

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel:
Avaliação Técnica e Econômica**

Bruna dos Santos Moura

2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA**

BRUNA DOS SANTOS MOURA

Sob a Orientação do Professor
Ph.D. Hélio Fernandes Machado Júnior
e Co-orientação da Professora
Dr^a. Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Outubro/2010

662.6

M929t

T

Moura, Bruna dos Santos, 1985-

Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica / Bruna dos Santos Moura - 2010.

146 f. : il.

Orientador: Hélio Fernandes Machado Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 105-114.

1. Biodiesel - Teses. 2. Biodiesel - Avaliação - Teses. 3. Recursos energéticos - Teses. 4. Radiação - Teses. I. Machado Júnior, Hélio Fernandes. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA DOS SANTOS MOURA

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 21/10/2010.

Hélio Fernandes Machado Júnior (Ph.D./Departamento de Engenharia Química/UFRRJ)
(Orientador e Presidente)

Marisa Fernandes Mendes (D.Sc./Departamento de Engenharia Química/UFRRJ)

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (Ph.D./Divisão de Corrosão e Degradação/INT)

Aos meus pais e ao meu irmão...
Meu amor, carinho e respeito por vocês.

*“Não pode haver felicidade genuína longe do lar.
Nele encontramos as melhores influências e os
relacionamentos mais doces que a vida pode nos
oferecer.” – Ezra Taft Benson*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que sempre esteve ao meu lado e, em muitos momentos, me proporcionou paz, serenidade, força e sabedoria para enfrentar os obstáculos e dificuldades ao longo do caminho. Pela capacitação, sem a qual não seria possível a elaboração deste trabalho. A Ele, que me concedeu o dom da vida, por colocar pessoas incríveis em minha vida e que hoje se tornam essenciais à minha felicidade.

“Um Deus infinito pode se dar inteiro a cada um de seus filhos. Ele não se distribui de modo que cada um tenha uma parte, mas a cada um ele se dá inteiro, tão integralmente como se não houvesse outros.” – A. W. Tozer

À minha perfeita família, meus pais Décio e Nilda, e ao meu irmão Décio Jr, por todo o apoio, confiança e incentivo. Sem vocês essa realização não teria sentido.

“São eles que me fizeram entender que nada é tão difícil, e que a vida pode ser fácil quando se tem planos para sonhar. Fazem-me enxergar caminhos, pra eu buscar e me entender. É só olhar com outros olhos o que temos de melhor e viver um dia após o outro. Mostraram-me que não existe amor se existir medo. Eu, hoje, vejo o mundo com mais esperanças. Fui criada para ser livre, porém, sem esquecer daqueles que fazem parte da minha história! Que são minha essência!” – Autor desconhecido.

Aos professores Hélio Fernandes Machado Júnior e Marisa Fernandes Mendes, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela formidável orientação, incentivo, dedicação, paciência, amizade, consideração e respeito. Minha eterna gratidão.

“Uns são homens; Alguns são professores; Poucos são mestres. Aos primeiros, escuta-se; Aos segundos, respeita-se; Aos últimos, segue-se. Se hoje enxergo longe, é porque fui colocado em ombros de gigantes!” – Autor desconhecido.

Ao membro da banca examinadora Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti (DCOR/Instituto Nacional de Tecnologia), pelas valiosas correções e sugestões que propiciaram o enriquecimento deste trabalho.

“A atenção de alguém é realmente o sol que dá vida e produz transformações nas pessoas. Melhor ainda se a atenção é recíproca, porque aí entramos numa dança de criação conjunta – para mim, um dos sonhos da educação e da vida.” – José Ângelo Gaiarça.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, minha segunda casa e minha escola de vida. O lugar onde realizei um grande sonho: ser Engenheira!

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.” – Fernando Pessoa

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, Renan Barroso, Aldavilma, Leonardo, Tatiana, Wagner Leandro, Beatriz, Núbia e Raphael. Em especial aos

amigos Pedro e Livia, a ajuda de vocês foi primordial para a realização deste trabalho. Obrigada por toda ajuda e paciência.

"O mais importante para o homem é crer em si mesmo. Sem esta confiança em seus recursos, em sua inteligência, em sua energia, ninguém alcança o triunfo a que aspira." – Thomas Wittlam Atkinson

Aos amigos preciosos que a Rural me presenteou, Samantha, Joice "Zuca", Carol Fiora, Izabel "Loira", Isabel "Morena", Carlos "Vô", Thalita, Eduardo Paraíso, Fred, Cristiane, Agustinho, Rômulo, Natalia, Sérgio, Felipe Eler, Carla, Filipe Arantes, Ana Luiza, Skarlet, Wagner, Renan e Vinícius. Obrigada pelo companheirismo, profissionalismo, apoio mútuo e por terem proporcionado um ambiente de trabalho mais agradável. Muito obrigada pelas "loucuras", pela amizade e pelos momentos alegres que passamos juntos.

"Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso." – Charles Chaplin

À minha eterna amiga Carlyne pela incrível lição de vida, por encher meu coração com pequenas alegrias e grandes atitudes, pelos melhores sorrisos, por ter deixado sua marca na vida de tantas pessoas, por ter feito a diferença na minha vida.

"É preciso que a saudade desenhe tuas linhas perfeitas, teu perfil exato e que, apenas, levemente, o vento das horas ponha um frêmito em teus cabelos... É preciso que a tua ausência trescale sutilmente, no ar, a trevo machucado, as folhas de alecrim desde há muito guardadas não se sabe por quem nalgum móvel antigo... Mas é preciso, também, que seja como abrir uma janela e respirar-te, azul e luminosa, no ar. É preciso a saudade para eu sentir como sinto - em mim - a presença misteriosa da vida... Mas quando surges és tão outra e múltipla e imprevista que nunca te pareces com o teu retrato... E eu tenho de fechar meus olhos para ver-te." – Mário Quintana

Ao Laboratório de Análises em Alimentos e Bebidas pela ajuda na realização das análises, em especial ao amigo Juarez por sua enorme paciência e dedicação. Ao professor Mário Geraldo de Carvalho pela ajuda nas análises de ressonância magnética nuclear e pelos grandiosos ensinamentos. Aos professores Paulo Jansen, Dilma Alves, Cláudia Scheid e Lindoval por permitirem o acesso e realização de análises nos laboratórios que coordenam. Ao professor Maurício Mancini pela parceria no trabalho na etapa do processo de secagem das sementes.

"Àquele que injetou mais vida em nossas vidas. Pois o saber é um patrimônio que jamais nos será subtraído... Àquele, cujo saber jorra como água que surge do nada, mas com estrutura de brisa que satisfaz... Àquele que, pela busca incessante do bem comum, renunciou parte de sua vida passando-nos sua sabedoria." – Autor desconhecido

Aos funcionários Eduardo Paraíso, Luizão e Ormino, muito obrigada pelo profissionalismo, gentileza, amizade e por estarem sempre dispostos a ajudar.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”. -Cora Coralina

À empresa NNE Minas Agro Florestal LTDA pela doação das sementes de pinhão manso. A FAPERJ pelo apoio financeiro e à CAPES pela concessão da bolsa.

“Você nem sempre terá o que deseja, mas enquanto estiveres ajudando aos outros encontrará os recursos de que precise.” – Chico Xavier

Por fim, à todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, acreditaram em meu potencial e torceram pelo meu sucesso. Muito obrigada!

“A suprema felicidade consiste em termos a certeza de que somos amados – amados pelo que somos, ou melhor: amados apesar do que somos!” – Victor Hugo

RESUMO

MOURA, Bruna dos Santos. **Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: Avaliação técnica e econômica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

As necessidades energéticas existentes, atualmente, no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. No entanto, em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatos incontestáveis, a necessidade de alteração da matriz energética tornou-se prioritária e estimulou a busca de alternativas aos derivados de petróleo. Neste contexto surgem, os combustíveis chamados de biodiesel que são produzidos através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com alcoóis de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores ácidos ou básicos. O processo mais utilizado industrialmente envolve a utilização de metanol e NaOH como catalisador e necessita de longos tempos de reação. A utilização da radiação de microondas acelera significativamente a reação de transesterificação e, como consequência, é possível obter elevados rendimentos de produtos em um curto período de tempo, consumindo menos energia. Porém, nesses processos, faz-se necessária a realização de etapas de purificação do produto final para a remoção do catalisador. Quando a reação de transesterificação ocorre em condições supercríticas, o uso de catalisadores pode ser descartado com isso, as etapas de purificação dos produtos (biodiesel e glicerina) são simplificadas, consistindo, basicamente, da remoção do excedente de álcool utilizado e separação dos produtos por decantação ou centrifugação. Este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel de óleo de pinhão manso e de óleo de fritura utilizando a transesterificação alcalina com uso de aquecimento convencional, aquecimento por radiação de microondas e utilização de fluido supercrítico (CO₂). Para o processo convencional, o KOH foi utilizado como catalisador em concentrações de 0,5 e 1,0% p/p, a reação ocorreu nas temperaturas de 70, 80 e 90°C, sob agitação de 510ppm, durante 15, 30 e 45 minutos e utilizando a relação molar metanol/óleo de 6:1. Para o processo com microondas, o KOH e o NaOH foram utilizados como catalisadores em concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% p/p, em tempos que variaram de 10 a 35 segundos e em relações molares metanol/óleo de 4:1, 5:1, 6:1 e 9:1. Para o processo com fluido supercrítico foi utilizada uma concentração inicial de KOH de 1,0% p/p e relação molar metanol/óleo de 6:1, a reação ocorreu durante 15, 30 e 45 minutos e em temperaturas de 70, 80 e 100°C. O melhor resultado de conversão mássica (99%) foi obtido quando óleo de fritura foi utilizado como matéria-prima para a reação de transesterificação alcalina sob radiação de microondas, com uma concentração inicial de KOH de 1,0% p/p durante 20 segundos de reação. Foi realizado, ainda, um estudo de viabilidade econômica das três tecnologias utilizadas neste trabalho. Os resultados mostram que o preço do biodiesel final sofre grande influência do preço do óleo vegetal, sendo o biodiesel de óleo de fritura o que possui os menores preços para todas as tecnologias. A necessidade de utilização de equipamentos de alta pressão, na tecnologia com fluido supercrítico, levou a um grande aumento no preço do biodiesel. A tecnologia com uso de radiação microondas apresentou os melhores resultados de preço do biodiesel, sendo R\$1,75 o preço do biodiesel de óleo de fritura e R\$3,25 o preço do biodiesel de óleo de pinhão manso.

Palavras chave: tecnologia convencional, fluido supercrítico, radiação microondas.

ABSTRACT

MOURA, Bruna dos Santos. **Alkaline transesterification of vegetable oil for biodiesel production: Technical and economic evaluation.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

The energy requirements currently existing in the world are met, mostly by petrochemical sources, coal and natural gas. However, nowadays when global warming and environmental pollution are indisputable facts, the need to change the energy matrix has become a priority and encouraged search for alternatives to petroleum. Arise in this context, the fuels called biodiesel are produced through the transesterification of vegetable oils or animal fats with short chain alcohols such as methanol or ethanol in the presence of acid or basic catalysts. The industrial process most used involves the use of methanol and NaOH as catalyst and requires long reaction times. The use of microwave radiation significantly accelerates the transesterification reaction and, consequently, it is possible to obtain high yields of products in a short period of time, consuming less energy. However, these processes need for steps of purification of the final products to remove the catalyst. When the transesterification reaction occurs in supercritical conditions, the use of catalysts can be discarded and the steps of purification of products (biodiesel and glycerine) are simplified, consisting essentially in the removal of excess alcohol used and separation of products by settling or centrifugation. This study aimed to produce biodiesel from *Jatropha* oil and frying oil applying the transesterification process using conventional heating, heating by microwave radiation and the use of supercritical fluid (CO₂). For the conventional process, the KOH was used as catalyst in concentrations of 0.5 and 1.0%w/w, the reaction occurred at temperatures of 70, 80 and 90°C and agitation at 510ppm in 15, 30 and 45 minutes and using the molar ratio methanol/oil of 6:1. For the process with microwave, KOH and NaOH were used as catalysts in concentrations of 0.5, 1.0 and 1.5%w/w, in times ranging from 10 to 35 seconds and methanol/oil ratios of 4:1, 5:1, 6:1 and 9:1. For the process using supercritical fluid was used an initial concentration of KOH 1.0%w/w and a molar methanol/oil ratio of 6:1, the reaction occurred in 15, 30 and 45 minutes at temperatures of 70, 80 and 100°C. The best result of mass conversion (99%) was obtained when frying oil was used as feedstock for the transesterification reaction under alkaline microwave radiation, with an initial concentration of KOH 1.0%w/w in 20 seconds of reaction. It was also made an economic evaluations study of the three technologies used. The results show that the market price of biodiesel is greatly affected by the price of vegetable oil, and the biodiesel from used frying oil has the lowest prices for all technologies. The need for use of equipment for high pressure, supercritical fluid technology, has led to large increases in the price of biodiesel. The technology with the use of microwave radiation showed the best results in the price of biodiesel, with US\$0.99 the price of biodiesel from used frying oil and US\$1.84 the price of oil biodiesel from *Jatropha*.

Keywords: conventional technology, supercritical fluid, microwave radiation.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina convencional e principais parâmetros.

Tabela 2.2 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas e principais parâmetros.

Tabela 2.3 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina com uso de fluido supercrítico e principais parâmetros.

Tabela 4.1 - Umidade inicial das sementes de pinhão manso obtidas pelo processo de secagem em estufa e em um analisador de umidade por infravermelho (IV).

Tabela 4.2 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso e no óleo de fritura

Tabela 4.3 - Caracterização dos constituintes do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura por FT-IR.

Tabela 4.4 - Características físico-químicas do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura.

Tabela 4.5 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na reação de transesterificação alcalina convencional de óleo de pinhão manso.

Tabela 4.6 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na viscosidade do biodiesel.

Tabela 4.7 - Influência da temperatura na conversão da reação e na viscosidade do biodiesel.

Tabela 4.8 - Caracterização dos constituintes do biodiesel por FT-IR.

Tabela 4.9 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de KOH na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.

Tabela 4.10 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de NaOH na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.

Tabela 4.11 - Influência da relação molar metanol/óleo na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.

Tabela 4.12 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel obtido com utilização de radiação de microondas.

Tabela 4.13 - Influência da matéria-prima na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel.

Tabela 4.14 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso oriundo do processo de secagem.

Tabela 4.15 - Efeito da pressão e da temperatura do sistema na reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico.

Tabela 4.16 - Efeito da pressão e da temperatura do sistema na reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico.

Tabela 4.17 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel obtido com utilização de fluido supercrítico.

Tabela 4.18 - Resumo dos resultados de conversão obtidos neste trabalho através da transesterificação alcalina homogênea com uso de diversas tecnologias

Tabela 5.1 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.2 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.3 - Investimento fixo e investimento total para as plantas produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.4 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.5 - Condições operacionais das plantas de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional.

Tabela 5.6 - Regras para obtenção de coeficientes de redução das alíquotas de PIS/PASEP e COFINS.

Tabela 5.7 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.8 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional.

Tabela 5.9 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.10 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.11 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura pela tecnologia convencional.

Tabela 5.12 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso pela tecnologia convencional.

Tabela 5.13 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso.

Tabela 5.14 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.15 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Tabela 5.16 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.17 - Investimento fixo e investimento total para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.18 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.19 - Condições operacionais das plantas de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.20 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a radiação de microondas.

Tabela 5.21 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.22 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.23 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.24 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando aquecimento por radiação de microondas.

Tabela 5.25 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando aquecimento por radiação de microondas.

Tabela 5.26 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.27 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.28 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Tabela 5.29 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.30 - Investimento fixo e investimento total para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.31 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.32 - Condições operacionais da planta de produção de biodiesel utilizando fluido supercrítico.

Tabela 5.33 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.34 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando com fluido supercrítico.

Tabela 5.35 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando tecnologia com fluido supercrítico, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.36 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando tecnologia com fluido supercrítico, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Tabela 5.37 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.38 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia com fluido supercrítico.

Tabela 5.39 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de pinhão manso utilizando fluido supercrítico.

Tabela 5.40 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando fluido supercrítico.

Tabela 5.41 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando fluido supercrítico.

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1** - Fórmula molecular dos glicerídeos de ácidos graxos, sendo R_1 , R_2 e R_3 cadeias carbônicas com ou sem insaturações
- Figura 2** - Arbustos de pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009)
- Figura 3** - Folhas de pinhão manso (www.stuartxchange.org, 2009)
- Figura 4** - Frutos do pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009 e www.stuartxchange.org, 2009)
- Figura 5** - Sementes de Pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009)
- Figura 6** - Diagrama de blocos do Processo de Produção de Biodiesel (PARENTE, 2003)
- Figura 7** - Reação de transesterificação, sendo R , R' , R'' e R''' cadeias carbônicas com ou sem insaturações (MA & HANNA, 1999).
- Figura 8** - Mecanismo da reação de transesterificação via catalise alcalina (MARCINIUK, 2007)
- Figura 9** - Reação de saponificação do éster formado (MARCINIUK, 2007)
- Figura 10** - Reação de neutralização dos ácidos graxos livres (MARCINIUK, 2007)
- Figura 11** - Reação de formação do alcoóxido (MA & HANNA, 1999)
- Figura 12** - Reação de hidrólise dos ésteres (MA & HANNA, 1999)
- Figura 13** - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres
- Figura 14** - Mecanismo da reação de transesterificação em condições supercríticas (VALLE, 2009)
- Figura 15** - Óleo de fritura doado pelo Restaurante Universitário
- Figura 16** - Cultivo de pinhão manso na cidade de Janúba - MG
- Figura 17** - Processo de Produção do Biodiesel
- Figura 18** - Sementes de pinhão manso
- Figura 19** - (a) Analisador de umidade IV2000 Gehaka; (b) Vista interna do equipamento
- Figura 20** - Mini prensa ECIRTEC MPE-40 3CV
- Figura 21** - Aparato experimental utilizado para reação de transesterificação alcalina convencional
- Figura 22** - Reação de transesterificação com utilização de forno de microondas
- Figura 23** - Aparato experimental utilizado na reação de transesterificação alcalina com fluido supercrítico
- Figura 24** - Separação de fases entre biodiesel e glicerol

Figura 25 - Processo de lavagem do biodiesel; (a) primeira lavagem; (b) segunda lavagem; (c) terceira lavagem.

Figura 26 - Ilustração do viscosímetro Cannon – Fenske

Figura 27 - Reação de hidrólise do triglicerídeo

Figura 28 - (a) Óleo de pinhão manso extraído das sementes com 7,9% de umidade (b) após passar por secagem, com 1,2% de umidade.

Figura 29 - Cromatograma do óleo de pinhão manso bruto

Figura 30 - Cromatograma do óleo de fritura

Figura 31 - Molécula modelo de triglicerídeo

Figura 32 - Espectro de RMN - ^1H do óleo de pinhão manso

Figura 33 - Espectro de RMN - ^1H do óleo de fritura

Figura 34 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na conversão da reação de transesterificação alcalina convencional.

Figura 35 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na viscosidade cinemática do biodiesel.

Figura 36 - Influência da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina convencional.

Figura 37 - Influência da temperatura na viscosidade do biodiesel de transesterificação alcalina convencional.

Figura 38 - Molécula modelo de um éster metílico

Figura 39 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de pinhão manso obtido pela transesterificação alcalina convencional.

Figura 40 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de KOH na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

Figura 41 - Influência de tempo reacional e concentração inicial de KOH na viscosidade do biodiesel

Figura 42 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de NaOH na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

Figura 43 - Influência de tempo reacional e concentração inicial de NaOH na viscosidade do biodiesel

Figura 44 - Influência do tipo de catalisador na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas

Figura 45 - Influência da relação molar metanol/óleo na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

Figura 46 - Influência da relação molar metanol/óleo na viscosidade do biodiesel.

Figura 47 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo KOH o catalisador.

Figura 48 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo NaOH o catalisador.

Figura 49 - Influência da matéria-prima na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

Figura 50 - Influência da matéria-prima na viscosidade do biodiesel.

Figura 51 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de óleo de fritura

Figura 52 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de óleo de pinhão manso que passou pelo processo de secagem

Figura 53 - Influência da pressão e da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico

Figura 54 - Influência do tempo reacional e da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico

Figura 55 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura na taxa interna de retorno

Figura 56 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso na taxa interna de retorno

Figura 57 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura no tempo de retorno

Figura 58 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso no tempo de retorno

Figura 59 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando tecnologia convencional

Figura 60 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional

Figura 61 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, na taxa interna de retorno

Figura 62 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, na taxa interna de retorno

Figura 63 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

Figura 64 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

Figura 65 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas

Figura 66 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas

Figura 67 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando fluido supercrítico, na taxa interna de retorno

Figura 68 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando fluido supercrítico, na taxa interna de retorno

Figura 69 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

Figura 70 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

Figura 71 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas

Figura 72 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>3</i>
2.1 Fontes Energéticas	3
2.2 Biodiesel	3
2.2.1 História	3
2.2.2 Definição	4
2.3 Matérias-Primas	5
2.3.1 Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.)	6
2.3.1.1 Processos de extração do óleo vegetal	9
2.3.2 Óleo residual de cozinha	9
2.4 Processo de Produção do Biodiesel	10
2.4.1 Álcool	13
2.4.2 Transesterificação alcalina convencional	13
2.4.3 Transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas	21
2.4.4 Transesterificação alcalina com uso de fluido supercrítico	24
2.5 Considerações Finais	28
<i>CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS</i>	<i>29</i>
3.1 Materiais	29
3.2 Metodologia Experimental	30
3.2.1 Preparo das sementes de pinhão manso	31
3.2.2 Processo de extração do óleo de pinhão manso	32
3.2.3 Preparo da solução alcóoxida	32
3.2.4 Reação de transesterificação alcalina convencional	32
3.2.5 Reação de transesterificação alcalina com utilização de radiação de microondas	33
3.2.6 Reação de transesterificação alcalina com utilização de CO ₂ supercrítico	34
3.2.7 Separação de fases e purificação	35
3.3 Análises e Caracterizações	36
3.3.1 Análise cromatográfica	36
3.3.2 Índice de refração	36
3.3.3 Índice de saponificação	36
3.3.4 Índice de iodo	37
3.3.5 Viscosidade Cinemática	37

3.3.6 Densidade	38
3.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	38
3.3.8 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ¹ H)	39
3.3.9 Índice de acidez	39
3.3.10 Índice de peróxidos	40
3.3.11 Teor de umidade e matéria volátil	41
<i>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	43
4.1 Extração do Óleo de Pinhão Manso	43
4.1.1 Preparo das sementes	43
4.1.2 Prensagem	44
4.2 Caracterização dos Óleos de Pinhão Manso e de Fritura	45
4.2.1 Composição em Ácidos Graxos	45
4.2.2 Análises Qualitativas por FT-IR	46
4.2.3 Análises Qualitativas por RMN - ¹ H	47
4.2.4 Características Físico-Químicas	49
4.3 Reação de Transesterificação Alcalina	51
4.3.1 Reação de Transesterificação Alcalina Convencional	51
4.3.2 Reação de Transesterificação Alcalina Utilizando Radiação de Microondas	57
4.3.3 Reação de Transesterificação Alcalina utilizando fluido Supercrítico	68
<i>CAPÍTULO V - AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL</i>	73
5.1 Introdução	73
5.2 Tecnologia Catalítica Convencional	74
5.3 Tecnologia com Utilização de Radiação de Microondas	85
5.4 Tecnologia com Fluido Supercrítico	93
<i>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</i>	103
<i>CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	105
<i>ANEXO I - Resolução ANP nº 7, de 19/03/2008 – DOU 20.3.2008</i>	115
<i>ANEXO II - Espectros de absorção no infravermelho</i>	123
<i>ANEXO III - Custos de mão-de-obra</i>	127
<i>ANEXO IV - Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004</i>	129
<i>ANEXO V - Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008</i>	139
<i>ANEXO VI - Fluxo de Caixa</i>	141

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mundo vem buscando um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. A preocupação com diversas questões ambientais não se limita apenas à preservação do planeta.

