Em seguida, diminui-se a razão molar para 6:1 com 1% de NaOBu como catalisador o que mostrou resultados de alta conversão (93 – 98%) do óleo vegetal para éster, enquanto que para valores abaixo da razão molar 6:1 constatou-se uma queda na conversão e uma reação com cinética de segunda ordem.

Na reação de transesterificação com metanol e óleo de soja numa proporção molar de 6:1 com 0,5% de NaOCH_3 , nas temperaturas entre 20 – 60 °C, foi constatado que cinética era de segunda ordem. Devido às reações serem consecutivas, elas não justificavam o rápido

aparecimento de ésteres sem o aparecimento dos intermediários DG e MG, então os autores testaram um esquema de reação shunt, onde três moléculas de metanol atacam diretamente uma molécula de triglicerídeo. Usando essa reação shunt, os dados se ajustavam melhor e a cinética que descrevia melhor o processo de transesterificação era uma combinação das reações de segunda ordem e quarta ordem (reação shunt). Assim, a reação shunt deve ser utilizada em paralelo com a reação de segunda ordem para explicar completamente a cinética da reação de metanol com óleo de soja na razão molar de 6:1.

As constantes de velocidade determinadas para a reação de butanol com óleo de soja na razão molar de 30:1, que utilizou diferentes catalisadores, são apresentadas na Tabela 10. A análise comparativa das constantes das reações diretas e inversas, Equações (2) a (4), não foi realizada diretamente, porque as reações não possuíam a mesma ordem cinética na razão molar de 30:1. Entretanto, aquelas que foram catalisadas por bases obtiveram constantes de velocidade superiores que às das reações catalisadas por ácidos, tanto para as reações diretas quanto para as reações inversas.

Tabela 10 – Efeitos da variação dos catalisadores na constante de velocidade

Constantes de velocidade (k)	Butanol/óleo de soja, 30:1, $k \times 10^3$		
	1% H_2SO_4 77°C	1% NaOBu 60 °C	0,5% NaOBu 60 °C
k₁ (TG-DG)	3	3,822	26,626
k₂ (DG-MG)	8	1,215	3,584
k₃ (MG-GL)	7	792	2,373
k₄ (DG-TG)	0,02	121	439
k₅ (MG-DG)	0,05	7	8
k₆ (GL-MG)	0,03	11	7

Fonte: Freedman et al. (1986).

Para avaliar a energia de ativação, que é a quantidade de energia mínima necessária para começar a reação química, Freedman et al. (1986) utilizaram a equação de Arrhenius (Equação 9). A energia de ativação foi determinada para a maioria das reações, Equações (2) a (4) e (7). Os valores obtidos da energia de ativação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Energia de ativação (E_a) para as condições reacionais estudadas

Constante de velocidade	E_a (cal/mol): condições reacionais				
	Butanol/óleo de soja (30:1)			Butanol/óleo de soja (6:1)	Metanol/óleo de soja (6:1)
	1% H_2SO_4 77-117 °C	1% NaOBu 20-60 °C	0,5% NaOBu 20-60 °C	1% NaOBu 20-60 °C	0,5%NaOCH ₃ 20-60 °C
k_1	14922	15360	15662	17092	16062
k_2	16435	11199	13053	12137	17247
k_3	15067	11621	13395	10693	-
k_4	19895	17195	15587	15925	15843
k_5	16885	-	13336	15816	13571
k_6	12196	-	13110	8181	-
k_7	-	-	-	-	20022

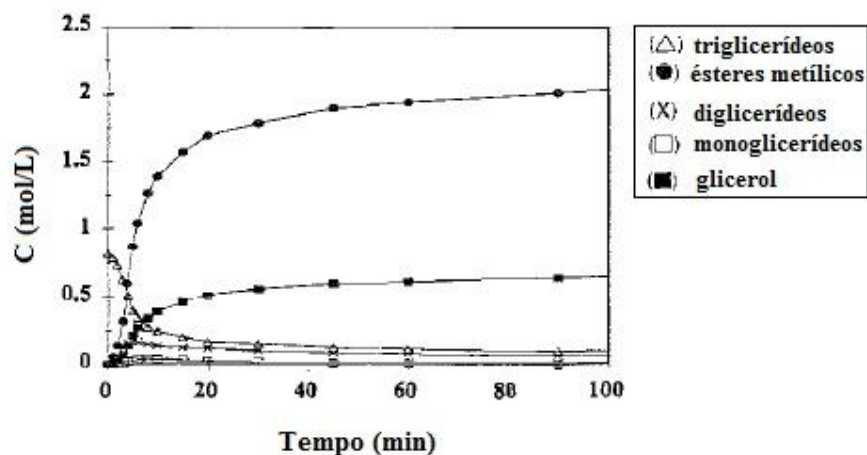
Fonte: Freedman et al. (1986).