As mudanças climáticas são, sem dúvida, a maior ameaça sócio-ambiental que o planeta enfrenta hoje. A preocupação com o aquecimento global levou à primeira reunião com líderes de países e classe científica para discutir sobre as mudanças climáticas, na cidade canadense de Toronto, em 1988. Em 1990, surgiu o Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC), primeiro mecanismo de caráter científico, tendo como intenção alertar o mundo sobre o aquecimento do planeta. Além disso, ficou constatado que alterações climáticas são, principalmente, provocadas pelo dióxido de carbono (CO₂) emitido pela queima de combustíveis fósseis e que seria necessário reduzir as emissões de 1990 em 60%.

Em 1992, foi realizado no Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, também conhecida como Eco-92, que contou com a participação de mais de 160 líderes de Estado que assinaram a Convenção Marco Sobre Mudanças Climáticas. No ano de 1997, foi assinado, na cidade japonesa, o Protocolo de Kyoto, o mais ambicioso tratado ambiental, que serviu para firmar o compromisso, por parte dos países do norte (desenvolvidos), em reduzir a emissão de gases. A primeira meta do Protocolo (2008-2012) é uma redução média de 5,2% em relação às emissões de gases de efeito estufa em 1990, para países desenvolvidos. Cientistas consideram que a redução tem que ser de 50% das emissões globais até 2050, para que o aumento de temperatura da Terra não ultrapasse o limite de 2°C, considerado o ponto de colapso do clima. Assim, é fundamental que o Protocolo de Kyoto seja fortalecido.

O IPCC lançou, ao longo de 2007, uma série de relatórios sobre os impactos das mudanças climáticas, particularmente nos países mais pobres do mundo – os quais têm menos capacidade de se adaptar e menos responsabilidade histórica como causador das mudanças climáticas. Os relatórios do IPCC também apontam para a necessidade de adoção imediata de medidas mitigadoras ou de reversão dos danos já causados ao meio-ambiente, sob pena de impossibilitarmos a existência de vida em nosso planeta em poucas décadas.

Os países desenvolvidos têm que cortar suas emissões drasticamente e os países em desenvolvimento, como o Brasil, têm que crescer combatendo seu desmatamento e promovendo o uso de energias limpas, renováveis e sustentáveis. Neste contexto, os óleos vegetais reaparecem como uma alternativa para substituição, parcial ou total, ao óleo diesel em motores de ignição por compressão. Porém, apesar do óleo vegetal apresentar características comburentes, o mesmo não pode ser utilizado diretamente como combustível, devido a algumas propriedades como elevada viscosidade, acidez, água e outras, que podem causar danos nos motores atuais movidos a diesel. Alguns procedimentos como diluições diretas do óleo vegetal no óleo diesel, craqueamento térmico do óleo vegetal, pirólise dos óleos vegetais e a reação de transesterificação foram testados com o intuito de melhorar essas características dos óleos vegetais. Porém, a transesterificação se mostrou como a mais indicada para esta finalidade e, atualmente, é a mais utilizada no mundo devido a sua simplicidade e resultados satisfatórios com relação às propriedades encontradas no produto final, conhecido como biodiesel.

A transesterificação é a reação de óleos e gorduras, vegetais ou animais, com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, para formar ésteres (biodiesel) e glicerol. Esta reação ocorre sem a utilização de catalisadores, mas devido aos baixos rendimentos obtidos e às condições de processo desfavoráveis, o uso de catalisadores se tornou essencial. Os catalisadores mais utilizados, atualmente, são os hidróxidos de metais alcalinos como o KOH

e NaOH. Os alcoóis mais utilizados são o metanol e o etanol, porém devido a diversas vantagens físicas e químicas e ao baixo custo, o metanol é o mais utilizado no mundo e até mesmo no Brasil, onde possui um custo mais elevado que o etanol.

Com o aumento da produção de biodiesel no Brasil e no mundo, cresce também a produção de óleos vegetais, visto que estes são as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil. Embora a maior parte do biodiesel produzido mundialmente seja proveniente do óleo de soja, diversas oleaginosas já foram estudadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Dentre elas, o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) vem sendo considerado uma das mais promissoras oleaginosas da região sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil, por se tratar de uma cultura existente de forma espontânea em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais.

Porém, o elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. O uso de óleos e gorduras residuais como matérias-primas para a produção de biodiesel têm atraído a atenção dos produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente.

Este trabalho de dissertação tem como principais objetivos a avaliação da influência das principais variáveis de operação da reação de transesterificação dos óleos de pinhão manso e de fritura com metanol na conversão reacional; a avaliação da influência de três tecnologias de produção de biodiesel (convencional, microondas e supercrítico) na conversão da reação; e a realização de uma avaliação econômica dos processos utilizados.

Nos próximos capítulos são apresentadas uma revisão da literatura, os materiais e os métodos utilizados na pesquisa, os resultados experimentais e a discussão destes resultados e uma avaliação econômica dos processos utilizados. Diante dos resultados, são apresentadas sugestões para a continuação do trabalho.

A revisão de literatura é feita no Capítulo II, onde são mostrados os aspectos históricos relatados a respeito da utilização dos óleos vegetais como combustível alternativo ao diesel, principalmente como fonte de triglicerídeos para a reação de transesterificação utilizando métodos com aquecimento convencional, com aquecimento por radiação de microondas e transesterificação com utilização de fluido supercrítico.

No capítulo III segue o desenvolvimento da metodologia experimental e materiais empregados na realização deste estudo.

No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os experimentos realizados, ressaltando o efeito do tipo e concentração de catalisador, quantidade de álcool, tempo reacional, tipo de aquecimento, temperatura e pressão reacional, que são os parâmetros analisados no presente trabalho.

No Capítulo V são apresentados os resultados obtidos da análise econômica realizada para o processo industrial de produção de biodiesel utilizando as tecnologias com aquecimento convencional, com uso de radiação microondas e com uso de fluido supercrítico.

O capítulo VI apresenta as conclusões observadas e as sugestões para trabalhos futuros, seguindo a mesma linha da pesquisa.

CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os aspectos históricos e teóricos mais importantes para a compreensão do processo de produção do biodiesel. São apresentadas também as principais matérias-primas utilizadas no processo, bem como referências encontradas na literatura sobre os métodos com aquecimento convencional, com aquecimento por radiação de microondas e utilização de fluido supercrítico.

2.1 Fontes Energéticas

As fontes energéticas são extremamente importantes no cotidiano dos seres humanos atuais, pois originam eletricidade e combustíveis que movimentam as indústrias e os meios de transportes, viabilizam as atividades comerciais, domésticas e de serviços. No entanto, a energia encontrada na natureza precisa ser transformada nas refinarias de petróleo, nas usinas hidrelétricas, nas termelétricas, nas term nucleares; entre outras (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

As necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. No entanto, em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatos incontestáveis, a necessidade de alteração da matriz energética tornou-se prioritária. Há consenso de que a solução desta questão ambiental e o controle sobre os riscos do mau uso das fontes energéticas presentes na natureza estão no desenvolvimento e na maior utilização de fontes energéticas limpas e renováveis.

Isso estimulou a busca de alternativas aos derivados de petróleo. Um bom combustível alternativo deverá ser viável tecnicamente, economicamente competitivo, ambientalmente seguro e prontamente disponível. Neste contexto surgem, os combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras, os chamados de biodiesel. Um combustível dessa natureza permite um bom equilíbrio entre os desenvolvimentos agrícola, econômico e ambiental (PIGHINELLI, 2007).

2.2 Biodiesel

2.2.1 História

A história do biodiesel teve seu início, no final do século XIX, com a idealização de um dos sistemas mecânicos mais importantes da história da humanidade, o motor a diesel.

Em 1893, o engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel apresentou em Augsburg, na Alemanha, um motor de combustão interna a pistões que explorava de forma controlada os efeitos de uma reação química. O fenômeno natural acontece quando o oxigênio puro e óleo misturam-se causando uma explosão. Em 1897, Rudolf Diesel registrou a patente de seu invento que acabou levando seu nome. Diversos outros inventos como bombas e bicos injetores, sistemas de múltiplas engrenagens e outros acessórios foram desenvolvidos a fim de obter um controle da reação e conseguir, assim, movimentar uma máquina (BIODIESELBR, 2010).

O motor foi apresentado, oficialmente, pela primeira vez, utilizando óleo de amendoim na exposição de Paris em 1900, sob iniciativa do governo Francês e apoio de Rudolf Diesel (MUNIYAPPA *et al.*, 1996; BIODIESELBR, 2010; JETBIO, 2010; BLOOMINGTRADE, 2010).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: “O motor diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia,

mas com o tempo tornar-se-á importante, tanto quanto o petróleo e o carvão são atualmente.” (BLOOMINGTRADE, 2010 e JETBIO, 2010).

Embora tenha sido desenvolvido para trabalhar com óleos de origem vegetal, o combustível mais utilizado é o produto oleoso obtido na primeira fase do refino do petróleo bruto denominado de “Óleo Diesel”. A abundância de petróleo aliada aos baixos custos dos seus derivados fez com que o uso de óleos vegetais caísse no esquecimento por vários anos após o lançamento dos motores a diesel (BLOOMINGTRADE, 2010).

Com o passar dos anos, diversos conflitos entre países e questões ambientais marcaram de forma definitiva o desenvolvimento da consciência auto-sustentável. Durante o período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), por exemplo, muitos governos tiveram suas rotas marítimas de abastecimento de petróleo fechadas e tiveram que adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. Porém, com o fim da guerra, as indústrias de produção de óleo não possuíam uma base tecnológica adequada minimizando a utilização desses combustíveis. Contudo, a utilização de óleos vegetais como combustível trouxe uma importante contribuição para o meio científico, aumentando o número de pesquisas sobre o assunto (SILVA FILHO, 2009).

Em 1973 e 1974, os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo era um bem não renovável e, por causa disso, iria acabar um dia. Os produtores de petróleo diminuíram a produção e, conseqüentemente, os preços aumentaram em mais de 300% levando a primeira grande crise do petróleo. Nesta época, diversos países produziam o biodiesel comercialmente, porém foi no início da década de 90 que o processo de industrialização começou efetivamente na Europa (BIODIESELBR, 2010).

No Brasil, em 1980, o professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, obteve a primeira patente de biodiesel (PI – 8007957) e de querosene vegetal de aviação (HOLANDA, 2004; PARENTE, 2003 e CAMARGOS, 2005).

No final da década de 90, foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com biodiesel de soja oriundo dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA), que tinha como objetivo estimular seu maior concorrente a utilizar a produção local de óleo de soja como combustíveis (www.soc.if.usp.br, 2007, citado por PEREIRA, 2007).

Em 13 de Janeiro de 2005, o governo federal brasileiro publicou no Diário Oficial da União e promulgou a lei 11.097 que autorizou a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira fixando percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado aos consumidores finais, em um percentual de 2,0% de 2008 a 2012 e 5,0% até 2013 (www.mme.gov.br, 2010).

Atualmente, a necessidade de se obter novas fontes energéticas está mais voltada para a preocupação com o meio ambiente, ou seja, a busca por uma “energia mais limpa” oriunda de fontes renováveis. E, neste contexto, os óleos vegetais e as gorduras animais vêm tomando espaço no mercado com o intuito de substituir, a princípio parcialmente, a demanda de combustível líquido, mais precisamente o diesel de petróleo.

2.2.2 Definição

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel como um 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 da Resolução ANP N° 7 (ANEXO I), de 19/3/2008 (www.anp.gov.br, 2010).

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, e que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para fritura de alimentos. Por ser oriundo de fontes renováveis é considerado um combustível “ecologicamente correto”, pois reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais

como os hidrocarbonetos não queimados e é praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo.

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções.

De acordo com a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e a partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter, obrigatoriamente, 2% em volume de biodiesel. A Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Atualmente, de acordo com a Resolução nº 6 do CNPE, publicada em setembro de 2009, o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel é de 5% (www.mme.gov.br, 2010).

As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2 é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 2%, B5 possui 5% de biodiesel e assim até o biodiesel puro B100.

Testes realizados com biodiesel proveniente de óleos vegetais novos e de fritura houve redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) com o uso do biodiesel puro de 78%, utilizando metanol. Quando é utilizado o etanol, a redução das emissões pode chegar a um teor próximo de 100% (OLIVEIRA, *et al.*, 2003 citado por SILVA FILHO, 2009).

2.3 Matérias-Primas

Os triglicerídeos ou óleos fixos são substâncias de reserva ou fonte de energia celular para os vegetais. São de grande valor na indústria alimentícia, na elaboração de sabões, alguns possuem propriedades farmacêuticas especiais e, atualmente, são utilizados para a produção de biodiesel. Segundo PEREIRA (2009), do ponto de vista químico, os óleos fixos são glicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa com a fórmula geral apresentada na Figura 1.

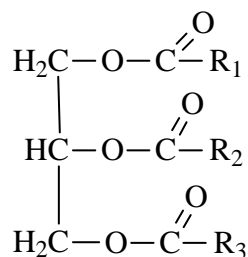


Figura 1 - Fórmula molecular dos glicerídeos de ácidos graxos, sendo R₁, R₂ e R₃ cadeias carbônicas com ou sem insaturações

A principal diferença entre os óleos e as gorduras está no seu estado físico na temperatura de 20°C, que depende do grau de insaturação entre os carbonos que formam os seus ácidos graxos e o tamanho da cadeia. Segundo RIBEIRO *et al.* (2007), ácidos graxos saturados são menos reativos e apresentam ponto de fusão superior em relação ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais duplas ligações. Os triglicerídeos com alto teor de ácidos graxos insaturados são líquidos, a temperatura ambiente, e são denominados de óleos. Já os sólidos ou pastosos, a temperatura ambiente, são citados como gorduras e nesses há predominância de ácidos graxos saturados.

Os óleos fixos são solúveis em solventes orgânicos usuais, tais como clorofórmio, benzeno e hexano e são insolúveis em água. Devido aos seus altos pontos de ebulição e baixas pressões de vapor, não é possível separá-los por destilação simples sem se decomporem.

Apesar dos óleos fixos apresentarem características comburentes, o mesmo não pode ser usado diretamente como combustível nos motores atuais movidos a diesel, devido a algumas propriedades como viscosidade, acidez, teor de água e outras. Diversas tecnologias foram testadas a fim de melhorar tais propriedades, como diluições diretas do óleo vegetal no diesel, craqueamento térmico do óleo vegetal, formação de microemulsão e a transesterificação de óleos vegetais, a qual se mostrou como a mais indicada para essa finalidade e hoje, se não for a única, com certeza é a mais usada no mundo devido a sua simplicidade e resultados satisfatórios.

Os óleos e gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes das plantas como nas sementes, amêndoas, folhas e polpas, porém são nas sementes onde geralmente se acumulam em maior quantidade. Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, alguns vegetais que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel são: soja, amendoim, pinhão-manso, milho, palma, dendê, algodão, babaçu, girassol, mamona, canola, maracujá, abacate, linhaça, entre muitos outros.

Embora algumas oleaginosas apresentem bons resultados em laboratórios, alguns aspectos devem ser considerados para avaliar com precisão sua potencialidade para produção de biodiesel. São eles: teor e qualidade do óleo, produção por unidade de área, ciclo da cultura, adaptação regional e adaptação a diferentes sistemas produtivos.

Os óleos e gorduras de animais também possuem, em sua composição, moléculas de triglicerídeos de ácidos graxos. Eles diferem dos óleos e gorduras vegetais no tipo e distribuição dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Portanto, as gorduras de animais também podem ser transformadas em biodiesel. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros.

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: as lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos; as indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos; os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extrair óleos e gorduras; águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro e outras (SILVA, 2005).

Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano. Também são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias-primas são ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte.

Tendo em vista as possíveis matérias-primas para produção de biodiesel, neste trabalho foram utilizados um óleo vegetal não comestível, o óleo das sementes de pinhão manso, e uma matéria graxa residual, o óleo de fritura, como matérias-primas para produção de biodiesel.

2.3.1 Pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)

Vários cientistas tentaram definir a origem do pinhão manso, mas ela é bastante controversa. Acredita-se que o pinhão manso proceda da América do Sul, possivelmente

originária do Brasil, tendo sido introduzida por navegadores portugueses, em fins do século XVIII, nas ilhas de Cabo Verde e em Guiné, de onde mais tarde foi disseminada pelo continente africano.

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) pertence à família das Euforbiáceas, a mesma da mandioca, seringueira e mamona; é também conhecido como pinhão-da-índia, pinhão-de-purga, pinhão-de-cerca, pinhão-dos-barbados, pinhão-branco, pinhão-paraguaio, pinhão-bravo, dentre outros.

De acordo com PEREIRA (2009), trata-se de um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é de dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais (Figura 2).



Figura 2 - Arbustos de pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009)

As folhas do pinhão manso (Figura 3) são verdes, brilhantes e largas, em forma de palma com três a cinco lóbulos. Apresentam floração monóica na mesma planta (flores masculinas e femininas), mas com sexo separado (CORTESÃO, 1956 citado por ARRUDA *et al.*, 2004).

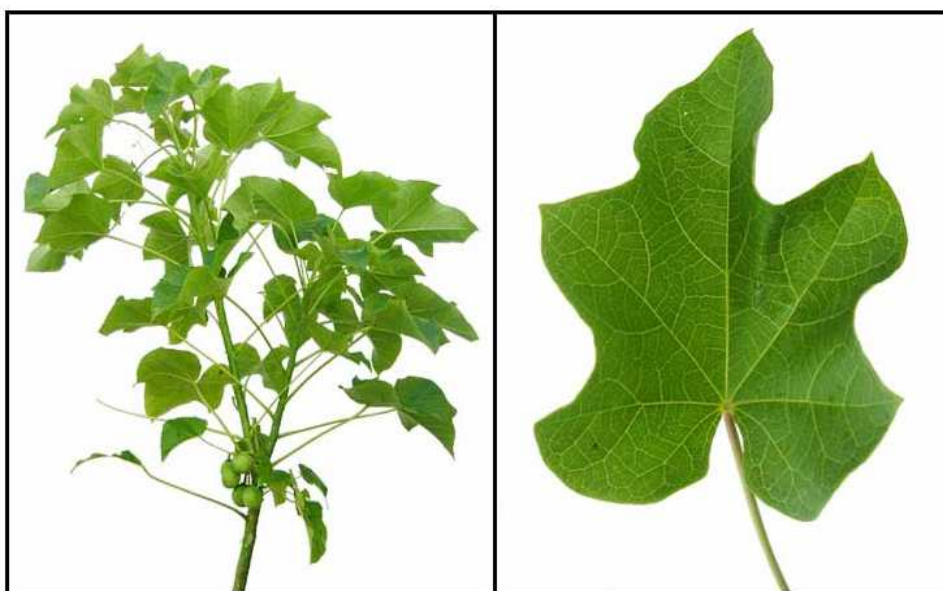


Figura 3 - Folhas de pinhão manso (www.stuartxchange.org, 2009)

Os frutos são do tipo cápsula ovóide, com 1,5 a 3,0 cm de diâmetro. É trilocular contendo, geralmente, três sementes, sendo uma semente por lóculo. De acordo com

CORTESÃO, 1956 citado por ARRUDA *et al.*, 2004, os frutos contêm de 53 a 62% de sementes e de 38 a 47% de casca, pesando cada uma de 1,53 a 2,85 g (Figura 4).



Figura 4 - Frutos do pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009 e www.stuartxchange.org, 2009)

As sementes do pinhão manso são relativamente grandes; quando secas medem de 1,5 a 2cm de comprimento e 1,0 a 1,3cm de largura; apresentando tegumento rígido, quebradiço e de fratura resinosa. Abaixo do invólucro da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados (Figura 5).



Figura 5 - Sementes de Pinhão manso (www.ruralbioenergia.com.br, 2009)

As sementes de pinhão podem ter de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66,3% de albúmen (amêndoa). Nessas sementes, segundo a literatura, são encontrados ainda, 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8% de cinzas e 4,2% de nitrogênio. Segundo SILVEIRA (1934) citado por MELLO *et al.* (2009), cada semente contém de 27,90 a 37,33% de óleo e na amêndoa encontra-se de 5,5 a 7% de umidade e 52,54 a 61,72% de óleo. Para BRAGA (1976) citado por ARRUDA *et al.*, 2004, as sementes de pinhão manso contém de 25 a 40% de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão.

A produtividade do pinhão manso varia muito, em função da região de plantio, método de cultivo e tratos culturais, idade da cultura, bem como da quantidade de chuva e da fertilidade do solo. Segundo CÁCERES *et al.* (2007), a primeira colheita ocorre já no primeiro ano. De início é pequena e vai aumentando ao longo das sucessivas safras até estabilizar a produção entre os 5 e 6 anos. Poderá produzir, em média, 6 a 7 toneladas de amêndoas por hectare, sempre no primeiro semestre do ano, em três ou quatro colheitas. A colheita é feita, manualmente, fazendo-se vibrar o pé ou os ramos, o que provoca a queda dos frutos maduros. Recomenda-se colocar “panos” sobre o solo, semelhantes aos usados na colheita do café, para facilitar a coleta. Em seguida, são levados a um terreiro, ou secador, para completar a perda de umidade, antes de serem armazenados.

As amêndoas possuem de 35 a 38% de óleo, gerando produtividades em torno de 2400kg de óleo por hectare. O subproduto é uma torta rica em nitrogênio, fósforo e potássio, portanto, um excelente adubo. No futuro, se inativados os seus princípios tóxicos, a torta poderá ser fornecida aos animais. A casca é excelente fornecedora de energia e pode ser queimada em fornalhas de caldeiras e o óleo do pinhão tem-se mostrado excelente para a produção de biodiesel (PEREIRA, 2009).

2.3.1.1 Processos de extração do óleo vegetal

Para extrair os óleos fixos das oleaginosas vegetais utilizam-se, fundamentalmente, dois processos: a extração por pressão e a extração por solvente.

Na extração por pressão, são utilizadas prensas de alta pressão que são bastante flexíveis para operar com diferentes tipos de oleaginosas. Porém, este processo tem a característica de deixar um residual de óleo na torta. Existe também o processo denominado misto que se refere à combinação do sistema de prensagem com o sistema de extração por solvente. A extração por solvente é uma operação unitária simples no qual os componentes contidos em uma matriz sólida são solubilizados e extraídos em um solvente líquido.

As prensas mecânicas, que utilizam o princípio da rosca sem fim, possuem capacidade de processamento entre 40 e 1000kg/h. As prensas de pequena capacidade, como as de 40kg/h, são as mais viáveis para a realidade das pequenas propriedades rurais e pesquisas em laboratório. A desvantagem é a ineficiência do sistema, que deixa em torno de 8 a 14% de óleo na torta (SRIKANTHA, 1980 citado por SINGH & BARGALE, 2000).

2.3.2 Óleo residual de cozinha

Atualmente, o óleo de fritura é produzido no mundo em enorme quantidade gerando um grande problema em sua disposição final. Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinada a fabricação de sabões (NETO *et al.*, 2000, CAVALCANTI, 2010) e, em menor volume, à produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000; FERRARI *et al.*, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos ou em mananciais utilizados para o abastecimento humano, sendo considerado um crime ambiental. Este resíduo dificulta a operação das plantas de tratamento de água, visto que é um contaminante para o tratamento secundário e terciário (FELIZARDO *et al.*, 2006).

A utilização do óleo de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel vem se mostrando, cada vez mais, viável e vantajosa, seja por razões econômicas ou ambientais (ZAHER *et al.*, 2003; FELIZARDO *et al.*, 2006; TSAI *et al.*, 2007). As três principais vantagens de sua utilização são: o processo de produção do biodiesel não necessita da etapa de extração do óleo, reduzindo os custos do processo; por se tratar de um resíduo, os custos com matéria-prima são reduzidos; e favorece a redução da poluição do solo e do lençol freático com o descarte adequado deste resíduo.

Porém, o estado de oxidação e rancidez do óleo é um fato de grande importância que pode limitar a utilização dos óleos de fritura como matéria-prima para a reação de transesterificação alcalina. A oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo de fritura, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas do óleo. De acordo com ARAUJO (2008), o óleo torna-se escuro, viscoso, com acidez elevada e desenvolve odor desagradável. Algumas substâncias, como ácidos graxos livres, polímeros e fosfolípidos, não podem ser eliminadas através do processo de decantação e filtração, podendo dificultar seu aproveitamento como combustível. Desta forma, a primeira medida a ser realizada é a caracterização físico-química do óleo de fritura, pois a composição em ácidos graxos, o teor de umidade e o índice de acidez darão uma avaliação preliminar da qualidade do óleo.

2.4 Processo de Produção do Biodiesel

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis semelhantes ao óleo diesel, destaca-se a pirólise, a microemulsão e a transesterificação.

A pirólise, ou craqueamento térmico, é a conversão de uma substância em outra pela aplicação de energia térmica, isto é, pelo aquecimento da mesma, na ausência parcial ou total de um agente oxidante (oxigênio), em temperaturas superiores a 400°C, podendo o processo ser ou não catalisado. Embora a pirólise seja um processo rápido (em geral, o tempo de residência no reator deve ser de 2 a 5 segundos), são necessárias elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa e temperaturas moderadas da fonte de aquecimento (GÓMES, 2005).

O craqueamento dos triglicerídeos produz um líquido chamado de bio-óleo, que é um “alcatrão” primário composto por alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos. Possui um elevado teor de água na sua composição e uma densidade mais elevada comparado ao diesel oriundo do petróleo. Seu uso como óleo combustível em motores de combustão por compressão em substituição ao óleo diesel é possível, porém é necessário resolver problemas de corrosão, baixo valor de aquecimento e reações de polimerização que ocorrem durante o armazenamento (BARRETO, 2009).

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas de óleo vegetal ou óleo diesel, álcool (metanol ou etanol) e um surfactante. O objetivo desse processo é aumentar a superfície de contato do óleo com o álcool e, com isso, diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Apesar das microemulsões apresentarem boas características, o processo de separação dos produtos formados é mais difícil devido à presença do surfactante. Também verificou-se que, em longo prazo, pode ocorrer deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (MA & HANNA, 1999).

Dentre os processos acima citados, a transesterificação é uma reação química que vem sendo amplamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (AL-WIDYAN & AL-SHYOUKH, 2002). Nesta reação, o triglicerídeo reage com um álcool formando glicerol e uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel). Dentre os processos citados, sem dúvida, este é o mais apropriado, já que os ésteres formados a partir desses óleos possuem propriedades muito semelhantes às do óleo diesel. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções.

O processo de produção de biodiesel através da reação de transesterificação, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais mostradas no fluxograma (Figura 6) proposto por PARENTE (2003).

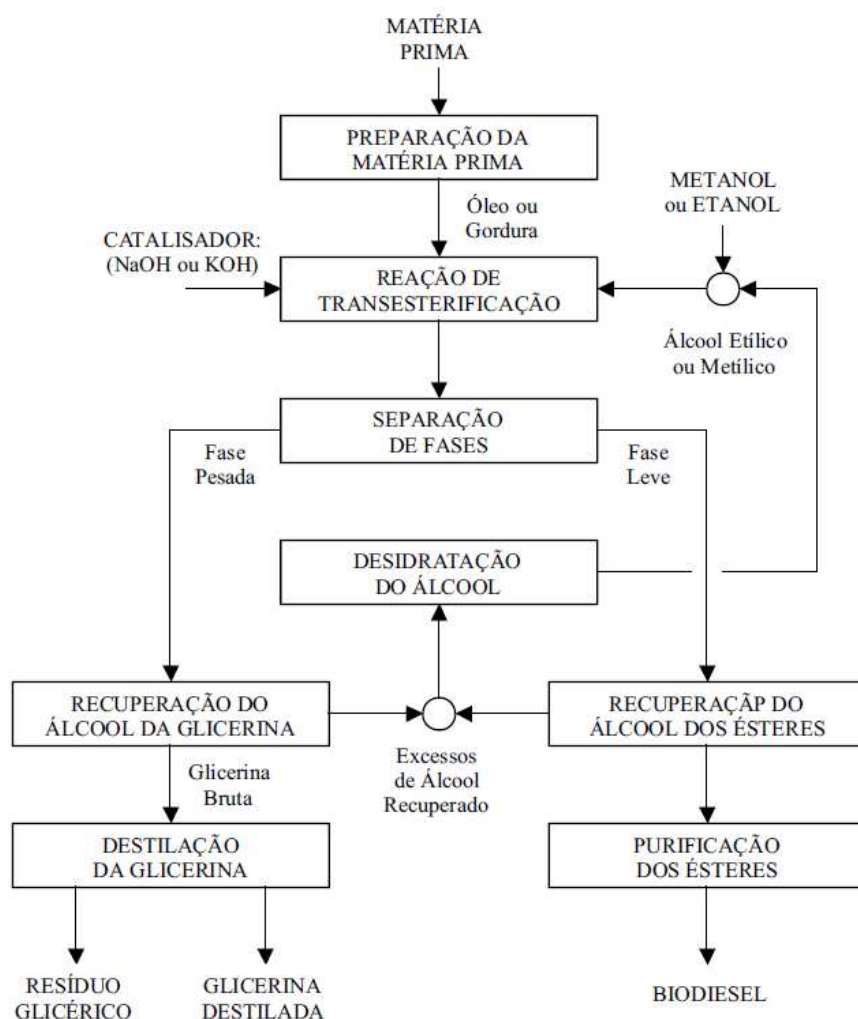


Figura 6 - Diagrama de blocos do Processo de Produção de Biodiesel (PARENTE, 2003)

A primeira etapa do processo é a preparação da matéria-prima que tem a finalidade de preparar o óleo ou a gordura, com as melhores condições, para que a reação de transesterificação alcance uma taxa de conversão elevada. Em princípio, nos processos catalisados por bases, é necessário que a matéria-prima apresente baixos valores de umidade e de acidez. A redução da umidade pode ser realizada por um simples processo de desumidificação e a redução da acidez é possível submetendo a matéria-prima a um processo de neutralização, através de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio, seguido de uma operação de secagem ou desumidificação.

Outra maneira estudada por diversos autores (GHADGE & RAHEMAN, 2005; RAMADHAS *et al.*, 2005; BERCHMANS & HIRATA, 2008; LU *et al.*, 2009) para a redução do índice de acidez é o pré-tratamento da matéria-prima, onde os ácidos graxos livres são esterificados na presença de um catalisador ácido, geralmente H_2SO_4 e, posteriormente, os triglicerídeos são transesterificados na presença do catalisador alcalino. A especificidade do tratamento depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

Na segunda etapa ocorre a reação de transesterificação propriamente dita, em que uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes e glicerina como subproduto (PARENTE, 2003).

Uma vez que a reação (Figura 7) é um processo de equilíbrio, a transformação ocorre simplesmente pela mistura dos reagentes, porém um baixo rendimento reacional é obtido devido ao equilíbrio ser alcançado rapidamente. Por essas razões, é necessário otimizar as condições operacionais a fim de deslocar o equilíbrio da reação para a formação dos produtos (AZCAN & DANISMAN, 2007). A utilização de catalisadores ácidos ou básicos acelera significativamente a obtenção dos produtos.

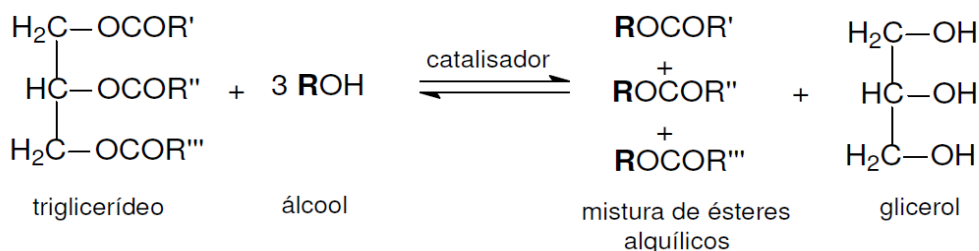


Figura 7 - Reação de transesterificação, sendo R, R', R'' e R''' cadeias carbônicas com ou sem insaturações (MA & HANNA, 1999).

O processo global é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários (MUNIYAPPA *et al.*, 1996; MA & HANNA, 1999). A reação pode ser chamada de metanolise ou etanolise, conforme o álcool utilizado e pode ocorrer na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, os quais podem ser ácidos ou básicos.

Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases denominadas fase leve e fase pesada. Segundo MA & HANNA (1999), essa massa reacional é composta por uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisadores e tri-, di-, e monoglicerídeos. Tais produtos são separáveis por decantação e/ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

O álcool residual é recuperado tanto da fase mais pesada quanto da fase leve através de um processo de evaporação, porém os processos são realizados separadamente, liberando para as etapas posteriores a glicerina bruta e os ésteres.

Os excessos residuais de álcool contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita, normalmente, por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água (PARENTE, 2003).

Os ésteres são lavados e desumidificados posteriormente, gerando o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui o subproduto rentável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, visto que possui maior valor agregado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada (RIVALDI *et al.*, 2007).

2.4.1 Álcool

Diversos alcoóis podem ser utilizados nas reações de transesterificação de óleos vegetais, porém os melhores resultados são obtidos quando alcoóis de cadeia curta são utilizados, sendo assim, os alcoóis mais utilizados são o metanol e o etanol.

O metanol é mais vantajoso sob os aspectos da produção e purificação dos ésteres metílicos, pois permite a separação espontânea do glicerol e a conseqüente diminuição do número de etapas do processo. Para uma mesma taxa de conversão, o tempo de reação utilizando metanol é menor que o tempo quando se utiliza etanol. Além disso, o metanol apresenta um teor de umidade menor que o etanol e, conseqüentemente, apresenta altas conversões quando catalisadores homogêneos básicos são utilizados nas reações (FERRARI *et al.*, 2005).

Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade que está relacionada diretamente com a utilização do subproduto da reação, o glicerol, que é absorvido pelas indústrias farmacêuticas, alimentícias e, principalmente, a indústria de cosméticos, e também pela logística e armazenamento desse material.

Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol, pois o Brasil se destaca como o segundo maior produtor mundial de cana de açúcar. No entanto, sua aplicação nos processos tecnológicos para produção de biodiesel requer a utilização do álcool anidro, o que encarece os custos da produção quando etanol é utilizado (CAVALCANTI, 2010).

2.4.2 Transesterificação alcalina convencional

A produção de biodiesel via catálise homogênea básica é a tecnologia mais empregada industrialmente, por se tratar de um processo mais rápido (quando comparada com a catálise homogênea ácida e catálise heterogênea) mesmo a temperatura ambiente (AZCAN & DANISMAN, 2007). Esta rota proporciona uma conversão em ésteres muito elevada e os catalisadores básicos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos convencionais.

O mecanismo mais aceito da reação de transesterificação de triglicerídeos catalisado por uma base está apresentado na Figura 8 e foi proposto por SCHUCHARDT *et al.* (1998), MA & HANNA (1999), MEHER *et al.* (2006) e MARCINIUK (2007).

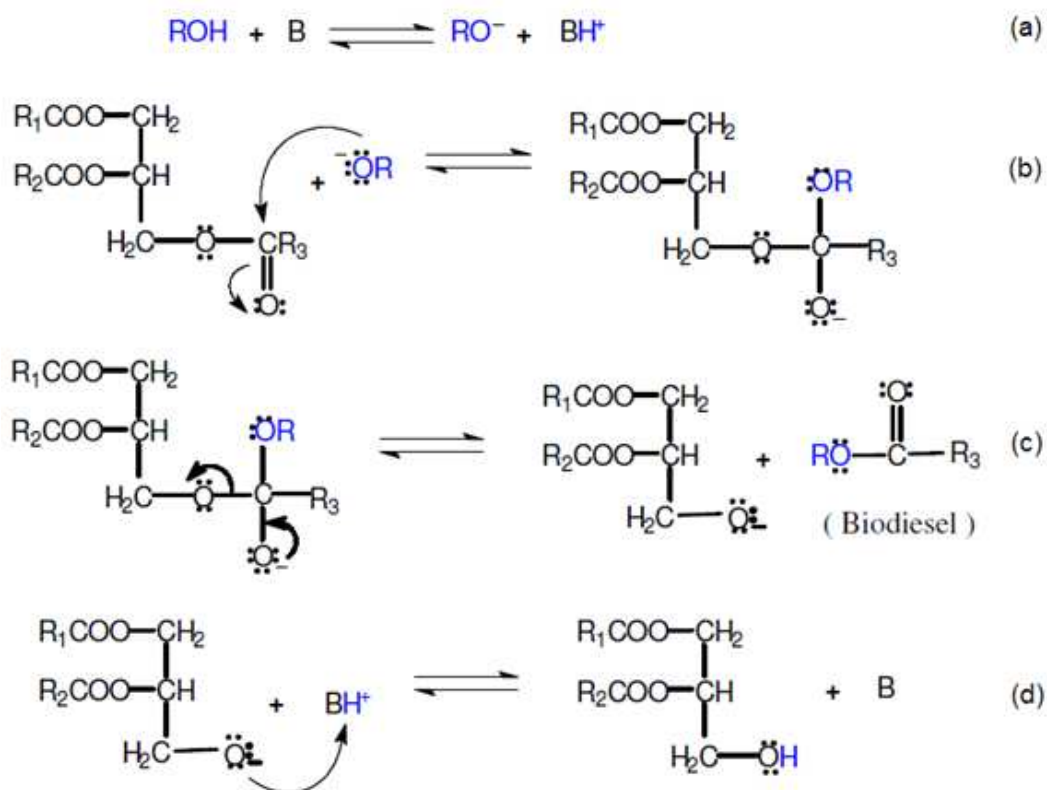


Figura 8 - Mecanismo da reação de transesterificação via catalise alcalina (MARCINIUK, 2007)

Na etapa (a) acontece a reação da base (B) com o álcool ocorrendo a formação do alcóxido e produzindo o catalisador protonado. Na etapa (b) é demonstrado o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico. Na etapa (c), um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Na etapa (d) ocorre a desprotonação do catalisador, sendo este regenerado e o diglicerídeo é formado. O catalisador reagirá com uma segunda molécula de álcool iniciando outro ciclo catalítico até que os diglicerídeos e monoglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol.

A reação de transesterificação de triglicerídeos catalisada por uma base apresenta a desvantagem de produzir reações secundárias indesejáveis como a reação de neutralização dos ácidos graxos livres e a saponificação dos triglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados, como pode ser observado nas Figuras 9 e 10. Segundo SCHUCHARDT *et al.* (1998), essas reações consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol, pois o sabão produzido se solubiliza na glicerina durante a etapa de separação, aumenta a solubilidade dos ésteres no glicerol e, conseqüentemente, a conversão dos triglicerídeos em ésteres diminui.

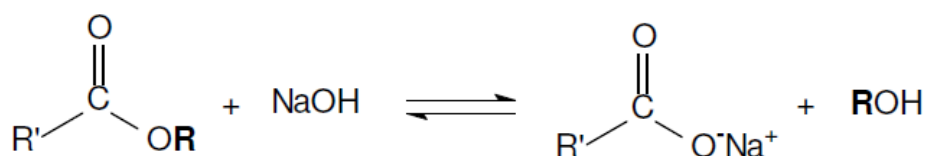


Figura 9 - Reação de saponificação do éster formado (MARCINIUK, 2007)

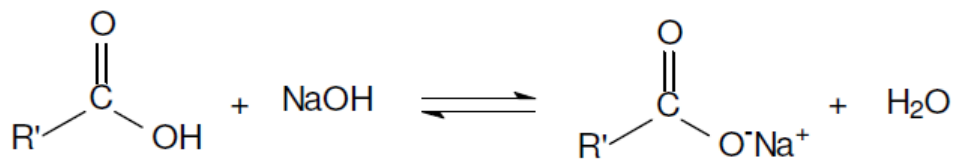


Figura 10 - Reação de neutralização dos ácidos graxos livres (MARCINIUK, 2007)

Dentre os catalisadores básicos que podem ser utilizados na reação de transesterificação, os mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, principalmente de sódio e potássio. Segundo SCHUCHARDT *et al.* (1998), os alcóxidos metálicos são os mais ativos, fornecendo altas conversões (>98%) a baixas proporções (0,5% mol) e em curtos tempos de reação (30min). Porém, os mesmos requerem condições anidras de reação, conseqüentemente, os custos do processo aumentam. Os hidróxidos alcalinos são os mais utilizados, embora sejam menos reativos que os alcóxidos, são mais baratos e podem fornecer as mesmas conversões que os alcóxidos simplesmente pela adição de quantidades adicionais de catalisador (1 ou 2% mol). No entanto, como pode ser observado na Figura 11, na primeira etapa do mecanismo, em que o álcool reage com o hidróxido, ocorre a formação de água no meio reacional levando à hidrólise dos ésteres formados (Figura 12), aumentando o teor de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, a formação de sabão.



Figura 11 - Reação de formação do alcóxido (MA & HANNA, 1999)



Figura 12 - Reação de hidrólise dos ésteres (MA & HANNA, 1999)

Segundo diversos autores, para minimizar a possibilidade de ocorrer reações secundárias nas reações de transesterificação com catalisadores alcalinos, são necessários o uso de óleos ou gorduras com teores de água abaixo de 0,06% e teor de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% (MA *et al.*, 1998; BERCHMANS & HIRATA, 2008; SILVA FILHO, 2009; MA & HANNA, 1999). Uma das alternativas tecnológicas mais utilizadas para a redução do teor de ácidos graxos livres é a realização da reação de esterificação dos ácidos graxos livres com um álcool levando à formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e água como uma etapa de pré-tratamento.

O mecanismo da reação de esterificação proposto por KULKARNI *et al.* (2006) e MARCINIUK (2007) é apresentado na Figura 13.

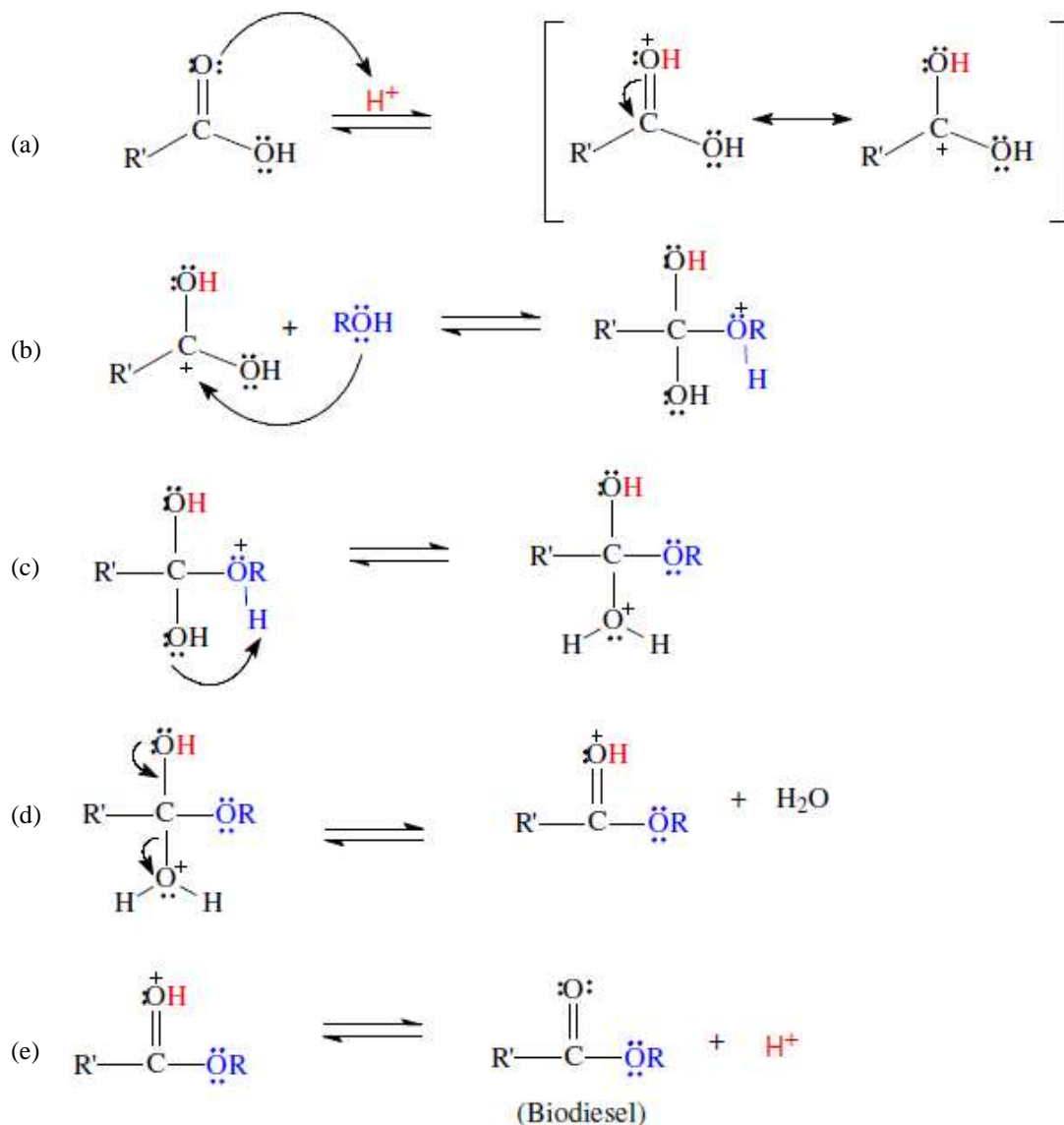


Figura 13 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos livres

Na etapa (a) ocorre a protonação do grupo carboxílico resultando na formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico do álcool na etapa (b). Nesta etapa ocorre a formação de um intermediário tetraédrico que sofre um rearranjo intermolecular em (c) e que permite a eliminação de uma molécula de água (d). Na etapa (e) ocorre a desprotonação do éster formado e a recuperação do catalisador.

Como a reação de transesterificação é uma reação reversível, a conversão dos triglicerídeos em ésteres dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos. De acordo com diversos autores (NETO *et al.*, 2000; FERRARI *et al.*, 2005; FELIZARDO *et al.*, 2006; TSAI *et al.*, 2007; SANTANA, 2008), as principais variáveis a serem otimizadas para obtenção dos melhores resultados são o tipo de catalisador e sua concentração inicial, razão molar óleo ou gordura/álcool, temperatura reacional, tempo de reação, teor de ácido graxo livre e umidade da matéria-prima e velocidade de agitação.

Segundo MUNIYAPPA *et al.* (1996), a reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais pode ser realizada por um processo simples, mas as condições operacionais devem ser controladas com cuidado e/ou modificadas para alcançar uma conversão elevada (98%) utilizando baixas temperaturas e tempos de reação pequenos. Na

reação de transesterificação convencional, o reator é inicialmente carregado com óleo vegetal ou gordura animal, álcool metílico e hidróxido de sódio como catalisador em concentrações de 0,1 – 1,0% p/p de óleo. A mistura reacional é, então, aquecida para a temperatura do ponto de bolha do álcool metílico (68-70°C) e refluxada por, aproximadamente, uma hora sob agitação. Com a parada da agitação, a mistura reacional é separada em uma camada superior de ésteres metílicos e uma camada inferior de glicerol diluído com álcool metílico não reagido. Os ésteres graxos produzidos na camada superior devem ser neutralizados e destilados a vácuo para remoção do excesso de álcool antes do uso como combustível. Uma conversão de 90–99% é, usualmente, obtida.

MA *et al.* (1998) estudaram os diversos fatores que influenciam a reação de transesterificação alcalina de sebo bovino com metanol utilizando NaOH e NaMeO como catalisadores. As concentrações de catalisador variaram de 0,1 a 0,9%p/p de sebo bovino, a razão molar metanol/óleo foi de 6:1 e a temperatura variou de 62 a 65°C. O rendimento máximo foi obtido na concentração de 0,3%p/p quando o NaOH foi utilizado como catalisador e 0,5%p/p quando o catalisador foi o NaMeO. Comparando os dois catalisadores, o NaOH foi significativamente melhor que o NaMeO.

ENCINAR *et al.* (1999) utilizaram hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio como catalisadores da reação de transesterificação de óleo de *Cynara cardunculus* L. com metanol. As variáveis operacionais estudadas foram concentração de metanol (5-21 %p/p), concentração de catalisador (0,1-1,0 %p/p) e temperatura (25-60°C). O tempo reacional total foi de 120 minutos, no qual foi obtida, praticamente, a completa conversão em ésteres. O biodiesel com as melhores propriedades foi obtido utilizando 15%p/p de metanol, 1% de metóxido de sódio como catalisador e temperatura de 60°C.

ANTOLÍN *et al.* (2002) estudaram o efeito das principais variáveis operacionais na reação de transesterificação do óleo de girassol. As concentrações de hidróxido de potássio (catalisador) analisadas foram de 0,28 e 0,55%p/p. Foram utilizadas razões molares de metanol/óleo de 6:1 e 9:1 e temperaturas de 60 e 70°C. A melhor condição foi utilizando concentração de 0,28% de KOH, relação molar metanol/óleo de 9:1 e temperatura de 70°C, na qual pode ser obtida uma conversão superior a 96%.