4.2 MODELO CINÉTICO DESENVOLVIDO POR NOUREDDINI E ZHU (1997)

O estudo da cinética desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997) para transesterificação do óleo de soja com metanol, usou uma razão molar constante de 6:1, hidróxido de sódio como catalisador numa concentração igual a 0,2% em relação à massa de óleo, temperaturas que variaram de 30 °C a 70 °C e intensidade de agitação iguais a 150, 300 e 600 rpm. Os autores partiram do modelo proposto por Freedman et al. (1986), e realizaram uma avaliação quanto ao efeito da intensidade de mistura, da temperatura, do mecanismo reacional da transesterificação e das constantes de velocidade.

A análise da reação de transesterificação do óleo de soja a 50 °C, Figura 13, apresentou a taxa de consumo de triacilglicerídeos (TG), a formação de ésteres metílicos e glicerol (GL), e seus intermediários reacionais. Duas regiões foram observadas, em uma delas a cinética foi controlada pela transferência de massa (região lenta), seguida por uma região cineticamente controlada (região rápida) e por último, a reação atingiu o equilíbrio.

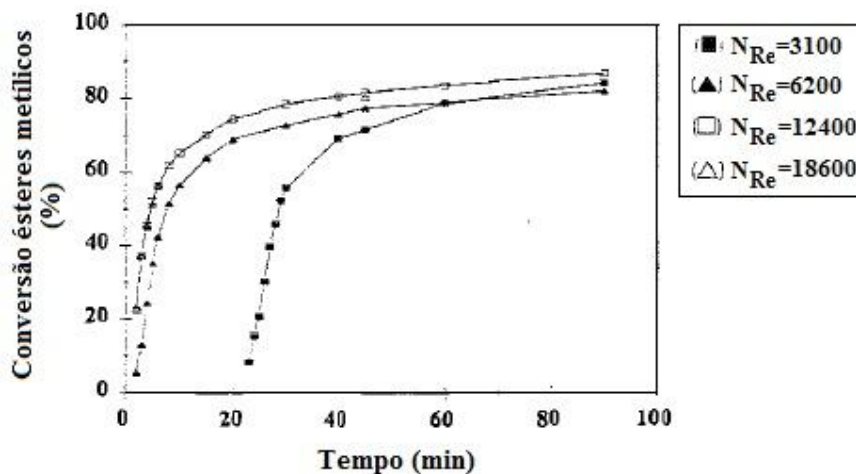
Figura 13 – Perfil de concentração dos produtos na transesterificação do óleo de soja a 50 °C, com número de Reynolds de 6200



Fonte: Adaptado de Noureddini e Zhu (1997).

Como a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol formou duas fases líquidas, foi necessário avaliar o efeito da intensidade da mistura e da temperatura no modelo cinético, na região na qual a transferência de massa é a etapa controladora da reação. O percentual de conversão dos ésteres metílicos em função da intensidade da mistura e do tempo, quando a reação foi mantida a 50°C, é apresentado na Figura 14. Observou-se que o efeito da agitação foi significativo durante a etapa mais lenta, pois quando a única fase foi estabelecida no processo, o efeito da transferência de massa passou a ser insignificante, e a taxa da reação passou a ser influenciada apenas pela temperatura.

Figura 14 – Efeito da intensidade da mistura na conversão dos ésteres metílicos a 50°C



Fonte: Adaptado de Nouredini e Zhu (1997).

A abordagem quanto ao efeito da temperatura no processo de transesterificação foi semelhante àquela em relação ao efeito da intensidade de mistura, sendo consideradas separadamente as duas regiões formadas. Na região em que a etapa controladora era a transferência de massa, o tempo reacional foi reduzido quando a temperatura foi aumentada, devido ao maior estado energético das moléculas e à maior solubilidade dos reagentes em temperaturas elevadas.