Segundo DORADO *et al.* (2004), ésteres metílicos podem ser obtidos a partir do óleo de *Brassica carinata*. A reação de transesterificação foi realizada utilizando uma concentração de hidróxido de potássio que variou de 0 a 2,3%p/p, concentração de metanol de 0 a 20%p/p, temperatura de 20 a 45°C e tempo reacional de até 4h. As melhores condições de processo foram obtidas quando 1,4%p/p de KOH, 16%p/p de metanol (correspondente a uma razão molar metanol/óleo de 4,6:1) e um tempo de reação de 30 minutos foram utilizados, podendo ser obtido um rendimento de 91,9%. Os autores avaliaram também a utilização de etanol e NaOH como catalisador, porém não foram obtidos ésteres alquílicos em ambos os estudos.

GHADGE & RAHEMAN (2005) produziram biodiesel de óleo de *Madhuca indica* com alto teor de ácido graxo livre. Foi utilizado um processo em duas etapas para a redução da acidez inicial do óleo de 19% (equivalente a 38mg KOH/g) para um nível menor que 1%. Nas duas etapas do pré-tratamento do óleo foi utilizada uma concentração de 1% v/v de H₂SO₄ como catalisador da reação de esterificação dos ácidos graxos livres e uma temperatura reacional de 60°C. Na primeira etapa do processo, a utilização de uma relação metanol/óleo de 0,35 v/v em uma hora de reação foi possível reduzir a acidez inicial de 38 para 4,84mg de KOH/g. Na segunda etapa, a acidez foi reduzida de 4,84 para 1,62mg KOH/g utilizando uma razão metanol/óleo de 0,30 v/v em uma hora de reação. Após o pré-tratamento, a reação de transesterificação foi realizada a 60°C, com uma razão molar metanol/óleo de 6:1, concentração de 0,7%p/v de KOH como catalisador e uma hora de reação obtendo um rendimento de 98% em biodiesel.

ENCINAR *et al.* (2005) realizaram o estudo da reação de transesterificação de óleo de fritura com metanol, usando hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio como catalisadores. As variáveis operacionais utilizadas foram relação molar metanol/óleo (3:1-9:1), concentração de catalisador (0,1-1,5%p/p), temperatura (25-65°C) e tipo de catalisador. Os autores observaram que o efeito da relação molar de metanol/óleo na eficiência de conversão apresentou um aumento até a relação 6:1 e, acima desta, o excesso de álcool prejudicou a separação por gravidade do glicerol, levando a uma diminuição da conversão em biodiesel. Dentre os quatro catalisadores utilizados, o hidróxido de potássio apresentou os melhores resultados e, na escala de 0,1 a 1,5%p/p, a eficiência máxima de conversão foi atingida na concentração de 1%p/p. A temperatura apresentou influência positiva na conversão dos ésteres alcançando o valor máximo de conversão de 94,2% a 65°C.

RAMADHAS *et al.* (2005) utilizaram óleo de semente de seringueira como matéria-prima para investigar a influência da concentração inicial de catalisador, relação molar álcool/óleo, tempo reacional e temperatura na reação de transesterificação para produção de biodiesel. O óleo de semente de seringueira possui um alto teor de ácidos graxos livres e, portanto, foi necessária a utilização de um processo de transesterificação em duas etapas para converter os ácidos graxos livres em ésteres. Na primeira etapa foi utilizada uma esterificação ácida para reduzir o teor de ácido graxo livre para valores menores que 2%. As melhores condições foram obtidas a 45°C, utilizando uma relação molar metanol/óleo de 6:1 e 0,5% de H₂SO₄. Na segunda etapa, a reação de transesterificação alcalina foi utilizada para converter os produtos da primeira etapa em ésteres e glicerol. A concentração de catalisador variou de 0,3 a 1%p/p alcançando eficiência máxima em 0,5%p/p. O excesso de catalisador aumenta a formação de emulsões levando a um aumento na viscosidade e formação de géis. O efeito da relação molar metanol/óleo na conversão apresentou um aumento até a relação 9:1 e, acima desta, permaneceu praticamente constante. Foi observado que a conversão em ésteres aumenta com o aumento do tempo reacional. Os resultados revelaram que tempos inferiores a 30 minutos são insuficientes para completar a reação de transesterificação. A conversão máxima de ésteres (cerca de 98%) foi obtida na temperatura de 45°C, relação molar metanol/óleo de 9:1, 30 minutos de reação e 0,5%p/p de NaOH.

HUAPING *et al.* (2006) utilizaram óxido de cálcio (CaO) como catalisador na reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol. Por ser uma reação heterogênea e a transferência de massa ser lenta, não foi observada nenhuma conversão nos primeiros 30 minutos de reação. A conversão foi lenta na primeira hora, contudo, aumentou rapidamente durante a segunda hora de reação, atingindo cerca de 92% e alcançando o equilíbrio em 2,5h, com uma conversão de 93%. De acordo com os resultados obtidos, as condições ótimas de operação para o processo estudado foram temperatura de reação de 70°C, temperatura de calcinação do catalisador de 900°C, tempo reacional de 2,5h, concentração de catalisador de 1,5% e relação metanol/óleo de 9:1, fornecendo uma conversão de 93%.

LEUNG & GUO (2006) utilizaram óleo de canola puro e óleo de fritura usado como matérias-primas na reação de transesterificação alcalina com metanol e avaliaram o desempenho de três catalisadores comumente utilizados na reação (NaOH, KOH e CH₃ONa). Para avaliar o desempenho de cada um dos catalisadores, a transesterificação do óleo de fritura com metanol foi realizada com razão molar de metanol/óleo de 7,5:1, temperatura de reação de 70°C e tempo de reação de 30 minutos. Os resultados experimentais revelaram que o máximo conteúdo de éster no biodiesel formado obtido foi de 94% utilizando 1,1% de NaOH, sendo este o catalisador utilizado nas demais reações. Para avaliar o efeito da concentração de catalisador, as condições de operação foram fixadas com uma relação molar metanol/óleo de 7,5:1, temperatura de reação de 70°C e tempo reacional de 30 minutos. O

aumento da concentração de NaOH levou ao aumento na conversão dos triglicerídeos e, conseqüentemente, ao aumento no conteúdo de ésteres.

Para o óleo de canola puro, com a concentração de 1% de NaOH, foi possível obter o máximo conteúdo de éster (cerca de 97%) e a máxima conversão dos triglicerídeos em ésteres (cerca de 86%). Já para o óleo de fritura usado, o máximo conteúdo de ésteres (cerca de 95%) e a máxima conversão dos triglicerídeos em ésteres (cerca de 86%) foi obtida quando 1,1% de NaOH foi utilizada. Verificou-se que o aumento na concentração de catalisador diminui significativamente a conversão dos triglicerídeos em biodiesel. Isso ocorre devido à produção de grandes quantidades de sabão na presença de excesso de catalisador. O efeito da relação molar metanol/óleo no conteúdo de ésteres e na conversão foi avaliado na escala de 3:1 a 11:1. Para o óleo de canola, a conversão máxima dos triglicerídeos em ésteres (90,4%) e o máximo conteúdo em ésteres (98,0%) foram obtidos utilizando uma razão molar 6:1.

De acordo com os resultados experimentais, a reação é incompleta para relações molares menores que 6:1, porém relações molares maiores dificultam o processo de separação e purificação do biodiesel e não aumenta significativamente a conversão. Para o óleo de fritura, o alto conteúdo em éster (94,0%) e a máxima conversão (87,5%) foram obtidos com uma relação molar metanol/óleo de 7:1. Para a avaliação do efeito da temperatura na conversão da reação, os experimentos foram realizados de 30 a 70°C. Um rendimento de 93,5% foi obtido para o óleo de canola na temperatura de 45°C, porém o tempo reacional foi prolongado de 15 para 60 minutos, devido a baixa taxa de reação a 45°C. Já para o óleo de fritura, que possui viscosidade maior que o óleo de canola, a máxima conversão (88,8%) foi obtida na temperatura de 60°C. Altas temperaturas diminuem a viscosidade do óleo de fritura favorecendo o aumento da solubilidade do óleo no metanol.

MEHER *et al.* (2006) estudaram a reação de transesterificação de óleo de *Pongamia pinnata* com metanol para produção de biodiesel. Os parâmetros reacionais como concentração de catalisador, relação molar álcool/óleo, temperatura e taxa de agitação foram otimizados para a produção dos ésteres metílicos. Hidróxido de potássio foi utilizado como catalisador em concentrações que variaram de 0,25 a 1,5%p/p. Observou-se que a concentração de 0,25%p/p de KOH foi insignificante para catalisar a reação, contudo, a utilização de 1% de KOH forneceu um rendimento em ésteres de 96% em 3h de reação. O aumento da concentração de catalisador contribuiu para a formação de sabão, aumentando a viscosidade dos reagentes e, conseqüentemente, diminuindo a conversão em ésteres. O estudo experimental revelou que as condições ótimas de reação são obtidas quando 1% de KOH como catalisador, relação molar metanol/óleo de 6:1, temperatura reacional de 65°C e taxa de agitação de 360rpm durante 3h são utilizados. O rendimento de ésteres metílicos foi maior que 85% em 15 minutos e a reação atingiu um rendimento de 97-98% após duas horas.

No estudo realizado por PHAN & PHAN (2008), os efeitos da relação molar álcool/óleo, concentração de catalisador e temperatura da reação de transesterificação de óleo de cozinha residual com metanol foram avaliados. A razão molar metanol/óleo variou de 5:1 a 12:1, sendo os melhores resultados obtidos na relação molar de 7:1 e 8:1 que forneceram um rendimento em ésteres de, aproximadamente, 90%. O efeito da concentração do catalisador NaOH foi avaliado na escala de 0,5 a 1,5%p/p, atingindo rendimento máximo de 90% quando 0,75% de NaOH foi utilizado. Os autores confirmaram que o aumento da concentração de catalisador favorece a formação de sabão dificultando o processo de separação, reduzindo, assim, o rendimento reacional. Verificou-se que altas temperaturas aceleram a taxa de reação e diminuem o tempo reacional, porém a reação de saponificação também é acelerada em temperaturas mais elevadas, diminuindo o rendimento em ésteres, sendo 50°C a melhor condição de temperatura estudada.

BERCHAMANS & HIRATA (2008) compararam dois processos de produção de biodiesel a partir do óleo das sementes de pinhão manso com alto teor de ácido graxo livre

(15% AGL), com e sem pré-tratamento da matéria-prima. No processo sem o pré-tratamento, além do óleo de pinhão manso, também foram utilizados óleo de palma cru e óleo de coco. A concentração de catalisador variou de 0,5 a 3,0% p/p de NaOH, a concentração de metanol variou de 10 a 40% p/p, na temperatura de 65°C e com agitação de 400rpm durante 2h. As melhores condições de rendimento obtidas para os ésteres metílicos oriundos de óleo de palma cru (85% de conversão) e óleo de coco (87% de conversão) foram usando 1,0% p/p de NaOH e 28% de metanol. Já para o pinhão manso, apenas 55% de conversão foi obtido utilizando 3,3% p/p de NaOH e 70% de metanol.

No processo com o pré-tratamento do óleo de pinhão manso, são realizadas duas etapas: uma esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina. A esterificação ácida foi realizada com 1% de H₂SO₄ como catalisador, concentração de metanol variando de 10 a 70% p/p, a 50°C em 1h de reação. A concentração ótima de 60% p/p de metanol reduziu o teor de acidez de 15% para menos de 1%. Na transesterificação alcalina variou-se a concentração de NaOH de 0,5 a 3,0%, a concentração de metanol de 10 a 60% p/p mantendo a temperatura a 65°C, sob agitação de 400 rpm por 2h. Com a concentração ótima de 1,4% p/p de catalisador e com 24% p/p de metanol foi possível obter 90% de conversão em ésteres metílicos.

No estudo realizado por BHATTI *et al.* (2008), sebo de galinha e de carneiro foram utilizados como matérias-primas de baixo custo para a produção de biodiesel. As concentrações do catalisador KOH foram de 1,0%, 1,5% e 2,08% p/p, a concentração de metanol foi de 20%, 22,5% e 27,9% durante cerca de 1h de reação em temperatura ambiente. As melhores conversões em ésteres foram de 88,14% para o sebo de galinha e 78,33% para o sebo de carneiro utilizando 1,5% p/p de KOH e 27,9% p/p de metanol.

LU *et al.* (2009) utilizaram um processo em duas etapas, que consiste em uma pré-esterificação seguida pela transesterificação, para produzir biodiesel de óleo de pinhão manso. Os ácidos graxos livres presentes no óleo foram convertidos em ésteres metílicos na pré-esterificação utilizando ácido sulfúrico como catalisador. O índice de acidez do óleo foi reduzido de 14,0mg KOH/g de óleo para 1,0mg KOH/g de óleo, em 2 horas, a 70°C, utilizando 12% p/p de metanol e 1% p/p de H₂SO₄. Em seguida, o óleo tratado segue para o processo de transesterificação com metanol e KOH como catalisador. Um rendimento maior que 98% foi obtido em 20 minutos de reação usando 1,3% de KOH e relação molar metanol/óleo de 6:1 a 64°C.

Na Tabela 2.1 são apresentados os principais parâmetros estudados para a rota convencional de acordo com os diversos trabalhos apresentados.

Tabela 2.1 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina convencional e principais parâmetros.

Referência	M/O	T(°C)	t(min)	%catalisador	Matéria-prima	Conversão
ANTOLIN <i>et al.</i> , 2002	9:1	70	-	0,28%p/p KOH	Girassol	>96,0%
DORADO <i>et al.</i> , 2004	4,6:1	45	30	1,4%p/p KOH	<i>Brassica carinata</i>	91,9%
GHADGE & RAHEMAN, 2005	6:1	60	60	0,7%p/v KOH	<i>Madhuca indica</i>	98,0%
ENCINAR <i>et al.</i> , 2005	6:1	65	-	1,0%p/p KOH	Fritura	94,2%
RAMADHAS <i>et al.</i> , 2005	9:1	45	30	0,5%p/p NaOH	Semente de Seringueira	98,0%
HUAPING <i>et al.</i> , 2006	9:1	70	150	1,5%p/p CaO	Pinhão manso	93,0%
LEUNG & GUO, 2006	7:1	60	30	1,1%p/p NaOH	Fritura	88,8%
MEHER <i>et al.</i> , 2006	6:1	65	180	1,0%p/p KOH	<i>Pongamia pinnata</i>	97,0- 98,0%
PHAN & PHAN, 2008	7:1 e 8:1	50	-	0,75%p/p NaOH	Fritura	90,0%
BERCHAMANS & HIRATA, 2008	70%	65	120	3,3%p/p	Pinhão manso	55,0%
	24%	65	120	1,4%p/p NaOH		90,0%
LU <i>et al.</i> , 2009	6:1	64	20	1,3%p/p KOH	Pinhão manso	>98,0%

2.4.3 Transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas

A tecnologia de radiação de microondas começou a ser desenvolvida na década de 40 possuindo um campo de aplicação bastante restrito, sendo utilizada, principalmente, na indústria de alimentos e polímeros (PECORADO *et al.*, 1997). O desenvolvimento maciço desta tecnologia aconteceu durante a II Guerra Mundial, onde as microondas desenvolveram um papel importante na comunicação e navegação (ROSINI *et al.*, 2004).

A utilização de radiação de microondas passou a ser utilizada como ferramenta pelos químicos orgânicos em meados da década de 80 nas reações de esterificação e ciclo-adição. Porém, somente no meio da década de 90, os aparelhos de microondas desenvolvidos especificamente para a síntese orgânica entraram no mercado e, então, foi possível o controle de todos os parâmetros reacionais (temperatura, pressão, potência) permitindo reprodutibilidade e segurança nos experimentos realizados (IM – RADIAÇÃO DE MICROONDAS, 2010).

Atualmente, existem muitos trabalhos realizados com a aplicação de microondas, tais como secagem de amostras (SILVA *et al.*, 2007; CUNHA *et al.*, 2003) e sínteses (SANTOS *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009). Os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens do uso de microondas quando comparados com os métodos convencionais de aquecimento que, normalmente, são lentos devido a transferência de energia depender da corrente de convecção e da condutividade térmica dos materiais utilizados.

O aquecimento por microondas é obtido basicamente por dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. Desta maneira, quando uma reação é irradiada com microondas, os dipolos ou íons presentes na mistura reacional alinham-se ao campo elétrico aplicado. Como o campo elétrico oscila, os dipolos ou íons tendem a se realinhar ao campo elétrico oscilante e, neste processo, perdem energia sob a forma de calor, devido aos choques moleculares e perdas dielétricas (PECORADO *et al.*, 1997; BARBOZA *et al.*, 2001; ROSINI *et al.*, 2004).

Segundo ROSINI *et al.* (2004), as radiações penetram no material de forma que a transferência de energia ocorra do interior para a superfície do material. Esse tipo de transferência de calor causa um rápido aumento da temperatura do material, o que não ocorre com o aquecimento convencional.

Segundo PECORADO *et al.* (1997) e MAGALHÃES *et al.* (2003), as frequências das microondas são classificadas em: 915 ± 25 MHz para aplicações industriais, 2450 ± 13 MHz para aplicações domésticas e laboratoriais e 5800 ± 75 e 22125 ± 125 MHz para a área médica.

Segundo ROSINI *et al.* (2004) existem no mercado diferentes fornos microondas que se adaptam a diversas finalidades, porém possuem um alto custo, o que impossibilita seu uso em laboratório levando diversos pesquisadores a utilizarem os fornos de microondas de uso doméstico, com ou sem adaptações, para o uso em laboratório. Embora os fornos de uso doméstico não possuam uma distribuição uniforme da radiação das microondas e, com isso, algumas partes do forno recebam maior incidência de ondas que outras, diversos trabalhos realizados recentemente têm provado sua eficiência.

No trabalho realizado por AZCAN & DANISMAN (2007) foram avaliados os efeitos da concentração inicial de catalisador, temperatura e tempo de residência da reação de transesterificação do óleo de semente de algodão aquecida por radiação de microondas. Os resultados encontrados foram comparados com os resultados obtidos por sistema de aquecimento convencional. Para as reações de transesterificação usando radiação por microondas, foi utilizado KOH, como catalisador, nas concentrações de 0,5, 1,0 1,5%, a temperatura variou de 323, 328, 333 e 338 K, com tempos de variando de 3 a 8 minutos e a relação molar de 6:1 foi mantida constante. Os experimentos foram realizados com uma potência de 1200W sob refluxo. De acordo com os resultados, quando uma concentração de 1,5% de KOH, uma temperatura de 333K e um tempo de 7 minutos são utilizados, é possível obter 92,4% de conversão e 99,8% de pureza. Com aquecimento convencional, utilizando a mesma concentração de KOH e temperatura, a conversão obtida foi de 91,4% e pureza de 99,9%, em trinta minutos de reação. Comparando os resultados obtidos no sistema de aquecimento convencional com o sistema de aquecimento por microondas, houve uma diminuição significativa no tempo reacional sem haver perda na qualidade do biodiesel final.

No trabalho de HERNANDO *et al.* (2007), foi observado que, quando a reação é realizada sob radiação de microondas, a transesterificação é eficientemente ativada em curto tempo de reação e, como resultado, ocorre uma redução na quantidade de subprodutos e um curto tempo de separação dos produtos é obtido, e tudo com redução de consumo de energia. A reação de transesterificação catalítica homogênea do óleo de soja e do óleo de colza com metanol foi realizada na presença de NaOH como catalisador utilizando radiação de microondas e aquecimento convencional. Com o aquecimento por radiação de microondas foi necessário 1 minuto de reação para se obter 95% de conversão do óleo de soja e 97% de conversão do óleo de colza utilizando 1,3% de NaOH, relação molar metanol/óleo de 11,5:1, a 60°C. Para o aquecimento convencional, sob as mesmas condições operacionais, foram necessários 30 minutos de reação para atingir uma conversão de 87%.

AZCAN & DANISMAN (2008) estudaram a conversão de óleo de colza em biodiesel pela reação de transesterificação utilizando aquecimento com microondas. Os experimentos

foram realizados na presença de dois catalisadores alcalinos diferentes, hidróxido de sódio e de potássio. Os efeitos de vários parâmetros da reação como a quantidade de catalisador, temperatura de reação e tempo foram analisados para os dois catalisadores. Foram utilizadas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% para avaliar o efeito da quantidade dos catalisadores e verificou-se que, para ambos os catalisadores, a concentração de 1,0% forneceu os maiores rendimentos e pureza do biodiesel. A reação de transesterificação também ocorreu em diferentes temperaturas (40, 50 e 60°C) e tempos de reação (1, 3 e 5 minutos). Observou-se que a pureza aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de reação. A condição ótima de reação utilizando KOH como catalisador foi determinada como 1,0% de KOH, relação molar metanol/óleo de 6:1, a 50°C por 5 minutos em microondas fornecendo um rendimento de 93,7% e uma pureza de 97,8%. Quando NaOH foi utilizado na concentração de 1,0%, em uma relação molar metanol/óleo de 6:1, a 40°C por 3 minutos foi obtido um rendimento de 92,7% e uma pureza de 97,8% do biodiesel. Quando os dois catalisadores foram comparados, a pureza do biodiesel na presença de NaOH (96,4% de pureza) foi maior que a obtida na presença de KOH (87,1% de pureza), sendo a atividade catalítica do NaOH mais seletiva que a do KOH.

LERTSATHAPORNSUK *et al.* (2008) utilizaram um forno de microondas de uso doméstico (800W) modificado de forma que um tubo de vidro, utilizado como reator, passe pelo interior do forno possibilitando a realização da reação de transesterificação contínua do óleo de fritura residual de palma, com alto teor de ácidos graxos livres (4,5%). O tempo de reação foi fixado em trinta segundos com uma concentração de 3% de NaOH como catalisador. Com a relação molar álcool/óleo de 6:1 foi atingida uma conversão de apenas 30% em biodiesel. Quando esta relação molar é aumentada para 9:1, o percentual de conversão é ligeiramente aumentado para 82% e, com uma relação molar álcool/óleo de 12:1, a conversão é maior que 97%.

PERIN *et al.* (2008) utilizaram radiação de microondas na transesterificação de óleo de rícino com metanol ou etanol, utilizando SiO₂ ou Al₂O₃ como sustentação contínua para catalisadores básicos e ácidos. De acordo com os resultados, observou-se que SiO₂ é a melhor sustentação para a alcoólise ácida e Al₂O₃ apresentou os melhores resultados para a alcoólise básica. Para a catálise básica, a máxima conversão (95%) foi obtida quando Al₂O₃/50% KOH foi utilizada como catalisador na concentração de 10%p/p com uma relação molar de metanol/óleo de 6:1 durante cinco minutos de reação.

SILVA FILHO (2009) utilizou um equipamento de microondas de uso doméstico, sem qualquer tipo de alteração, para melhorar a taxa de conversão da reação de transesterificação alcalina homogênea de óleo de soja refinado com metanol. Foi estudada a influência da concentração inicial de hidróxido de potássio como catalisador, 0,5, 1,0 e 2,0%p/p de KOH, e do tempo reacional, 10, 20 e 30 segundos, na conversão mássica e na viscosidade do biodiesel produzido. Os melhores resultados de conversão (97,08%p/p) e viscosidade cinemática a 25°C (10,25cSt) foram obtidos quando 1,0%p/p de KOH foi utilizado durante 10 segundos de reação. A relação molar metanol/óleo de 6:1 e a potência de 100% do equipamento de microondas foram mantidas constantes. A concentração de 0,5%p/p de KOH se mostrou insuficiente, dentro da faixa estudada, e a concentração de 2,0%p/p de KOH ocorreu uma grande perda do produto final, atribuída a possível formação de sabão.

SUPPALAKPANYA *et al.* (2010a) realizaram a reação de transesterificação de óleo de palma com alto teor de ácidos graxos livres através do aquecimento por radiação de microondas. Os parâmetros reacionais como quantidade de etanol, quantidade de catalisador, tempo de reação e potência das microondas foram analisados. O teor de acidez foi reduzido de 7,5%p/p para menos de 2%p/p através do processo de esterificação no qual foi utilizado uma relação molar etanol/ácidos graxos livres de 24:1, 4%p/p de H₂SO₄ como catalisador, 70W de potência das microondas durante 60 minutos de reação.

SUPPALAKPANYA *et al.* (2010b) utilizaram o óleo de palma, oriundo do processo de esterificação, com cerca de 1,7%p/p de ácidos graxos livres como matéria-prima para a reação de transesterificação. Os melhores resultados foram obtidos quando uma relação molar etanol/óleo de 8,5:1 foi utilizada com uma concentração de 1,5%p/p de KOH como catalisador durante 5 minutos de reação a uma potência de 70W. O procedimento das duas etapas utilizado pelos autores forneceu um rendimento de 85%p/p, com um conteúdo de ésteres de 98,1%p/p.

Na Tabela 2.2 são apresentados os principais parâmetros estudados para a rota com microondas de acordo com os diversos trabalhos apresentados.

Tabela 2.2 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas e principais parâmetros.

Referência	M/O	t(min)	%catalisador	Matéria-prima	Conversão
AZCAN & DANISMAN, 2007	6:1	7	1,5%p/p KOH	Algodão	92,4%
HERNANDO <i>et al.</i> , 2007	11,5	1	1,3%p/p NaOH	Soja	95,0%
AZCAN & DANISMAN, 2008	6:1	5	1,0%p/p KOH	Colza	93,7%
LERTSATHAPORNSUK <i>et al.</i> , 2008	12:1	30s	3,0%p/p NaOH	Fritura	>97,0%
SILVA FILHO, 2009	6:1	10s	1,0%p/p KOH	Soja	97,1%
SUPPALAKPANYA <i>et al.</i> , 2010b	8,5:1 (etanol)	5	1,5%p/p KOH	Palma	85,0%

2.4.4 Transesterificação alcalina com uso de fluido supercrítico

Como mencionado anteriormente, os principais métodos atualmente utilizados para a produção de biodiesel utilizam catalisadores alcalinos em reatores do tipo batelada (KUSDIANA & SAKA, 2004). Nesse processo, algumas desvantagens são observadas como: impossibilidade de reutilização do catalisador; a necessidade das etapas de purificação dos produtos finais tornando o processo ainda mais longo; sensibilidade a água e aos ácidos graxos livres, os quais podem reagir com o catalisador alcalino produzindo sabão no meio reacional dificultando o processo de separação e purificação.

Por estes motivos, para a obtenção de um biodiesel de qualidade, isento de contaminantes, a maioria das indústrias necessitam executar, além da reação de transesterificação propriamente dita, etapas de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres (KASTEREN & NISWORO, 2007), além da purificação do biodiesel para separação do catalisador e de produtos saponificados.

De acordo com DAMBISKI (2007) e VALLE (2009), quando a reação de transesterificação ocorre em condições de temperatura e pressão elevadas, o uso de catalisadores pode ser descartado. No caso em que os valores de pressão e temperatura excedem as propriedades críticas do álcool utilizado, diz-se que a reação ocorre em condições do solvente supercrítico. Mas, se os valores excederem as propriedades críticas da mistura de componentes, então a reação ocorrerá em condições supercríticas do sistema. Nessas condições, o rendimento e a velocidade da reação são elevados.

Quando a reação ocorre em condições de solvente supercrítico, sem a utilização de catalisadores, as etapas de purificação dos produtos (biodiesel e glicerina) são simplificadas,

consistindo, basicamente, da remoção do excedente de álcool utilizado e separação dos produtos por decantação ou centrifugação. Outra vantagem desse processo é a ausência da etapa de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres, pois este método não é sensível a estes contaminantes, como mostrado por SAKA & KUSDIANA (2001) e KASTEREN & NISWORO (2007). De acordo com KUSDIANA & SAKA (2004), a presença de água no meio reacional favorece a formação de ésteres alquílicos, além de facilitar a separação dos produtos da reação, uma vez que a glicerina é mais solúvel em água do que no álcool. Essas características fazem com que essa rota de síntese seja tolerante à variação da qualidade dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.

Na Figura 14 é apresentado o mecanismo proposto por KUSDIANA & SAKA (2004) para a reação de transesterificação em condições supercríticas. Os autores consideraram que a molécula do álcool ataca diretamente o átomo de carbono da carbonila dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, como resultado da pressão elevada do sistema.

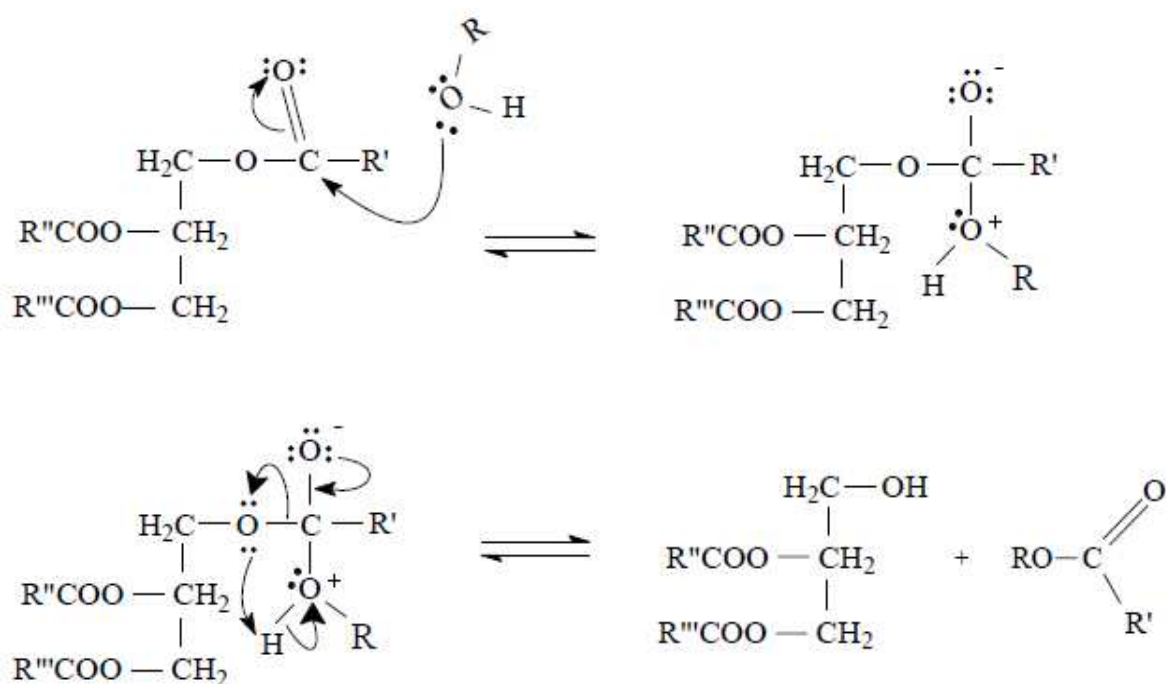


Figura 14 - Mecanismo da reação de transesterificação em condições supercríticas (VALLE, 2009)

A reação de transesterificação é completada através da transferência do metóxido, formando éster metílico e diglicerídeo. De maneira similar, os diglicerídeos monoglicerídeos são transesterificados formando ésteres alquílicos e glicerina na última etapa. Segundo CAO *et al.* (2005), o álcool líquido (metanol ou etanol), por ser um solvente polar, tem sua solubilidade aumentada sob condições supercríticas, podendo solubilizar mais facilmente o óleo vegetal se as condições de temperatura e pressão forem apropriadas.

Diversas condições de operação têm sido propostas pela literatura (DIASAKOU *et al.*, 1998; DEMIRBAS, 2002; MADRAS *et al.*, 2004; CAO *et al.*, 2005, HEGEL *et al.*, 2007) a fim de se avaliar tecnicamente essa metodologia para produção de biodiesel.

KUSDIANA & SAKA (2001) estudaram a cinética da reação de transesterificação de óleo de colza em metanol supercrítico sob diferentes condições de temperatura (200 - 500°C), tempo e relação molar metanol/óleo (3,5:1 - 42:1). Observou-se que, quando uma relação molar metanol/óleo de 42:1 foi utilizada a 350°C, o rendimento foi de 95% em 30 minutos de reação. Quando foram empregadas relações molares mais baixas, o rendimento em ésteres metílicos obtido foi baixo. Logo, as relações molar álcool/óleo mais altas favorecem a

produção de biodiesel, devido, provavelmente, ao aumento da superfície de contato entre o metanol e os triglicerídeos. Em condições subcríticas, a 200 a 230°C, as conversões em ésteres metílicos foram de, no máximo, 70%, durante 1 hora de reação. Após 300°C, ocorreu uma mudança considerável na taxa de conversão da reação, alcançando valores de cerca de 80% em 240 segundos. A partir de 400°C, a reação se completou em 120 segundos, sendo praticamente todo o óleo convertido em ésteres metílicos. Entretanto, foi observado o aparecimento de novos compostos, indicando decomposição térmica dos ésteres produzidos.

DEMIRBAS (2002) utilizou seis amostras de óleos vegetais para estudar a reação de transesterificação em metanol supercrítico sem utilizar catalisador. O aumento da temperatura, principalmente em condições supercríticas, favoreceu a conversão da reação alcançando cerca de 96% de conversão em 300 segundos. Foi avaliado o efeito da quantidade de álcool utilizado na reação e os melhores resultados foram obtidos quando uma relação molar metanol/óleo de 41:1 foi utilizada, sendo alcançado um rendimento de aproximadamente 98% em 150 segundos de reação.

MADRAS *et al.* (2004) estudaram a reação de transesterificação de óleo de semente de girassol em metanol e etanol supercrítico em várias temperaturas (200-400°C) a 200bar. O aumento da temperatura provocou um aumento na conversão, tanto para a utilização de metanol, quanto para etanol. Em condições supercríticas, ocorre uma completa miscibilidade entre o álcool e o óleo formando uma fase homogênea, favorecendo a reação de transesterificação.

CAO *et al.* (2005) utilizaram um co-solvente na reação de transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico com a finalidade de diminuir as condições de temperatura e pressão do sistema e aumentar o rendimento da reação. Foi utilizado como co-solvente o propano em concentrações de 0 a 10%p/p em relação a quantidade de metanol. Para o sistema sem a utilização de propano, observou-se que é necessária uma temperatura de 320°C para que a reação alcance uma conversão de, aproximadamente, 97%p/p em 10 minutos de reação utilizando uma relação molar metanol/óleo de 33:1. Quando 5%p/p de propano foi utilizado, com a temperatura de 280°C foi possível obter 98%p/p de conversão sob as mesmas condições de operação.

HE *et al.* (2007) utilizaram um reator tubular para realizar a reação de transesterificação de óleo de soja, usando metanol supercrítico, em sistema contínuo. A elevada quantidade de metanol no meio reacional faz com que o equilíbrio da reação se desloque no sentido da produção de biodiesel, aumentando a taxa de conversão da reação. Além disso, esta condição possibilita que o óleo se dissolva completamente no álcool, formando uma mistura homogênea, o que traz um elevado rendimento em um curto espaço de tempo. Porém, após a dissolução completa do óleo vegetal no metanol, um aumento da relação molar álcool/óleo não contribuiu mais para o aumento do rendimento. Quando a condição ótima do processo (razão molar metanol/óleo 40:1, pressão de 35MPa, temperatura reacional de 310°C e tempo de residência de 25 min) foi utilizada, apenas 77% de conversão foi obtida. Segundo os autores, uma solução para esta baixa conversão é a utilização de aquecimento gradual para reduzir as perdas causadas por reações secundárias dos ésteres metílicos insaturados a altas temperaturas.

Segundo RATHORE & MADRAS (2007), a relação molar álcool/óleo é uma das variáveis que mais influenciam a conversão da reação de transesterificação de óleos vegetais em condições supercríticas. Óleo de pinhão manso foi utilizado como matéria-prima, sendo os melhores resultados obtidos quando uma relação molar álcool/óleo de 50:1 foi utilizada a 400°C durante 20 minutos de reação. Quando o metanol supercrítico foi utilizado, a reação atingiu uma conversão de, aproximadamente, 94% e, quando etanol foi utilizado, uma conversão aproximada de 92% foi obtida.

SONG *et al.* (2008) utilizaram um reator do tipo batelada para produzir biodiesel de óleo de palma refinado com metanol supercrítico na ausência de catalisador sob diferentes condições de temperatura (200 a 400°C), pressão (5 a 45MPa), relação molar metanol/óleo (3:1 a 80:1) e tempo reacional (0,5 a 20 minutos). Observou-se que o aumento da pressão do sistema favoreceu a formação de produtos, porém acima de 30MPa não houve diferença significativa na conversão da reação. Assim como KUSDIANA & SAKA (2001), verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu a conversão da reação. Porém, em temperaturas acima de 350°C ocorre uma redução na conversão provavelmente devido à decomposição térmica dos ésteres produzidos. A melhor condição operacional forneceu uma conversão de 94% utilizando uma relação molar metanol/óleo de 45:1 a uma temperatura de 350°C, pressão de 40MPa, durante 5 minutos de reação.

Segundo DEMIRBAS (2009), os ácidos graxos livres presentes no óleo de cozinha residual são esterificados durante a reação de transesterificação dos triglicerídeos quando metanol supercrítico é utilizado. A reação ocorreu nas temperaturas de 520, 540 e 560K em tempos que variaram de 3 a 30 minutos. Foi observado que o aumento na temperatura teve influência favorável no rendimento em ésteres. Uma conversão de 98% foi obtida quando uma temperatura de 520K foi utilizada durante cerca de 13 minutos de reação.

A reação de transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol supercrítico foi estudada por HAWASH *et al.* (2009) em diferentes condições de temperatura (512 a 613K), pressão (5,7 a 8,6MPa) e relação molar metanol/óleo (10:1 a 43:1). Os resultados mostram que 99,99% de conversão em ésteres foi obtido utilizando uma temperatura de 593K, tempo de reação de 4 minutos, relação molar metanol/óleo de 43:1 e pressão de 8,4MPa.

Na Tabela 2.3 são apresentados os principais parâmetros estudados para a rota com fluido supercrítico de acordo com os diversos trabalhos apresentados.

Tabela 2.3 - Revisão bibliográfica para a reação de transesterificação alcalina com uso de fluido supercrítico e principais parâmetros.

Referência	M/O	T (°C)	P (MPa)	t (min)	Matéria-prima	Conversão
KUSDIANA & SAKA, 2001	42:1	400		2	Colza	99,0%
DEMIRBAS, 2002	41:1			5		98,0%
CAO <i>et al.</i> , 2005	33:1	320		1	Soja	97,0%
HE <i>et al.</i> , 2007	40:1	310	35	2	Soja	77,0%
RATHORE & MADRAS, 2007	50:1	400		20	Pinhão manso	94,0%
SONG <i>et al.</i> , 2008	45:1	350	40	5	Palma	94,0%
DEMIRBAS, 2009		247		13	Fritura	98,0%
HAWASH <i>et al.</i> , 2009	43:1	320	8,4	4	Pinhão manso	99,99%

2.5 Considerações Finais

De acordo com os trabalhos citados, os principais parâmetros que influenciam a reação de transesterificação alcalina homogênea utilizando aquecimento convencional são: relação molar álcool/óleo, tipo e quantidade de catalisador, quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima, tempo de reação, temperatura de reação, taxa de agitação e presença de água no meio reacional. Já para o processo com a utilização de radiação de microondas como fonte energética na reação, além destes mesmos parâmetros, deve-se otimizar também a potência das microondas. Para a reação de transesterificação em condições supercríticas, as principais variáveis do processo são a pressão e temperatura do sistema e a relação molar álcool/óleo.

Dentre todos os trabalhos encontrados na literatura que utilizam a tecnologia de microondas para produção de biodiesel, pode ser verificada a ausência de trabalhos que utilizem óleo das sementes de pinhão manso como matéria-prima. De acordo com os trabalhos encontrados, esta tecnologia consegue reduzir de cerca de 30 minutos para até 30 segundos o tempo de residência da reação de transesterificação, reduzindo, com isso, o custo energético do processo. Embora esta tecnologia não esteja completamente consolidada, os diversos trabalhos existentes na literatura provam sua importância evidenciando a necessidade de maiores estudos nesta área.

De acordo com a revisão bibliográfica realizada para a tecnologia com uso de fluido supercrítico, é possível realizar a reação de transesterificação sem o uso de catalisadores, porém são necessárias condições de pressão e temperaturas acima das condições críticas do álcool utilizado na reação o que leva a um aumento dos custos com equipamentos e gastos energético.

Fica evidente que, independente da forma de aquecimento adotada, para a produção de biodiesel faz se necessário o estudo e avaliação de diversos parâmetros operacionais que influenciam a conversão da reação e a pureza do biodiesel obtido. Este trabalho pretende atender as principais lacunas existentes para as três tecnologias (convencional, microondas e supercrítico) visando a obtenção de um combustível que atenda as normas estabelecidas pela ANP.

CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os materiais utilizados e a metodologia adotada nos experimentos, sendo todos realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, UFRRJ.

3.1 Materiais

O óleo de fritura (Figura 15) utilizado neste trabalho foi doado pelo Restaurante Universitário da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e as sementes de pinhão manso foram doadas pela NNE Minas Agro Florestal LTDA. A Figura 16 mostra o cultivo de pinhão-manso na cidade de Janaúba, Minas Gerais.



Figura 15 - Óleo de fritura doado pelo Restaurante Universitário



Figura 16 - Cultivo de pinhão manso na cidade de Janaúba - MG

Os reagentes químicos utilizados na elaboração desta dissertação foram:

- Álcool etílico absoluto P.A., 99,8% pureza. Vetec Química Fina Ltda;
- Álcool metílico P.A., 99,8% pureza, Vetec Química Fina Ltda;
- Hidróxido de potássio P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Hidróxido de Sódio P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Cloreto de Sódio P.A., ProAnálisi Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos;
- Hexano P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- Éter Etílico P.A., Vetec Química Fina Ltda;

- Fenolftaleína pura, Vetec Química Fina Ltda;
- Ácido Acético Glacial, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,7%;
- Clorofórmio P.A., Quimex;
- Iodeto de Potássio, Vetec Química Fina Ltda;
- Amido Solúvel, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química;
- Tiosulfato de Sódio, Analyticals Montedision Farmacêutica Carlo Erba Divisão Química;
- Ácido clorídrico
- Dióxido de Carbono, White Martins, grau de pureza 99,9%.

3.2 Metodologia Experimental

O processo de produção do biodiesel através da reação de transesterificação, a partir das sementes de pinhão manso, é apresentado na Figura 17 e envolve as seguintes etapas operacionais: preparo das sementes, extração do óleo, preparo da matéria-prima, preparo da solução alcóxida, reação de transesterificação, separação de fases, purificação dos produtos e recuperação do álcool. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

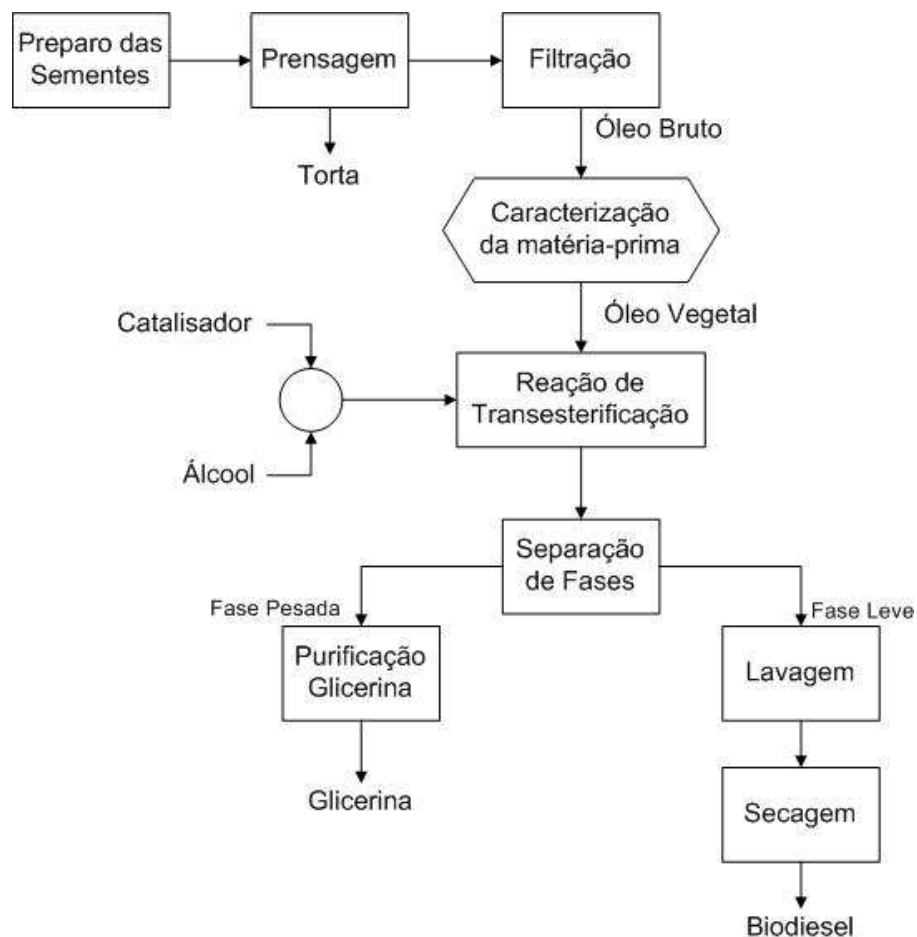


Figura 17 - Processo de Produção do Biodiesel

3.2.1 Preparo das sementes de pinhão manso

As sementes de pinhão manso, apresentadas na Figura 18, foram enviadas com um peso médio de $0,675 \pm 0,030$ g.



Figura 18 - Sementes de pinhão manso

Para avaliar o teor de umidade inicial das sementes, dois testes foram utilizados: os testes tradicionais de estufa e o teste em um analisador de umidade por infravermelho.

O teste tradicional de umidade foi realizado pela pesagem da amostra úmida e seca, após 48 horas, em estufa, a 105°C , considerando que toda a água contida na amostra foi retirada nesse período de estufa.

Os cálculos da umidade inicial em base úmida são realizados de acordo com a equação 1.

$$y_{su_0} = \frac{M_{Au} - M_{As}}{M_{Au}} \quad (1)$$

onde y_{su_0} é a umidade inicial em base úmida, M_{Au} é a massa da amostra úmida e M_{As} é a massa da amostra seca, após 48 horas, na estufa.

O teste de umidade por infravermelho foi realizado no analisador GEHAKA IV-2000 (Figura 19). Os testes de umidade no IV-2000 levam cerca de 20 minutos e os resultados são obtidos em termos de base úmida.

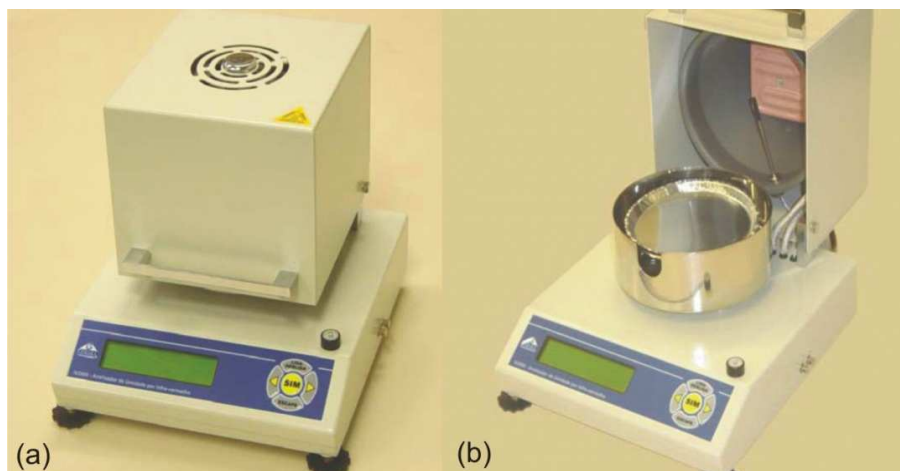


Figura 19 - (a) Analisador de umidade IV2000 Gehaka; (b) Vista interna do equipamento

Em seguida, cerca de 2,5Kg de sementes de pinhão manso foram distribuídas em monocamada sobre telas de arame previamente taradas e levadas a um secador em uma temperatura fixa de 65°C sob circulação forçada de ar. O processo de secagem foi realizado por, em média, 400 minutos e umidade inicial e final dos grãos foi determinada através do analisador de umidade por infravermelho.

3.2.2 Processo de extração do óleo de pinhão manso

Cerca de 8Kg de sementes de pinhão manso foram prensadas em uma mini prensa ECIRTEC MPE-40 3CV com processamento de 40Kg/h de matéria-prima (Figura 20).