A avaliação da influência da temperatura sobre a velocidade da reação foi realizada através da equação de Arrhenius, (Equação 9). Sendo, portanto, estimadas as energia de ativação para as reações diretas e inversas, (Equações 2 a 4), para duas intensidades de agitação, com número de Reynolds de 6200 e 12400, para n iguais a 0 e 1, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Energia de ativação (cal/mol) para diferentes intensidades da mistura

Reação	$N_{Re} = 6200$		$N_{Re} = 12400$	
	$k = Ae^{-Ea/RT}$	$k = ATe^{-Ea/RT}$	$k = Ae^{-Ea/RT}$	$k = ATe^{-Ea/RT}$
	(n=0)	(n=1)	(n=0)	(n=1)
TG-DG	13145	11707	13600	12130
DG-TG	9932	8482	9783	8313
DG-MG	19860	18439	18769	16767
MG-DG	14639	13433	11117	9710
MG-GL	6421	7937	5182	8036
GL-MG	9588	10992	9873	11365

Fonte: Nouredдини e Zhu (1997)

O modelo cinético para a reação de transesterificação desenvolvido por Nouredдини e Zhu (1997), levou em consideração o mecanismo de segunda ordem com a reação paralela (reação shunt), não incluindo o estágio inicial da reação por ele ser curto e minimizado pelos efeitos das temperaturas e intensidade de mistura. A Tabela 13 apresenta as constantes de velocidade das reações consideradas no processo, (Equações 2 a 4 e 7), com a temperatura de 50°C e $N_{Re} = 6200$.

Tabela 13 – Constantes cinéticas da reação de transesterificação a 50°C e $N_{Re} = 6200$

Constante de velocidade k (L/mol min.)	Sem reação shunt	Com reação shunt
k_1	0,050	0,049
k_2	0,110	0,102
k_3	0,215	0,218
k_4	1,228	1,280
k_5	0,242	0,239
k_6	0,007	0,007
k_7	-	$7,84 \times 10^{-5}$
k_8	-	$1,58 \times 10^{-5}$

Fonte: Nouredдини e Zhu (1997).

Os autores observaram que as constantes k_1 a k_6 não se alteraram significativamente quando o mecanismo shunt foi incluído, já os valores das constantes k_7 e k_8 são tão pequenos que foi desnecessária a inclusão das reações paralela (reação shunt) nessa modelagem cinética.

A partir dos resultados obtidos para a constante cinética e energia de ativação, apresentados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente, e da equação $\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$, é possível obter equações de k em função da temperatura (SILVEIRA, 2011).

$$\ln k_1 = 17,476 - \frac{6615,501}{T} \quad (18)$$

$$\ln k_2 = 13,260 - \frac{4998,490}{T} \quad (19)$$

$$\ln k_3 = 29,392 - \frac{9994,967}{T} \quad (20)$$

$$\ln k_4 = 23,003 - \frac{7367,388}{T} \quad (21)$$

$$\ln k_5 = 8,581 - \frac{3231,505}{T} \quad (22)$$

$$\ln k_6 = 9,970 - \frac{4825,365}{T} \quad (23)$$

Portanto, o estudo desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997) mostrou que a taxa de formação do produto desejado (ésteres metílicos) foi mais favorável a altas temperaturas reacionais, não sendo determinada a temperatura ideal. Entretanto, a temperatura mais alta utilizada no estudo (70 °C) mostrou-se mais favorável. As constantes de velocidade em função da temperatura para o número de Reynolds de 6200 foram praticamente idênticas. Assim, pode confirmar o mecanismo cineticamente controlado para a reação de transesterificação após a formação de uma única fase.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MODELOS CINÉTICOS ESTUDADOS

A análise realizada a partir dos resultados obtidos nos modelos cinéticos estudados, Freedman et al. (1986) e Nouredдини e Zhu (1997), permitiu constatar que a energia de ativação, baseada na equação de Arrhenius, para os dois modelos obtiveram praticamente os mesmos valores, que se situaram na faixa de 8000 a 20000 cal/mol. Verificou-se que as duas modelagens cinéticas possuíam uma região controlada pela transferência de massa, e no modelo de Nouredдини e Zhu (1997) essa região foi seguida por uma região que é cineticamente controlada.

O mecanismo de shunt para o modelo de Freedman et al. (1986) foi necessário para um ajuste satisfatório dos dados, sendo a reação shunt sempre combinada com uma reação de segunda ordem. No entanto, para o modelo de Nouredдини e Zhu (1997) a reação shunt mostrou-se desnecessária. Apesar de nos dois estudos terem sido analisados parâmetros diferentes para o mesmo modelo reacional, os resultados finais obtidos foram bastante semelhantes.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo do processo da produção de biodiesel, tendo como objetivo a compreensão da reação de transesterificação e a sua cinética química. A reação em si é bastante complexa e envolve muitos mecanismos que devem ser estudados detalhadamente.