Figura 20 - Mini prensa ECIRTEC MPE-40 3CV

Terminado o processamento, o óleo bruto sem filtragem e as tortas obtidas foram pesados. O óleo foi filtrado e armazenado para utilização na reação de transesterificação e análises necessárias.

3.2.3 Preparo da solução alcóxida

Para a realização da reação de transesterificação faz-se necessário o preparo da solução alcóxida. Após a determinação da quantidade de óleo a ser utilizada na reação podem ser determinadas, de acordo com a concentração de catalisador e razão molar entre o óleo e o álcool, as massas dos demais reagentes.

O alcóxido de sódio ou de potássio foi formado através da solubilização do hidróxido com o metanol em quantidades pré-determinadas. Quando o aquecimento em microondas foi utilizado, foram preparadas soluções alcóxidas com concentrações de catalisador (KOH e NaOH) de 0,5, 1,0 e 1,5%p/p de óleo e relações molares álcool/óleo de 4:1, 5:1, 6:1 e 9:1. Dois alcoóis foram analisados, metanol e etanol, ambos com grau de pureza de 99,8%. Já para o aquecimento convencional foram preparadas soluções alcóxidas com concentrações de catalisador (KOH) de 0,5 e 1,0%p/p de óleo e com a relação molar metanol/óleo fixa em 6:1.

3.2.4 Reação de transesterificação alcalina convencional

O aparato experimental utilizado para reação de transesterificação alcalina convencional apresentado na Figura 21 é composto por um balão de fundo redondo de 500mL com duas entradas, um condensador, um termômetro, um banho térmico e um agitador mecânico.



Figura 21 - Aparato experimental utilizado para reação de transesterificação alcalina convencional

A massa de óleo foi pesada, adicionada ao balão e aquecido através do banho até alcançar a temperatura desejada (70, 80 e 90°C). Em seguida, a solução alcóxida, preparada, foi adicionada no balão ao óleo e o sistema foi mantido sob uma agitação de 510rpm em tempos que variaram entre 15, 30 e 45min. Após o tempo pré-determinado, a reação foi interrompida com a imersão do balão em um banho de gelo e os produtos obtidos foram levados para as etapas de separação e purificação.

3.2.5 Reação de transesterificação alcalina com utilização de radiação de microondas

A massa de óleo foi pesada e adicionada a um balão de fundo chato de 500mL. A solução alcóxida, preparada, foi adicionada no balão ao óleo e levado ao forno microondas de uso doméstico (Figura 22) a uma potência fixa de 100% e em tempos que variaram entre 10 e 35 segundos. Após o tempo pré-determinado, a reação foi interrompida com a retirada do balão do forno e os produtos obtidos foram levados para as etapas de separação e purificação.



Figura 22 - Reação de transesterificação com utilização de forno de microondas

3.2.6 Reação de transesterificação alcalina com utilização de CO₂ supercrítico

O aparato experimental para a reação de transesterificação alcalina sob pressão elevada foi construído no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (DEQ/UFRRJ) e é composto por um reator de aço inoxidável 316S de 42mL de volume, com 2 telas de 260 mesh no topo e no fundo. O reator foi acoplado a um banho termostático (modelo Haake K15) para controle da temperatura. A pressão foi alcançada através de um cilindro de CO₂. Um manômetro foi instalado na linha com o objetivo de registrar a pressão durante todo o experimento e auxiliar na segurança do equipamento. O aparato experimental pode ser observado na Figura 23.



Figura 23 - Aparato experimental utilizado na reação de transesterificação alcalina com fluido supercrítico

A massa de óleo foi pesada e adicionada ao reator juntamente com a solução alcóxida, recentemente preparada. Os testes foram realizados nas pressões de 150 e 200bar e temperaturas de 70, 80 e 100°C em tempos que variaram entre 15, 30 e 45 minutos de reação utilizando 1,0%p/p de KOH como catalisador e uma relação molar metanol/óleo de 6:1. Após o tempo pré-determinado, a reação foi interrompida com a depressurização do sistema

através de uma válvula. Com a redução da pressão, a amostra é recuperada em tubos de polietileno e os produtos obtidos são levados para as etapas de separação e purificação.

3.2.7 Separação de fases e purificação

Os produtos obtidos pelas diferentes tecnologias, exceto pela tecnologia convencional, foram levados a uma centrífuga (Nova Técnica, modelo NT 820) por 15 minutos a uma velocidade de 3000rpm para separação das fases. Na tecnologia convencional, os produtos obtidos foram levados diretamente a um funil de decantação, onde permaneceram por 24h até a completa separação das fases.

Na Figura 24 pode ser observada nitidamente as duas fases formadas: uma menos densa e clara, rica em ésteres e outra mais densa e escura, rica em glicerina.



Figura 24 - Separação de fases entre biodiesel e glicerol

Após a separação das fases, o glicerol foi removido e a camada de ésteres formados foi lavada com uma solução de sulfato de sódio 5%p/p. Como pode ser observado na Figura 25(a), a solução da primeira lavagem apresentou elevada turbidez. Na segunda lavagem (b), a solução começa a ficar límpida, até que se torna totalmente translúcida na terceira lavagem (c).

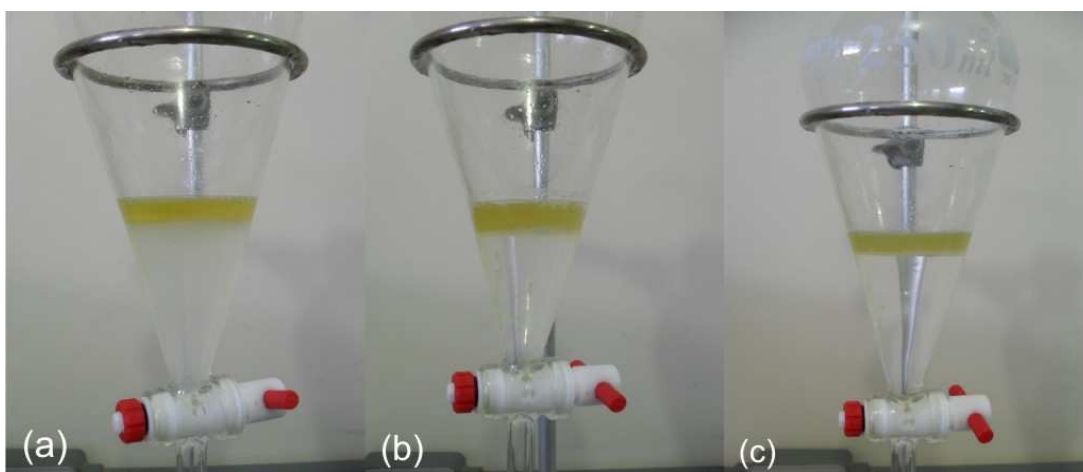


Figura 25 - Processo de lavagem do biodiesel; (a) primeira lavagem; (b) segunda lavagem; (c) terceira lavagem.

Após a etapa de lavagem, o biodiesel foi seco em estufa, por cerca de 1h, a 105°C e, em seguida, é filtrado com sulfato de sódio anidro. A partir disso, foi feita a caracterização do biodiesel formado.

3.3 Análises e Caracterizações

A fim de caracterizar as matérias-primas e o biodiesel foram realizadas diversas análises conforme as metodologias a seguir.

3.3.1 Análise cromatográfica

A caracterização dos óleos de pinhão manso e de fritura foi realizada a partir da identificação e quantificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa. A fim de evitar o entupimento da coluna cromatográfica, foi realizada a etapa de derivatização dos óleos seguindo a metodologia de HARTMAN & LAGO (1973).

Em um tubo de ensaio, com tampa de rosca, foram adicionados de 200 a 500mg da amostra lipídica a ser saponificada e 3mL de solução metanólica de hidróxido de sódio 0,5M e, então, a reação de saponificação ocorre por cerca de 5 minutos em banho-maria. A seguir, o tubo foi resfriado e foram adicionados 5mL de reagente de metilação que foi aquecido, sob refluxo, por 5 minutos. Após o resfriamento, foram adicionados 8mL de solução saturada de cloreto de sódio. Os ésteres metílicos formados migram para a camada superior e são solubilizados pela adição de 2mL de hexano.

Os ésteres metílicos obtidos no processo de saponificação e metilação foram injetados em um cromatógrafo gasoso INTECROM G 8000 equipado com uma coluna CP-CIL 88 FAME (100m de comprimento x 0,25mm x 0,20µm de espessura de filme) e um detector FID. As condições de operação cromatográficas foram: temperatura inicial de 140°C, taxa de aquecimento de 4°C/min, temperatura final de 240°C, temperatura do injetor de 250°C, temperatura do detector de 280°C, tempo inicial de 5 min, tempo final de 40 min, pressão da coluna de 70kPa, split 1:50, gás de arraste hélio com vazão de 1mL/min, ar sintético com vazão de 300mL/min, nitrogênio com vazão de 30mL/min e volume de injeção de 1µL.

3.3.2 Índice de refração

O índice de refração de uma substância é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância testada. É uma propriedade física útil na caracterização e identificação de líquidos, ou para indicar a sua pureza. É característico para cada óleo e está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

A determinação do índice de refração seguiu o método AOCS Cc 7-25 em que foi utilizado um refratômetro de Abbé acoplado a um banho (modelo Haake K15) mantendo a temperatura em 40°C para as amostras de óleo de pinhão manso, óleo de fritura e biodiesel.

3.3.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de amostra, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Isto é, quanto menor o tamanho da cadeia do ácido graxo, maior a quantidade de hidróxido de potássio necessária para a reação e, conseqüentemente, maior será o índice de saponificação.

Cerca de 2g de amostra e 25mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4,0% foram adicionados em um erlenmeyer de 250mL com junta esmerilhada. A mistura foi

aquecida sob refluxo por 30 minutos, até o término da reação de saponificação. Em seguida, a solução foi resfriada e titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,5M, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador, até o desaparecimento total da coloração rosa. O índice de saponificação (IS) foi determinado de acordo com a equação 2.

$$IS = \frac{(B - A) \cdot f \cdot 28,05}{P} \quad (2)$$

onde B é o volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação de uma amostra em branco (sem amostra), A é o volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra lipídica, *f* é o fator de correção da solução de ácido clorídrico e P é a massa em gramas de amostra.

3.3.4 Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo ou na gordura. É determinado como o número de gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo.

Existem vários métodos para a sua determinação, sendo o método de determinação por cálculo o mais fácil. Neste método, utiliza-se a composição de ácidos graxos insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia gasosa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

O índice de iodo do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura foi determinado de acordo com a equação 3, com base na norma AOCS Cd 1c-85.

$$IO = 0,950 \cdot A + 0,860 \cdot B + 1,732 \cdot C + 2,616 \cdot D + 0,785 \cdot E + 0,723 \cdot F \quad (3)$$

onde A é a % de ácido palmitoleico, B é a % de ácido oléico, C é a % de ácido linoléico, D é a % de ácido linolenico, E é a % de ácido gadoleico, F é a % de ácido erucico e IO é o índice de iodo.

3.3.5 Viscosidade Cinemática

Viscosimetria é um segmento da mecânica dos fluidos que consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluidos ao escoamento sob gravidade. O controle da viscosidade visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção das bombas de combustíveis (MAIA *et al.*, 2006).

Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido, a composição da mistura, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico (BARNES *et al.*, 1991).

As medidas viscosimétricas foram realizadas em um viscosímetro de rotina, Cannon – Fenske que é um viscosímetro capilar de vidro, de volume constante, como apresentado na Figura 26. A determinação experimental consiste em medir o tempo *t* requerido para que um determinado volume do líquido escoe, sob gravidade, através do tubo capilar entre as duas marcas de calibração A e B.

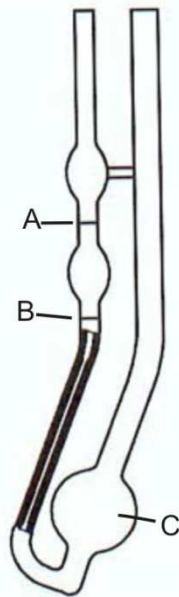


Figura 26 - Ilustração do viscosímetro Cannon – Fenske

Durante a determinação, o viscosímetro permanece imerso em um banho termostático a 40°C, com uma variância máxima de 0,02°C. A partir do capilar escolhido e, conseqüentemente, da sua constante 'k' e do tempo em segundos, medido experimentalmente, a viscosidade cinemática pode ser calculada a partir da equação 4:

$$\mu = k \cdot t \quad (4)$$

onde μ é a viscosidade cinemática, t o tempo de escoamento da amostra e k a constante do capilar.

3.3.6 Densidade

A densidade é uma grandeza física definida como sendo a quantidade de massa existente num dado volume. No caso dos triglicerídeos, quanto menor for o seu peso molecular e mais alto for o seu grau de insaturação, menor será sua densidade.

A determinação da densidade dos óleos de pinhão manso e de fritura foi realizada utilizando um picnômetro de 25mL de volume que foi previamente pesado. As amostras foram então adicionadas ao picnômetro e mantidas em banho-maria na temperatura de 25°C por 30 minutos. Em seguida, o recipiente foi seco e o conjunto picnômetro mais a amostra foi novamente pesado. A densidade relativa foi determinada através da equação 5.

$$Densidade = \frac{m - m_p}{V} \quad (5)$$

onde m é a massa do picnômetro com óleo a 25°C, m_p é a massa do picnômetro vazio e V é o volume do picnômetro.

3.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Segundo BARBOSA (2007) a energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de onda entre 14290 e 200cm⁻¹, sendo a região entre 4000 e 400cm⁻¹ a mais utilizada para caracterização de compostos

orgânicos. A radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Assim, o espectro na região entre 4000 e 400cm^{-1} normalmente apresenta bandas de absorção em vez de linhas, isso porque, para cada mudança de nível vibracional está associada uma série de transições rotacionais.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros no infravermelho foi um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IT) da Marca Thermo Electron Corporation (Modelo Nicolet 6700 FT-IR). A amostragem foi realizada em uma janela de brometo de potássio (KBr), na qual, de 1 a 2mg da amostra a ser analisada foi homogeneamente misturada com cerca de 200mg de KBr. A mistura foi, então, colocada em um acessório próprio e comprimida em uma prensa a, aproximadamente, $1,575 \times 10^5 \text{kg cm}^2$. Este procedimento resultou na formação de uma pastilha transparente com 13mm de diâmetro e, aproximadamente, 2mm de espessura utilizada nas amostragens.

3.3.8 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ^1H)

Certos elementos químicos, como o hidrogênio, apresentam núcleo que giram em torno de um eixo como se fossem ímãs. Tais compostos quando são submetidos a um campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN possui comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de 10^{-6}kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico. Esta absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo magnético tenham valores bem definidos (BARBOSA, 2007).

Se os hidrogênios de uma molécula perdessem todos os seus elétrons e fossem isolados dos outros núcleos, todos os prótons absorveriam energia num campo magnético de intensidade bem determinada, para uma dada frequência de radiação eletromagnética. No entanto, não é essa a situação real. Numa molécula, alguns núcleos de hidrogênio estão em regiões de densidade eletrônica maior do que em outros; por isso, os núcleos (prótons) absorvem energia em campos magnéticos de intensidades ligeiramente diferentes. Os sinais destes prótons, assim, aparecem em diferentes posições no espectro de RMN apresentando um deslocamento químico diferente.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros do RMN ^1H foi um espectrômetro Bruker operando a 400MHz. As amostras foram solubilizadas em cloforórmio deuterado (CDCl_3) em tubos de 5mm e, posteriormente colocadas em acessório próprio para a realização da análise, no qual pode ser obtido os valores de deslocamentos químicos em parte por milhão (ppm).

3.3.9 Índice de acidez

A presença de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras é resultado da reação de hidrólise dos triglicérides de acordo com a Figura 27.

Um alto teor de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras é um indicador de sua baixa qualidade e pode diminuir o rendimento em ésteres alquílicos na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

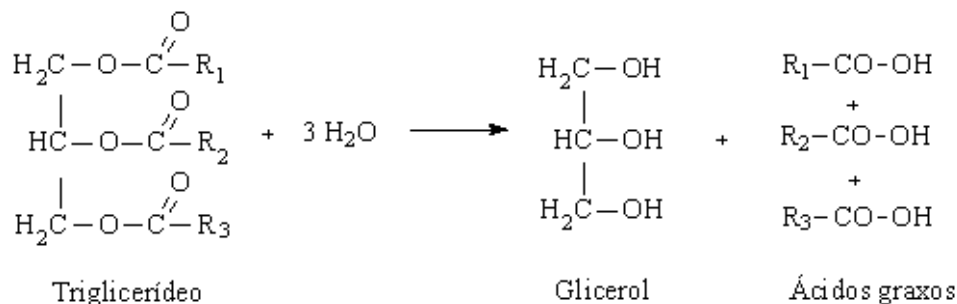


Figura 27 - Reação de hidrólise do triglicerídeo

O índice de acidez é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas, sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

A metodologia utilizada foi de acordo com o método AOCS Cd 3d-63 na qual, cerca de 5g do óleo foram diluídos em 50mL de uma solução diluente contendo álcool etílico 95°GL e éter etílico na proporção 1:1. A solução lipídica foi titulada com NaOH a 0,01M, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador.

Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) é calculado pela equação 6

$$IA = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,0561 \cdot 1000}{P} \quad (6)$$

onde V é o volume em mL de NaOH gasto na titulação, M é a molaridade da solução de NaOH, f é o fator de correção da solução de NaOH e P é a massa em gramas de amostra.

3.3.10 Índice de peróxidos

O índice de peróxido é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo MALACRIDA (2003), esse índice nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

A metodologia utilizada foi de acordo com o método AOCS Cd 8-53. Cerca de 5g do óleo foram diluídos em 30mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio na proporção 3:2. Logo, em seguida, adicionou-se 0,5mL de solução saturada de iodeto de potássio. A solução foi mantida no escuro, pois o calor e luz provocam o aumento da oxidação, por 1 minuto e sob agitação ocasional. Após esse tempo, adicionou-se 30mL de água destilada para cessar a reação e 1mL de solução de amido indicador. Titulou-se a solução com tiosulfato de sódio 0,01M até o desaparecimento da coloração azul.

Através do volume gasto de tiosulfato de sódio, o índice de peróxidos (IP) foi determinado pela equação 7.

$$IP = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 1000}{P} \quad (7)$$

onde V é o volume em mL de tiosulfato de sódio, M é a molaridade da solução de tiosulfato de sódio, *f* é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio e P é a massa em gramas de amostra.

3.3.11 Teor de umidade e matéria volátil

A determinação da umidade foi efetuada através do método de perdas por dessecação em estufa de acordo com o método AOCS Bc 2-49. Cerca de 5g de cada amostra foram pesadas em cadinhos de porcelana e aquecidas a 130°C em estufa (Brasdonto, modelo 3). Após o aquecimento, as amostras foram imediatamente tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foram novamente pesadas. O teor de umidade e matéria volátil foi determinado pela equação 8.

$$Umidade(\%) = \frac{Perda\ de\ peso}{Peso\ de\ amostra} \cdot 100 \quad (8)$$

CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados das análises químicas do óleo de pinhão manso extraído por prensagem contínua, do óleo de fritura e do biodiesel obtido por diferentes tecnologias. Também são apresentados os resultados de conversão mássica da reação de transesterificação assim como as principais variáveis que influenciam a conversão.

4.1 Extração do Óleo de Pinhão Manso

4.1.1 Preparo das sementes

O preparo das sementes envolve a seleção dos grãos e redução do teor de umidade inicial das sementes e, conseqüentemente, de seu óleo que é utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação para produção de biodiesel. O teor de umidade inicial das sementes de pinhão manso foi determinado através de um analisador de umidade por infravermelho e através do processo de secagem convencional em estufa.

O processo de secagem convencional em estufa envolve a absorção da energia radioativa emitida pelas paredes internas da estufa e perdas por convecção natural e evaporação da água na superfície das sementes. No aquecimento por radiação infravermelha ocorre a transformação da energia eletromagnética em energia cinética, com liberação de energia térmica. Em contraste com a transferência de calor por convecção, na secagem em estufa, a energia térmica fornece quantidade de calor suficiente para que a liberação das moléculas de água ocorra mais rapidamente.

Enquanto o método da estufa necessita de, no mínimo, 24h para a determinação da umidade, com a utilização do analisador por infravermelho são necessários, apenas, 20 minutos. Cabe ressaltar que, nos dois procedimentos, à medida da perda de massa inclui não somente a água, mas também compostos voláteis.

Os resultados obtidos através do analisador de umidade por infravermelho pode sofrer variação de acordo com o equipamento utilizado. Sendo assim, fez-se necessário a comparação da metodologia de determinação de umidade através de analisador por infravermelho com a metodologia convencional, em estufa. Os resultados de umidade em base úmida (bu) são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Umidade inicial das sementes de pinhão manso obtidas pelo processo de secagem em estufa e em um analisador de umidade por infravermelho (IV).

Metodologia	Umidade (bu)
Estufa	$7,79 \pm 0,18\%$
IV	$7,88 \pm 0,27\%$
Desvio Absoluto	0,09%

Os resultados mostram que a determinação da umidade das sementes de pinhão manso através do analisador de umidade por infravermelho, além de rápida e prática, se mostrou exata e precisa, apresentando um desvio relativo de apenas 1,14%.

Após a determinação da umidade inicial, uma parte dos grãos de pinhão manso foram submetidos a um processo de secagem com circulação forçada de ar a 65°C e, ao final do processo, a umidade inicial foi reduzida para 1,20% (bu).

Dois tipos de grãos de pinhão manso foram utilizados neste trabalho, os que passaram pelo processo de secagem, e possuem 1,20% de umidade, e os grãos originais, com 7,88% de umidade.

4.1.2 Prensagem

O resultado obtido do processo de extração, aplicados para a obtenção do óleo do pinhão-manso, foi analisado através do rendimento em óleo bruto e do rendimento em torta, definidos de acordo com as equações 9 e 10.

$$R_o = \frac{MOE}{MSA} \cdot 100 \quad (9)$$

onde R_o é o rendimento em óleo bruto, MOE é a massa de óleo extraído e MSA é a massa de semente alimentada.

$$R_t = \frac{MT}{MSA} \cdot 100 \quad (10)$$

onde R_t é o rendimento em torta e MT é a massa de torta obtida.

A porcentagem de perda do processo foi determinada pela razão entre a massa perdida (MP) e a massa de semente alimentada, de acordo com a equação 11.

$$\% \text{ perda} = \frac{MP}{MSA} \cdot 100 \quad (11)$$

O rendimento em óleo bruto das sementes de pinhão-manso originais, com teor de umidade de 7,88%, foi, em média, de $33,64 \pm 1,41\%$ e o rendimento em torta foi, em média, $56,08 \pm 0,11\%$. As sementes de pinhão-manso que passaram pelo processo de secagem apresentaram um rendimento em óleo bruto, em média, de $31,71 \pm 1,52\%$ e em torta de, em média, $55,82 \pm 0,09\%$. A porcentagem de perda do processo foi de $11,37 \pm 1,80\%$.

Observa-se que a diferença entre os valores de rendimentos, em óleo bruto e em torta, para os dois tipos de sementes não apresentaram diferenças significativas, sendo assim, o processo de extração sofreu influência pequena ou nula do processo de secagem. A Figura 28 mostra os óleos de pinhão-manso extraídos por prensagem antes e após as sementes passarem pelo processo de secagem.

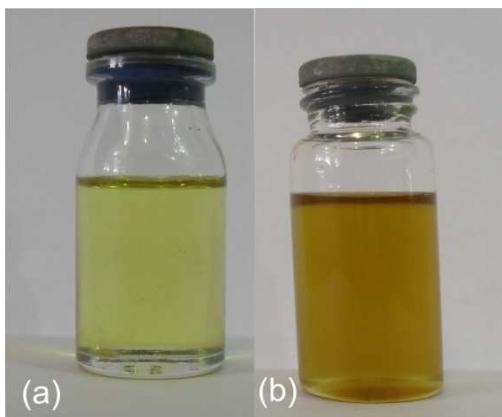


Figura 28 - (a) Óleo de pinhão manso extraído das sementes com 7,9% de umidade (b) após passar por secagem, com 1,2% de umidade.

4.2 Caracterização dos Óleos de Pinhão Manso e de Fritura

Os resultados das análises e caracterizações realizadas para o óleo de pinhão manso e para o óleo de fritura são apresentados a seguir. Todos os resultados apresentados do óleo de pinhão manso foram realizados para o óleo extraído das sementes originais, com teor de umidade de 7,88%. Para o óleo extraído das sementes que passaram pelo processo de secagem, apenas o índice de acidez foi determinado.

4.2.1 Composição em Ácidos Graxos

O óleo do pinhão-manso extraído por prensagem apresentou, em média, um teor de, aproximadamente, 11,8% v/v de ácidos graxos saturados e 88,2% v/v de ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos mais abundantes presentes no óleo foram os ácidos linoléico e linolênico. O óleo de fritura apresentou um teor médio de 19,7% v/v de ácidos graxos saturados e 80,3% v/v de ácidos graxos insaturados, sendo o ácido linolênico o ácido graxo mais abundante.

O resultado das composições em ácidos graxos dos dois óleos é apresentado na Tabela 4.2 e nas Figuras 29 e 30.

Tabela 4.2 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão manso e no óleo de fritura

Composição ácidos graxos Nomenclatura usual		Concentração % v/v	
		Óleo de Pinhão Manso	Óleo de Fritura
C16	Palmítico	11,84	15,90
C16:1	Palmitoléico	0,38	-
C18:1	Oléico	3,77	1,91
C18:2	Linoléico	42,55	27,65
C18:3	Linolênico	42,64	50,92
C 20	Araquídico	-	3,77

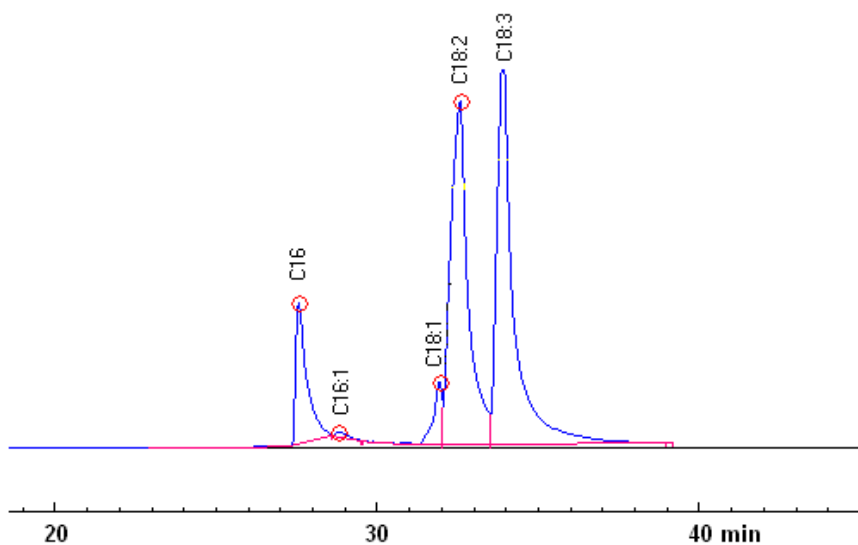


Figura 29 - Cromatograma do óleo de pinhão manso bruto

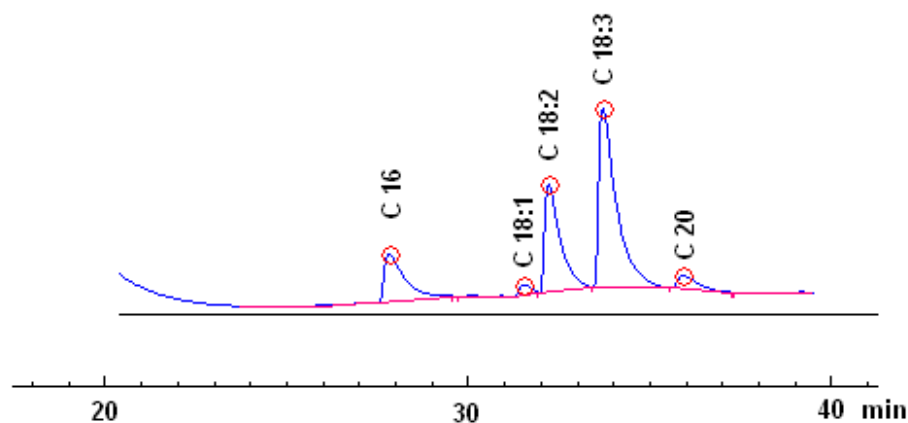


Figura 30 - Cromatograma do óleo de fritura

De acordo com PIGHINELLI (2007), o peso molecular dos óleos pode ser calculado com base na composição em ácidos graxos dos óleos (equação 12).

$$PM_{\text{óleo}} = 3 \cdot \left(\sum_{i=1}^i AG_i \cdot PM_{AG_i} \right) + PM_G - 3 \cdot PM_{\text{água}} \quad (12)$$

onde $PM_{\text{óleo}}$ é o peso molecular do óleo em g/mol, AG_i é a quantidade do ácido graxo i na molécula, PM_{AG_i} é o peso molecular do ácido graxo i em g/mol, PM_G é o peso molecular de uma molécula de glicerol e $PM_{\text{água}}$ é o peso molecular da água perdida na formação dos triglicerídeos.

Com base nos valores da Tabela 2 foi possível determinar que o peso molecular do óleo de pinhão manso é 878,11g/mol e do óleo de fritura é 889,90g/mol. Esses resultados estão de acordo com os valores apresentados por ENCINAR *et al.* (2005), HAWASH *et al.* (2009), LIANG *et al.* (2009) e VYAS *et al.* (2009).

4.2.2 Análises Qualitativas por FT-IR

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes dos óleos de pinhão manso e de fritura. Os espectros do óleo de pinhão manso bruto e do óleo de fritura são apresentados no ANEXO II nas Figuras A1 e A2, respectivamente.

De acordo com BARBOSA (2007), a radiação infravermelha, ao incidir sobre um determinado composto orgânico, causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Essas alterações dão origem a absorções de energia características para cada tipo de ligação presente nos grupos funcionais da molécula. Quando a alteração ocorre no sentido de provocar um aumento ou diminuição do comprimento de uma determinada ligação, ou seja, ocorre compressão ou estiramento da ligação, o processo é denominado estiramento ou vibração. Quando ocorre apenas variação do ângulo da ligação, o processo é denominado deformação angular.

Os grupamentos característicos que foram identificados para os dois óleos assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Caracterização dos constituintes do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura por FT-IR.

Grupo Característico	Atribuição	n° de ondas (cm ⁻¹)		
		Óleo de Pinhão Manso	Óleo de Fritura	Literatura ^a
-HC=CH-	v CH	3008,4	3009,0	3020
-CH3	v _{as} CH ₃ ; v _s CH ₃	2926,2	2926,1	2975-2865
	δ _{as} CH ₃	1465,4	1465,2	1465-1440
	δ _s CH ₃	1377,7	1377,9	1390-1370
-CH2-	v _{as} CH ₂	2926,2	2926,1	2930-2920
	v _s CH ₂	2854,2	2853,6	2870-2840
	δ _s CH ₂	1465,4	1465,2	1480-1440
	ρ [CH ₂] _n	722,5	724,8	725-720
-C=O	v C=O	1746,8	1747,0	1750-1725
	v C-CO-O	1166,1	1164,5, 1099,4	1275-1185

^a BARBOSA (2007)

Observa-se que na região de 2975 a 2840cm⁻¹ tem a existência das bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupamentos CH₃ e CH₂. A existência de tais grupamentos também é confirmada pela presença das bandas de absorção em torno de 1466 e em 1377 cm⁻¹ correspondentes às deformações angulares simétricas da ligação C-H. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração do fragmento [CH₂]_n, sendo n≥4, que ocorre entre 725 e 720cm⁻¹. A existência das duplas ligações (C=C) é confirmada pela banda de absorção em torno de 3008cm⁻¹. As bandas de absorção em 1750-1725 cm⁻¹ e em 1275-1185 cm⁻¹ representam o estiramento C=O característico dos triglicerídeos e dos ésteres.

4.2.3 Análises Qualitativas por RMN - ¹H

Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ¹H) também foi possível identificar os componentes dos óleos de pinhão manso e de fritura. Na Figura 31 é ilustrada uma molécula modelo de triglicerídeo utilizada para identificar os átomos de hidrogênio existentes na molécula, sendo R a cadeia carbônica do triglicerídeo.

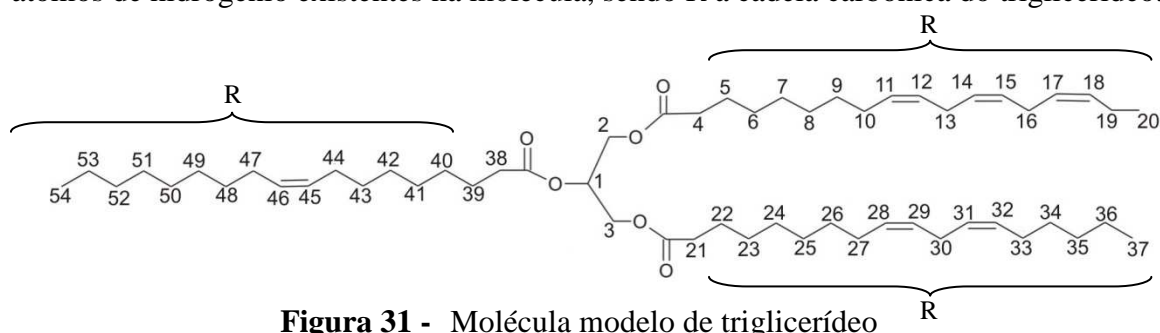


Figura 31 - Molécula modelo de triglicerídeo

Nas Figuras 32 e 33 são apresentados os espectros de RMN - ¹H para o óleo de pinhão manso e de fritura, respectivamente. Nessas Figuras também pode-se observar uma expansão dos picos de ressonância na forma de duplos dupletos referente aos hidrogênios glicéricos, característicos dos triglicerídeos, na faixa de 4,28 a 4,05ppm.

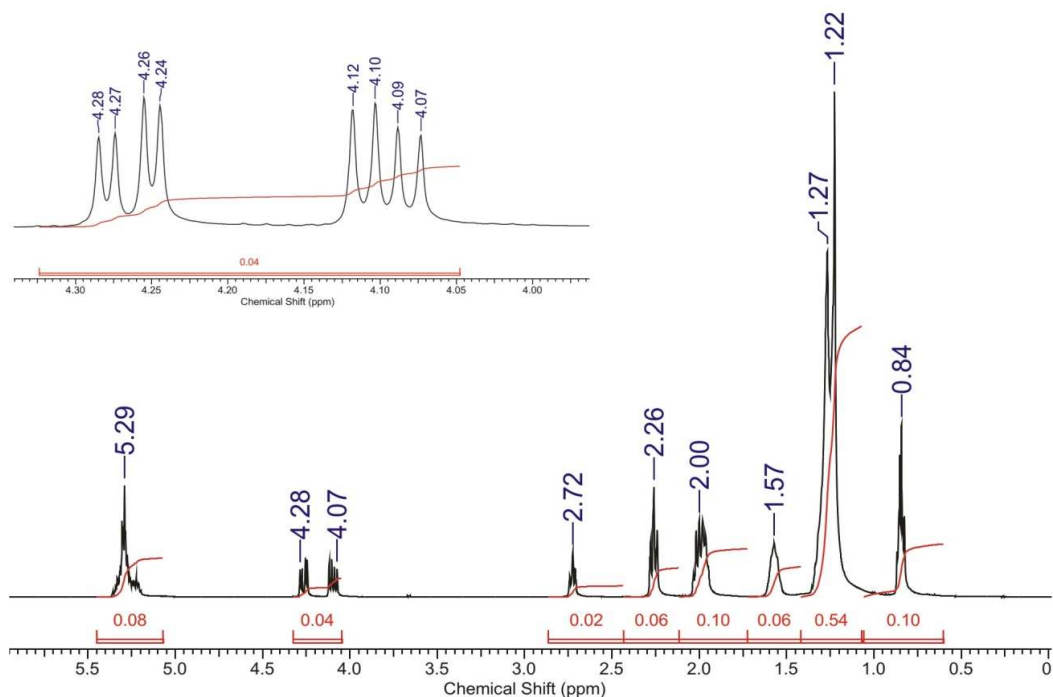


Figura 32 - Espectro de RMN - ^1H do óleo de pinhão manso

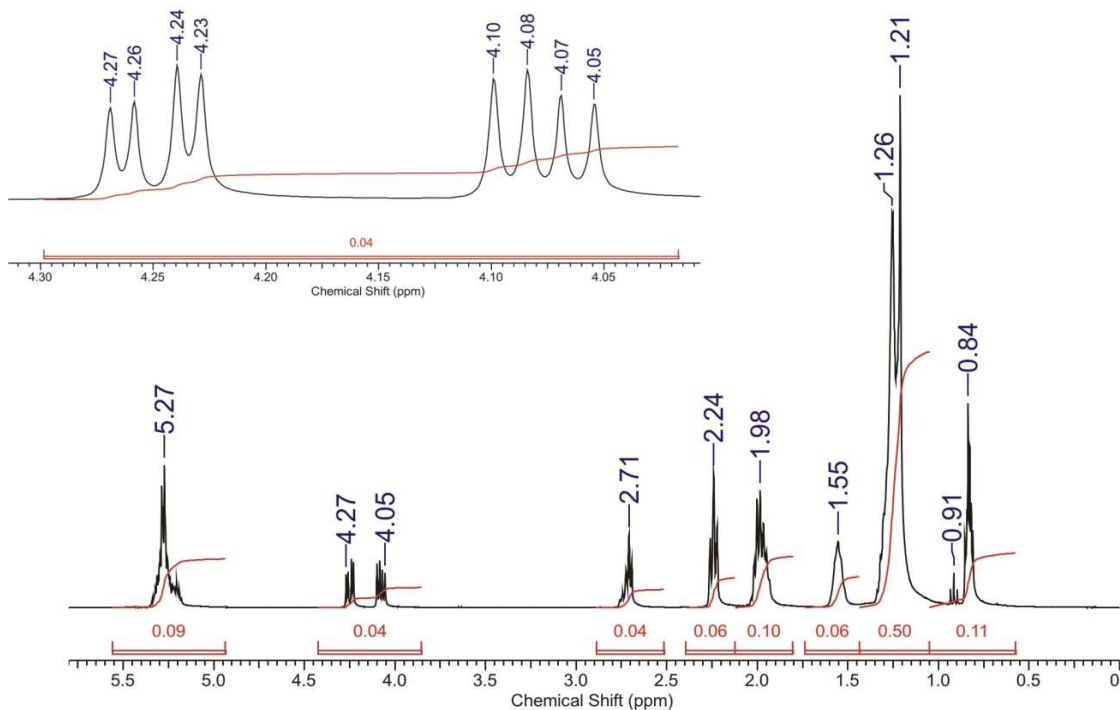


Figura 33 - Espectro de RMN - ^1H do óleo de fritura

De acordo com as Figuras 32 e 33, é possível observar a presença do pico de ressonância na forma de um multipletto entre 5,34 e 5,20ppm referente aos hidrogênios vinílicos (H_{11} , H_{12} , H_{14} , H_{15} , H_{17} , H_{18} , H_{28} , H_{29} , H_{31} , H_{32} , H_{45} e H_{46}) e ao hidrogênio glicérico (H_1). Entre 4,28 e 4,05 é observada a presença dos duplos dupletos referente aos hidrogênios glicéricos (H_{2a} , H_{2b} , H_{3a} e H_{3b}), característicos dos triglicerídeos. A presença dos hidrogênios *bis*-alílicos (H_{13} , H_{16} e H_{30}) é comprovada pelo pico de ressonância na forma de triplete entre 2,74 e 2,69ppm. Os hidrogênios α -carbonílicos (H_4 , H_{21} e H_{38}) são representados pelo triplete entre 2,28 e 2,22ppm. Um pico de ressonância em forma de

multiplete é observado entre 2,02 e 1,95ppm e representa os hidrogênios alílicos (H₁₀, H₁₉, H₂₇, H₃₃, H₄₄ e H₄₇). Os hidrogênios β-carbonílicos (H₅, H₂₂ e H₃₉) são representados pelo multiplete entre 1,58 e 1,52 ppm. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pelo pico em forma de multiplete entre 1,27 e 1,21 ppm que representa todos os hidrogênios metilênicos existentes na cadeia. O multiplete que ocorre entre 0,87 e 0,81 ppm representa os hidrogênios metílicos (H₂₀, H₃₇ e H₅₄).

4.2.4 Características Físico-Químicas

O valor do índice de iodo encontrado para o óleo de pinhão manso foi de 188,85gI₂/100g amostra e para o óleo de fritura de 182,74gI₂/100g amostra. De acordo com PEREIRA (2007), quando maior o índice de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, tenderá a instabilidade à oxidação do óleo vegetal e de seu biodiesel. Foram relatados na literatura um valor de índice de iodo para o óleo de pinhão manso entre 92 e 121,60 gI₂/100g (AJIWE *et al.*, 1996; KPOVIESSI *et al.*, 2004; SINGH & PADHI, 2009; PEREIRA, 2009; ILHAM & SAKA, 2010; DIVAKARA *et al.*, 2010) e para o óleo de fritura (soja) entre 69 e 143 gI₂/100g (DEMIRBAS, 2003; KNOTHE *et al.*, 1997; DEMIRBAS, 2009a,b; SILVA *et al.*, 2010).

O índice de refração de um óleo é uma característica do mesmo, está relacionado com o grau de insaturação das moléculas e pode ser influenciado pela oxidação do óleo. O índice de refração obtido para o óleo de pinhão manso foi de 1,469±0,001 e esta de acordo com os valores obtidos por PEREIRA (2009), que relatou um valor de 1,469 a 25°C. Para o óleo de fritura (soja) foi obtido um valor de 1,471±0,001 que está de acordo com o valor de 1,47 relatado por SILVA FILHO (2009) para o óleo de soja.

A densidade dos triglicerídeos possui uma pequena relação com o peso molecular e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes, existindo assim, uma relação estreita entre a densidade e os índices de saponificação e de iodo dos óleos. A densidade do óleo de pinhão manso obtida neste trabalho foi de 884,81±8,14kg/m³ e do óleo de fritura foi de 858,99±4,05kg/m³, obtidas a 25°C. De acordo com AJIWE *et al.* (1996), LU *et al.* (2009), SAHOO & DAS (2009) e DIVAKARA *et al.* (2010), a densidade do óleo de pinhão manso está entre 0,916 e 0,939g/cm³. A diferença nos resultados pode estar relacionada à variabilidade genética dos grãos e a temperatura a qual a análise foi realizada.

O índice de saponificação é uma característica dos óleos vegetais, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Isso quer dizer que, quanto maior o tamanho da cadeia do ácido graxo, menor será o índice de saponificação do óleo. O óleo de pinhão manso apresentou um índice de saponificação de 192,18±5,38 mgKOH/g óleo, já o óleo de fritura o índice de saponificação foi de 188,50±3,62 mgKOH/g óleo. Esses resultados estão de acordo com os valores obtidos por SILVA FILHO (2009) e DIVAKARA *et al.* (2010).

O índice de acidez de um óleo vegetal é um importante indicador de sua qualidade e está diretamente ligado às formas de armazenamento, condições de extração e manuseio. Segundo SCHUCHARDT *et al.* (1998), quando a matéria-prima apresenta elevada acidez, o processo de produção de biodiesel, utilizando catalisadores alcalinos, passa a competir com reações secundárias como a reação de saponificação e a reação de neutralização dos ácidos graxos livres reduzindo, assim, o rendimento da reação. De acordo com MA *et al.* (1998) e ZHANG *et al.* (2003a, b), o índice de acidez na matéria-prima não deve ultrapassar 0,5% p/p e para FREEDMAN *et al.* (1984) e BERCHMANS & HIRATA (2008) o índice de acidez máximo deve ser de 1% p/p.

O óleo de pinhão manso bruto utilizado neste estudo apresentou um índice de acidez de 0,72±0,08 mgKOH/g óleo, correspondente a 0,36±0,04% p/p de acidez, o óleo de pinhão

manso no qual as sementes passaram pelo processo de secagem apresentou um índice de acidez de 8,25 mgKOH/g óleo, correspondente a $4,13 \pm 0,06\%$ p/p de acidez e o óleo de fritura apresentou um índice de acidez de $0,30 \pm 0,03$ mgKOH/g óleo que corresponde a $0,15 \pm 0,01\%$ p/p de acidez. Ao contrário do que foi observado por GARCIA (2006), BERCHMANS & HIRATA (2008), LERTSATHAPORNSUK *et al.* (2008) e LU *et al.* (2009), tanto o óleo de pinhão manso bruto quanto o óleo de fritura apresentaram uma acidez baixa e está de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para o uso como matéria-prima na produção de biodiesel pela reação de transesterificação alcalina. A diferença nos resultados pode estar relacionada a diversos fatores como, por exemplo, a variabilidade genética dos grãos, estado de conservação do óleo e método de análise. A elevada acidez apresentada pelo óleo de pinhão manso no qual as sementes passaram pelo processo de secagem pode estar relacionado a uma possível oxidação deste óleo durante o processo de secagem.

O índice de peróxidos é característico da qualidade do óleo e indica o grau de oxidação do óleo. Os valores obtidos para o óleo do pinhão-manso e óleo de fritura foram $1,21 \pm 0,15$ meq/kg e $6,12 \pm 0,81$ meq/kg, respectivamente. O óleo do pinhão-manso extraído por prensagem apresentou um valor de índice de peróxidos menor que o óleo de fritura, este fato pode ser explicado devido ao não aquecimento do óleo e a baixa umidade das sementes. O processo de fritura do óleo pode ter provocado uma oxidação do óleo levando a valores mais altos.

O teor de umidade da matéria-prima utilizada para produção de biodiesel deve ser o menor possível, pois assim como a presença de ácidos graxos livres provoca a formação de reações secundárias, a presença de água no meio reacional provoca a hidrólise dos ésteres formados, aumentando o teor de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, aumenta a produção de sabão. De acordo com MA *et al.* (1998), MA & HANNA (1999), BERCHMANS & HIRATA (2008) e SILVA FILHO (2009), o teor de água deve estar abaixo de 0,06%. O teor de umidade para o óleo de pinhão manso foi de $0,05 \pm 0,01\%$ p/p e para o óleo de fritura foi $0,06 \pm 0,01\%$ p/p e estão de acordo com os valores recomendados.

Outra análise importante que será utilizada como ferramenta para a análise dos resultados das reações de transesterificação é a viscosidade cinemática. Os resultados de viscosidade a 40°C do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura utilizados neste trabalho foram $35,72 \pm 0,44$ cSt e $33,23 \pm 0,01$ cSt, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os valores obtidos por SILVA FILHO (2009) e PEREIRA (2009). O alto valor de viscosidade do óleo vegetal, em relação ao óleo diesel comercial, é um dos principais motivos que não permitem a utilização dos óleos vegetais *in natura* como combustível. Sendo assim, um dos principais objetivos do processo de transesterificação é a redução da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras a valores próximos a viscosidade do diesel. De acordo com LOTERO *et al.* (2006), a viscosidade cinemática do óleo diesel, a 40°C, deve estar entre 1,9 e 4,1 cSt.

As características físico-químicas dos óleos de pinhão manso e de fritura utilizados neste trabalho são resumidas e apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Características físico-químicas do óleo de pinhão manso e do óleo de fritura.

Características	Óleo de Pinhão Manso	Óleo de Fritura
Peso molecular (g/mol)	878,11	889,90
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,72±0,08	0,30±0,03
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	188,85	182,74
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	192,18±5,38	188,50±3,62
Teor de Umidade (%)	0,05±0,01	0,06±0,01
Índice de Peróxidos (meq/1000g)	1,21±0,15	6,12±0,81
Densidade (kg/m ³)	884,71±8,14	858,99±4,05
Viscosidade Cinemática à 40°C (mm ² /s)	35,72±0,44	33,23±0,01
Índice de Refração à 25°C	1,469±0,001	1,471±0,001

4.3 Reação de Transesterificação Alcalina

Os resultados obtidos dos diferentes processos de produção de biodiesel foram analisados através da conversão mássica de triglicerídeos em biodiesel. Apesar de um excesso de álcool ser utilizado na reação, apenas 3 mols são efetivamente utilizados na reação produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres. De acordo com a estequiometria da reação é possível determinar a massa de biodiesel teórica ($mbio_T$) produzida (equação 13).

$$mbio_T = \frac{m_{\text{óleo}} \cdot (PM_{\text{óleo}} + 3 \cdot PM_M - PM_G)}{PM_{\text{óleo}}} \quad (13)$$

onde $m_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo utilizada na reação, $PM_{\text{óleo}}$ é o peso molecular do óleo, PM_M é o peso molecular do metanol e PM_G é o peso molecular do glicerol.

A conversão mássica é calculada pela equação 14, onde $mbio_{\text{exp}}$ é a massa de biodiesel experimental obtido após o processo de purificação.

$$\text{Conversão (\% p/p)} = \frac{mbio_{\text{exp}}}{mbio_T} \cdot 100 \quad (14)$$

4.3.1 Reação de Transesterificação Alcalina Convencional

A Tabela 4.5 e a Figura 34 mostram a influência do tempo reacional e da concentração inicial de catalisador na conversão mássica dos triglicerídeos do óleo de pinhão manso em ésteres para a reação de transesterificação alcalina com utilização de aquecimento convencional.

Tabela 4.5 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na reação de transesterificação alcalina convencional de óleo de pinhão manso.*

Tempo (min)	Conversão (%p/p)	
	0,5%p/p KOH	1,0%p/p KOH
15	84,12 ± 1,11	93,09 ± 1,42
30	91,48 ± 0,95	92,55 ± 1,78
45	95,36 ± 1,15	95,17 ± 2,17

* Condições reacionais: relação molar metanol/óleo de 6:1, agitação de 510rpm, temperatura reacional de 70°C

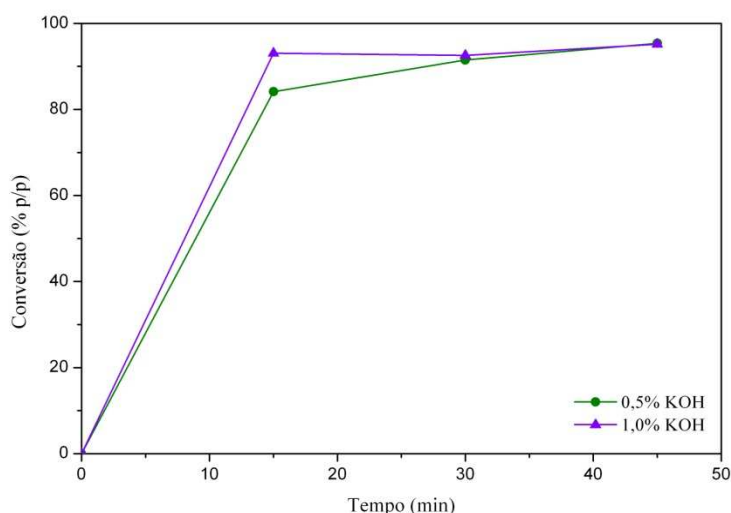


Figura 34 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na conversão da reação de transesterificação alcalina convencional.

Nas curvas representadas na Figura 34 observa-se que, com o aumento da concentração inicial de catalisador, ocorre um aumento na conversão da reação. Após 30 minutos de reação, não há diferença significativa da concentração de catalisador na conversão. Pode-se observar também que a reação atinge o equilíbrio em 30 minutos e a conversão máxima obtida foi de 95%p/p.

De acordo com os resultados obtidos por ENCINAR *et al.* (2005), o aumento na concentração inicial de KOH de 0,5% para 1,0% ocasiona um aumento na conversão reacional, porém concentrações maiores que 1,0% de KOH favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres diminuindo o rendimento reacional. O mesmo comportamento foi relatado por RAMADHAS *et al.* (2005), MEHER *et al.* (2006), LEUNG & GUO (2006), PHAN & PHAN (2008) e BERCHMANS & HIRATA (2008) com a utilização de diferentes matérias-primas.

Ao avaliar o efeito da concentração inicial de catalisador e do tempo reacional na viscosidade cinemática do biodiesel produzido, algumas conclusões podem ser obtidas. A influência do tempo reacional e da concentração inicial de catalisador na viscosidade cinemática do biodiesel é apresentada na Tabela 4.6 e na Figura 35.

Tabela 4.6 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na viscosidade do biodiesel.*

Tempo (min)	Viscosidade Cinemática (cSt)	
	0,5%p/p KOH	1,0%p/p KOH
0	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44
15	7,81 ± 0,11	4,75 ± 0,01
30	5,26 ± 0,01	4,64 ± 0,01
45	5,61 ± 0,13	4,66 ± 0,01

* Condições reacionais: relação molar metanol/óleo de 6:1, agitação de 510rpm, temperatura reacional de 70°C

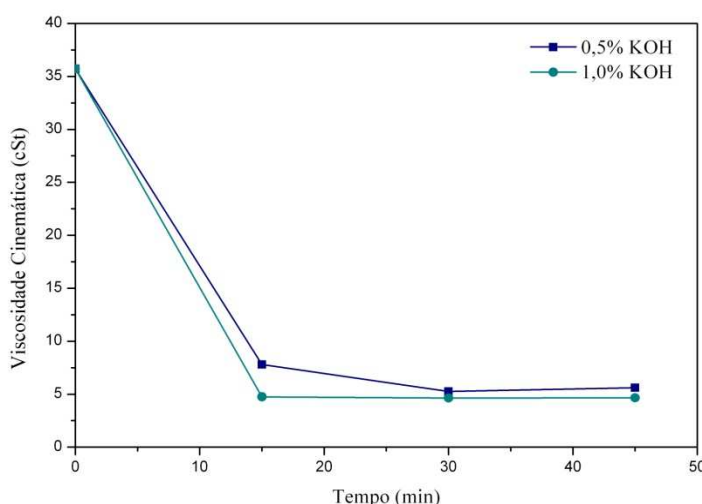


Figura 35 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de catalisador na viscosidade cinemática do biodiesel.

Observa-se que, quando a concentração de catalisador aumenta, mantendo o tempo reacional constante, ocorre uma redução da viscosidade. E, com o aumento do tempo reacional, mantendo-se a concentração inicial de catalisador constante, há uma pequena diminuição na viscosidade do biodiesel.

O aumento da concentração inicial de catalisador implica em um aumento na disponibilidade do metóxido e, por consequência, há um aumento da quantidade de produtos formados no mesmo intervalo de tempo diminuindo, assim, a viscosidade do biodiesel. Porém, de acordo com PHAN & PHAN (2008), concentrações acima de 1,0% de KOH favorecem a reação de saponificação levando à formação de emulsões durante o processo de lavagem resultando em um aumento na viscosidade do biodiesel.

Com o aumento do tempo reacional o equilíbrio da reação é alcançado fazendo com que ocorra uma pequena conversão dos triglicerídeos em ésteres e, conseqüentemente, uma pequena variação na viscosidade do biodiesel produzido. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para conversão mássica da reação e mostram que a concentração inicial de catalisador tem influência maior que o tempo reacional tanto na viscosidade do biodiesel quanto na conversão da reação.

A Tabela 4.7 e as Figuras 36 e 37 mostram a influência da temperatura na conversão mássica da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel.

Tabela 4.7 -
biodiesel.*

Influência da temperatura na conversão da reação e na viscosidade do

Temperatura (°C)	Conversão (%p/p)	Viscosidade Cinemática (cSt)
70	95,36 ± 1,15	5,61 ± 0,13
80	96,27 ± 1,60	4,89 ± 0,03
90	96,38 ± 2,30	6,96 ± 0,31

* Condições reacionais: relação molar metanol/óleo de 6:1, agitação de 510rpm, tempo reacional de 30 minutos e concentração inicial de catalisador de 1,0%KOH.

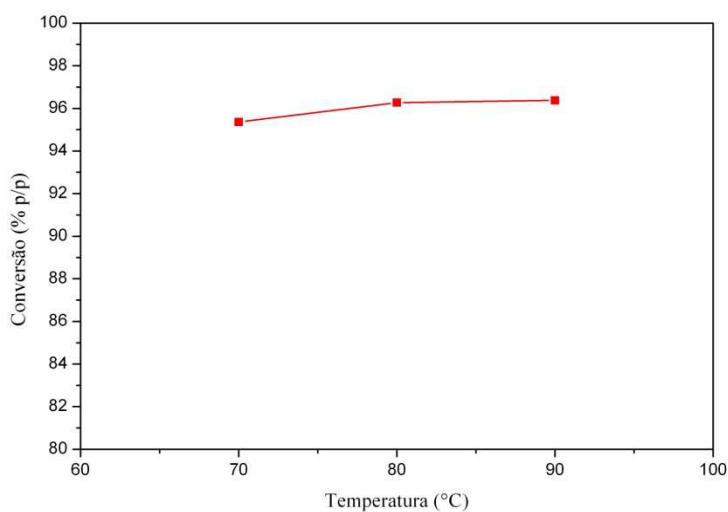


Figura 36 - Influência da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina convencional.

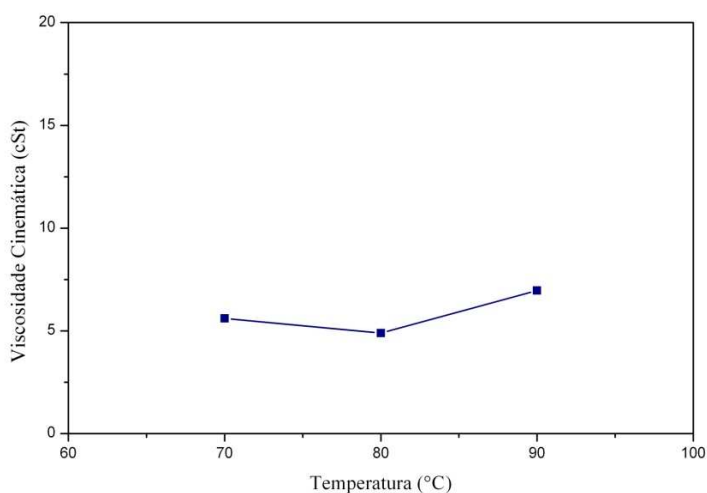


Figura 37 - Influência da temperatura na viscosidade do biodiesel de transesterificação alcalina convencional.

Como pode ser observado na Tabela 4.7, com o aumento da temperatura há um aumento na conversão da reação, porém, como esta variação não foi estatisticamente significativa, pode-se afirmar que, nas condições estudadas, não houve influência significativa da temperatura reacional na conversão dos triglicerídeos em ésteres.

Na Figura 37 pode ser observado que o aumento da temperatura de 70°C para 80°C provocou uma redução na viscosidade do biodiesel. Porém, ao se elevar a temperatura para 90°C, ocorre um aumento na viscosidade. De acordo com PHAN & PHAN (2008), temperaturas elevadas favorecem tanto a reação de transesterificação quanto a reação de saponificação, podendo ocasionar redução na conversão reacional e aumento da viscosidade do biodiesel.

Não foi avaliado neste trabalho o efeito da intensidade de agitação do meio reacional. Porém, a taxa de agitação adotada está de acordo com MEHER *et al.* (2006) que relataram que uma taxa de agitação entre 360 e 600rpm são suficientes para que a reação seja completa.

De acordo com os resultados obtidos, as condições ótimas de operação para o processo estudado foram de temperatura de reação de 80°C, tempo reacional de 30 minutos, concentração inicial de KOH de 1,0%, relação molar metanol/óleo de 6:1 sob agitação de 510rpm, fornecendo uma conversão de 96,27% p/p.

A espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes do biodiesel produzido nas condições ótimas de operação e o espectro obtido é ilustrado no ANEXO II na Figura A3.

Os grupamentos característicos que foram identificados para o biodiesel assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Caracterização dos constituintes do biodiesel por FT-IR.

Grupo Característico	Atribuição	n° de ondas (cm ⁻¹)	
		Biodiesel	Literatura ^a
-HC=CH-	ν CH	3007,6	3020
-CH3	ν_{as} CH ₃ ; ν_s CH ₃	2925,3	2975-2865
	δ_{as} CH ₃	1465,3/1436,6	1465-1440
	δ_s CH ₃	1363,1	1390-1370
-CH2-	ν_{as} CH ₂	2925,3	2930-2920
	ν_s CH ₂	2854,7	2870-2840
	δ_s CH ₂	1465,3/1436,6	1480-1440
	ρ [CH ₂] _n	723,4	725-720
C=O	ν C=O	1744,4	1750-1725
	ν C-CO-O	1246,1/1197,0/1171,2	1275-1185

^a BARBOSA (2007)

Observa-se que na região de 2925 a 2854cm⁻¹ a existência das bandas de absorção correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupamentos CH₃ e CH₂. A existência de tais grupamentos também é confirmada pela presença das bandas de absorção em 1465-1436 e em 1363 cm⁻¹ correspondentes às deformações angulares da ligação C-H. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração do fragmento [CH₂]_n, sendo n≥4, que ocorre em 723cm⁻¹. A existência das duplas ligações (C=C) é confirmada pela banda de absorção em 3007,6cm⁻¹. A banda em 1750 cm⁻¹ e em 1246-1171 cm⁻¹ representa o estiramento C=O presente nos ésteres.

De acordo com SILVA (2005), as bandas de absorção que aparecem com baixa intensidade em torno de 960cm⁻¹ e 1020cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-O característica de ésteres. Porém, esta região de absorção é muito complexa sendo necessária a utilização de outra metodologia para a identificação correta dos ésteres metílicos. Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

(RMN - ^1H) foi possível identificar os componentes do biodiesel de pinhão manso produzido nas condições ótimas de operação para o processo convencional.

Na Figura 38 é ilustrada uma molécula modelo do éster metílico utilizada para identificar os átomos de hidrogênio existentes na molécula, sendo R a cadeia carbônica identificada nos triglicerídeos. Na Figura 39 é apresentado o espectro de RMN - ^1H para o biodiesel de pinhão manso obtido pelo processo convencional.

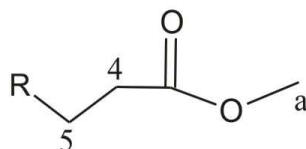


Figura 38 - Molécula modelo de um éster metílico

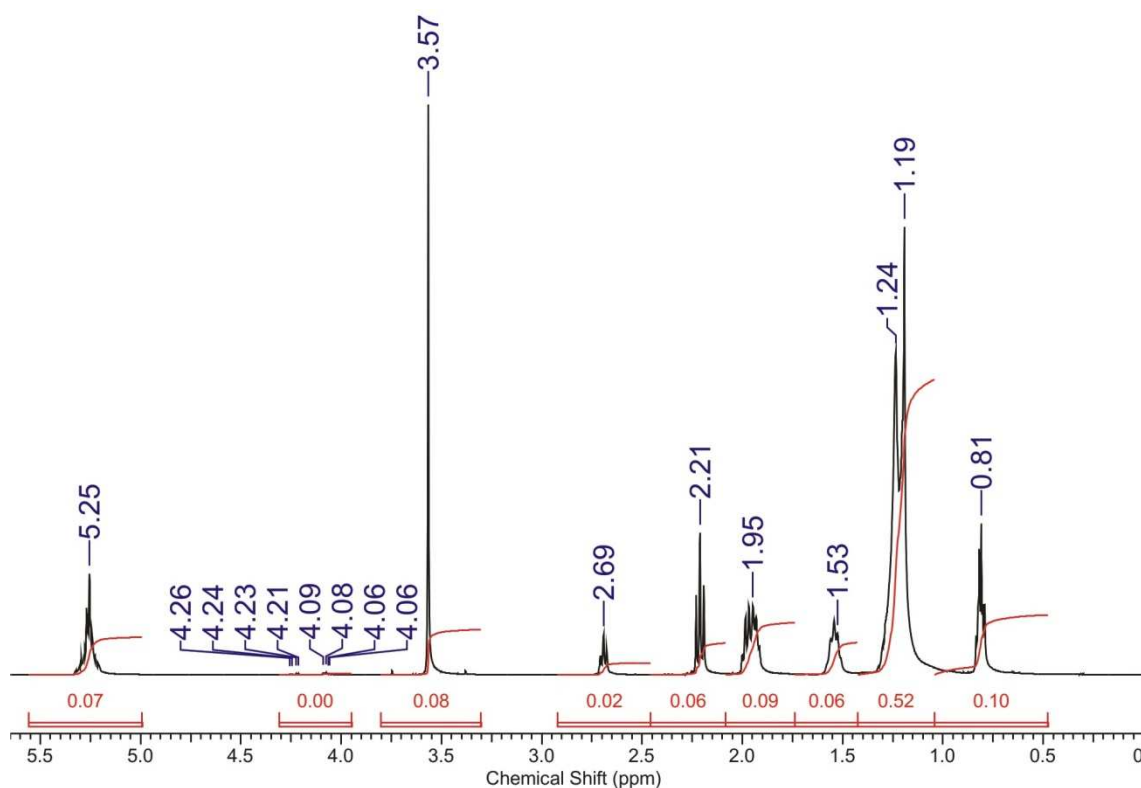


Figura 39 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de pinhão manso obtido pela transesterificação alcalina convencional.

De acordo com a Figura 39, pode ser comprovada a formação de ésteres metílicos pela presença do pico de ressonância na forma de um singlete em 3,57ppm que representa os hidrogênios metoxílicos (H_a). Também pode ser observado que o pico em torno de 5,22ppm, referente ao hidrogênio glicerínico (H_1) e os duplos dupletos entre 4,26 e 4,06 referente aos hidrogênios glicerínicos (H_{2a} , H_{2b} , H_{3a} e H_{3b}), praticamente não existem comprovando o baixo teor de triglicerídeos no produto final. Os demais hidrogênios geram sinais com mesmo deslocamento químico e possuem, conseqüentemente, as mesmas atribuições que os hidrogênios do óleo de pinhão manso.

4.3.2 Reação de Transesterificação Alcalina Utilizando Radiação de Microondas

Foi avaliada a utilização de metanol e etanol no processo de transesterificação alcalina com aquecimento por radiação de microondas. Porém, a utilização de etanol foi descartada, pois nos estudos preliminares realizados não houve a formação de duas fases após a etapa da reação de transesterificação propriamente dita indicando a ausência de glicerol e ésteres etílicos.

O efeito da concentração inicial de dois catalisadores, o hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio, e do tempo reacional foram avaliados neste estudo. Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de conversão mássica da reação e viscosidade cinemática do biodiesel quando KOH foi utilizado como catalisador.

Tabela 4.9 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de KOH na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.*

Tempo (s)	Conversão (%p/p)			Viscosidade Cinemática (cSt)		
	0,5%KOH	1,0%KOH	1,5%KOH	0,5%KOH	1,0%KOH	1,5%KOH
0	0,00	0,00	0,00	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44
10	86,50 ± 1,30	88,60 ± 5,76	84,10 ± 1,03	8,24 ± 0,06	7,57 ± 0,47	8,05 ± 0,01
15	87,86 ± 1,36	90,90 ± 0,08	84,37 ± 0,98	9,14 ± 0,01	7,48 ± 0,01	5,56 ± 0,01
20	87,62 ± 2,56	91,13 ± 2,98	84,26 ± 2,54	9,74 ± 0,03	7,32 ± 0,12	5,67 ± 0,09
25	84,62 ± 1,56	92,06 ± 1,99	82,59 ± 5,32	10,69 ± 0,01	7,05 ± 0,01	5,73 ± 0,03
30	85,81 ± 0,95	92,92 ± 1,73	83,01 ± 1,28	10,43 ± 0,10	8,14 ± 0,28	7,19 ± 0,24
35	84,15 ± 5,81	90,70 ± 4,34	83,08 ± 3,80	10,27 ± 0,01	6,03 ± 0,01	7,20 ± 0,01

* Condições reacionais: relação molar metanol/óleo de 6:1, potência de 100%.

Na Figura 40 é apresentada graficamente a relação entre a conversão mássica e o tempo reacional, para as concentrações iniciais de KOH de 0,5%, 1,0% e 1,5%. Observa-se que o tempo reacional teve pouca influência na conversão da reação para as três concentrações de catalisador estudadas indicando que o equilíbrio da reação é rapidamente alcançado.

Ao avaliar o efeito da concentração inicial de KOH na conversão da reação, observa-se que há um aumento na conversão com o aumento da concentração inicial de catalisador. Porém, o aumento da concentração inicial de KOH favorece a reação de saponificação e, conseqüentemente, contribui para a redução da conversão da reação, como ocorre quando 1,5%p/p de KOH é utilizado. Resultados semelhantes foram obtidos por AZCAN & DANISMAN (2008) que utilizaram óleo de semente de colza como matéria-prima para a reação de transesterificação alcalina utilizando aquecimento em microondas sendo 1,0% KOH a concentração de catalisador ótima.

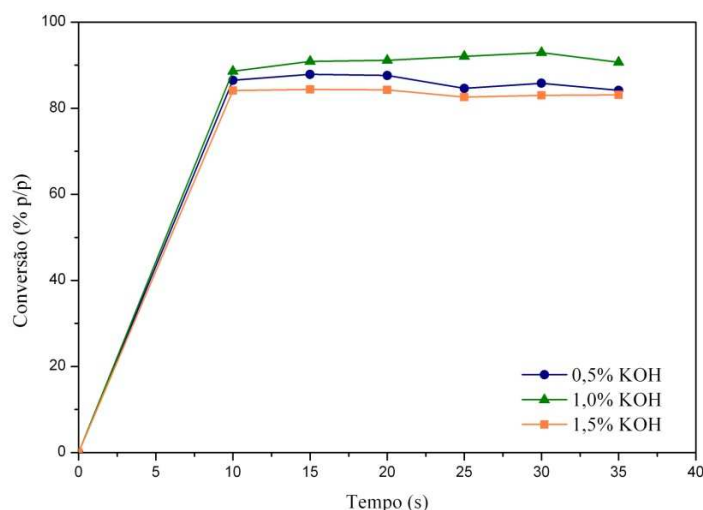


Figura 40 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de KOH na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

A influência da concentração inicial de KOH e do tempo reacional na viscosidade cinemática do biodiesel produzido é apresentada graficamente na Figura 41. O aumento da concentração inicial de KOH favorece a formação de ésteres metílicos e, conseqüentemente, ocorre uma redução na viscosidade cinemática do biodiesel. Embora os resultados de viscosidade obtidos para concentração de 1,5%p/p de KOH tenham sido os menores, a maioria das amostras apresentavam aspecto turvo e gelatinoso e, ao sofrerem cisalhamento, espumavam, o que indica a formação de sabão em concentrações de catalisador mais elevadas.

O aumento do tempo reacional, mantendo a concentração inicial de catalisador constante, não apresentou variações significativas na viscosidade cinemática do biodiesel. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para a conversão da reação evidenciando que o equilíbrio da reação é rapidamente alcançado.

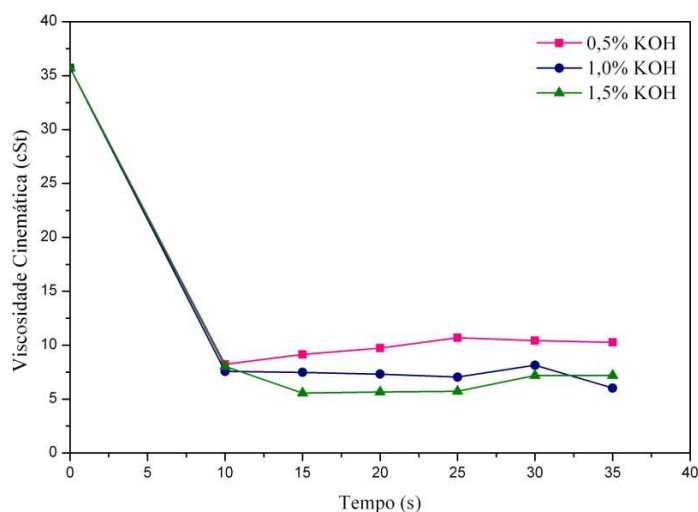


Figura 41 - Influência de tempo reacional e concentração inicial de KOH na viscosidade do biodiesel

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de conversão mássica da reação e viscosidade cinemática do biodiesel quando NaOH foi utilizado como catalisador.

Tabela 4.10 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de NaOH na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.*

Tempo (s)	Conversão (%p/p)			Viscosidade Cinemática (cSt)		
	0,5%NaOH	1,0%NaOH	1,5%NaOH	0,5%NaOH	1,0%NaOH	1,5%NaOH
0	0,00	0,00	0,00	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44
10	86,59 ± 4,42	84,13 ± 4,07	71,31 ± 4,90	6,68 ± 0,02	6,00 ± 0,01	4,