O processo de produção de biodiesel mais utilizado é o da transesterificação alcoólica, rota alcalina, pois apresenta uma melhor relação entre economia e eficiência devido a sua rapidez e simplicidade. As principais matérias-primas usadas para dá origem ao biocombustível são sementes ou frutos de plantas oleaginosas, gordura de origem animal, como também os óleos residuais.

A análise dos principais modelos cinéticos para a reação de transesterificação – para o óleo de soja com o metanol e butanol, usando catalisadores ácidos e básicos, com diferentes temperaturas – abrange um regime inicial de transferência de massa seguida por uma região cineticamente controlada. Percebeu-se também que o aumento da quantidade de catalisador, da temperatura e a intensidade de agitação na mistura aumentaram a velocidade da reação.

REFERÊNCIAS

ANP. **Biodiesel – Introdução**. 2011a. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em: 02/10/2011.

ANP. **Boletim mensal de biodiesel**: mês de setembro de 2011. 2011b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br> >. Acesso em: 02/10/2011.

ANP. **Lei nº 11097 de 13.1.2006**. 2006. Disponível em: < <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?>> >. Acesso em: 17/10/2011.

ANP. **Resolução nº7 de 19.3.2008**. 2008. Disponível em : < http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/> >. Acesso em: 30/11/2011.

BIODIESELBR. **Tudo sobre biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 09/10/2011.

BOCCARDO, R. C. **Panorama atual do biodiesel**. 2004. 82 f. Monografia (Especialista em Motores e Combustíveis) - Departamento do Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, PUC-PR; CEFET-PR; UFPR e UFSC, Curitiba, 2004.

BONOMETO, R. P. **Análise energética do processo experimental de produção de biodiesel a partir de óleo de frango**. 2009. 46 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual de São Paulo, Campus de Botucatu, Botucatu, 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **BEN – Balanço Energético Nacional**. 2011. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2011_Manual_coleta_dados.pdf >. Acesso em: 08/10/2011.

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento e Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura**. 2003. 113 f. Relatório de Estágio (Licenciatura em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n.10, v.63, 1375-1380, 1986.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1369-1371, 2007.

GÓES, P. S. de A. **O papel da Petrobrás na produção de biodiesel: perspectivas de produção e distribuição do biodiesel de mamona**. 2006. 62 f. Monografia (Especialista em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo Ênfase em Produção Limpa) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 f. Tese (Doutor em Química) - Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LIMA, D. R. de. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 2008. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual Campinas, Campinas, 2008.

LIMA, P. C. R. **Biodiesel e a inclusão social**. Brasília: Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2004.

LOPES, E. M. **Análise energética e da viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de sebo bovino**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p. 1 – 15, 1999.

MACHADO, A. B. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. 2010. 157 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MARCELLINO, C. E. H. **Estudo comparativo de obtenção de biodiesel utilizando C catalisadores homogêneos**. 2007. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MOURAD, A. L. **Avaliação da cadeia produtiva de biodiesel obtido a partir da soja**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

NOMINUTO. **Petrobrás confirma implantação de planta industrial de biodiesel em Guamaré**. Disponível em: <<http://www.nominuto.com/home/>>. Acesso em 17/11/2011.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Biocatalysis Articles**, n. 11, v. 74, p. 1457-1463, 1997.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: [s.n.], 2003.

SILVA FILHO, J. B. da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 2010. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

SILVA, N. L. da. **Produção de biodiesel: processo e caracterização**. 2010. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SILVEIRA, B. I. **Produção de biodiesel: análise e projeto de reatores químicos**. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 2011.

TURCHIELLO, A. Biodiesel: alternativa energética, mercado, obtenção, propriedades físico-químicas e consumo/desempenho. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

ANEXOS

ANEXO A - LEI Nº 11.097, DE 13.1.2005 - DOU 14.1.2005

Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 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; e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º. O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:

“Art. 1º.....

.....

XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional.” (NR)

Art. 2º. Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume.

Nota:

Parágrafo regulamentado pelo Decreto nº 5.448, de 20.5.2005 – DOU 24.5.2005 – Efeitos a partir de 24.5.2005.

§ 2º Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:

I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;

II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;

III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;

V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

§ 3º Caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo.

“§ 4º O biodiesel necessário ao atendimento dos percentuais mencionados no caput deste artigo terá que ser processado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas por agricultor familiar, inclusive as resultantes de atividade extrativista.” (NR)

(Nota)

Art. 3º. O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 2º.....

IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;

.....” (NR)

Art. 4º. O art. 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido dos incisos XXIV e XXV, com a seguinte redação:

“Art. 6º.....

XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” (NR)

Art. 5º. O Capítulo IV e o caput do art. 7º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

“CAPÍTULO IV

DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

.....

Art. 7º Fica instituída a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

.....” (NR)

Art. 6º. O art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 8º A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, cabendo-lhe:

I - implementar, em sua esfera de atribuições, a política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, contida na política energética nacional, nos termos do Capítulo I desta Lei, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;

.....

VII - fiscalizar diretamente, ou mediante convênios com órgãos dos Estados e do Distrito Federal, as atividades integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, bem como aplicar as sanções administrativas e pecuniárias previstas em lei, regulamento ou contrato;

.....

IX - fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente;

.....

XI - organizar e manter o acervo das informações e dados técnicos relativos às atividades reguladas da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

.....

XVI - regular e autorizar as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e comercialização de biodiesel, fiscalizando-as diretamente ou mediante convênios com outros órgãos da União, Estados, Distrito Federal ou Municípios;

XVII - exigir dos agentes regulados o envio de informações relativas às operações de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de produtos sujeitos à sua regulação;

XVIII - especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis.” (NR)

Art. 7º. A alínea d do inciso I e a alínea f do inciso II do art. 49 da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 49.

I -

d) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

II -

f) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.

.....” (NR)

Art. 8º. O § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 1º

§ 1º O abastecimento nacional de combustíveis é considerado de utilidade pública e abrange as seguintes atividades:

I - produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do petróleo, gás natural e seus derivados;

II - produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do biodiesel;

III - comercialização, distribuição, revenda e controle de qualidade de álcool etílico combustível.

.....” (NR)

Art. 9º. Os incisos II, VI, VII, XI e XVIII do art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passam a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 3º

II - importar, exportar ou comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis em quantidade ou especificação diversa da autorizada, bem como dar ao produto destinação não permitida ou diversa da autorizada, na forma prevista na legislação aplicável:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

VI - não apresentar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável ou, na sua ausência, no prazo de 48 (quarenta e oito) horas, os documentos comprobatórios de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais);

VII - prestar declarações ou informações inverídicas, falsificar, adulterar, inutilizar, simular ou alterar registros e escrituração de livros e outros documentos exigidos na legislação aplicável, para o fim de receber indevidamente valores a título de benefício fiscal ou tributário, subsídio, ressarcimento de frete, despesas de transferência, estocagem e comercialização:

Multa - de R\$ 500.000,00 (quinhentos mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XI - importar, exportar e comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis fora de especificações técnicas, com vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

.....

XVIII - não dispor de equipamentos necessários à verificação da qualidade, quantidade estocada e comercializada dos produtos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados, e dos biocombustíveis:

Multa - de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais) a R\$ 50.000,00 (cinquenta mil reais).” (NR)

Art. 10. O art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso XIX:

“Art. 3º.....

XIX - não enviar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável, as informações mensais sobre suas atividades:

Multa - de R\$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais).” (NR)

Art. 11. O art. 5º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 5º Sem prejuízo da aplicação de outras sanções administrativas, a fiscalização poderá, como medida cautelar:

I - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados se ocorrer exercício de atividade relativa à indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis sem a autorização exigida na legislação aplicável;

II - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade se o titular, depois de outorgada a autorização, concessão ou registro, por qualquer razão deixar de atender a alguma das condições requeridas para a outorga, pelo tempo em que perdurarem os motivos que deram ensejo à interdição;

III - interditar, total ou parcialmente, nos casos previstos nos incisos II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade outorgada;

IV - apreender bens e produtos, nos casos previstos nos incisos I, II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei.

.....” (NR)

Art. 12. O art. 11 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso V:

“Art. 11. A penalidade de perdimento de produtos apreendidos na forma do art. 5º, inciso IV, desta Lei, será aplicada quando:

.....

V - o produto apreendido não tiver comprovação de origem por meio de nota fiscal.

.....” (NR)

Art. 13. O caput do art. 18 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 18. Os fornecedores e transportadores de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis respondem solidariamente pelos vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor.

.....” (NR)

Art. 14. O art. 19 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

“Art. 19. Para os efeitos do disposto nesta Lei, poderá ser exigida a documentação comprobatória de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização dos produtos sujeitos à regulação pela ANP.” (NR)

Art. 15. O art. 4º da Lei nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso VII:

“Art. 4º.....

VII - o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados.

.....” (NR)

Art. 16. (VETADO)

Art. 17. (VETADO)

Art. 18. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 13 de janeiro de 2005; 184º da Independência e 117º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

ANEXO B - RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

(Nota)

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA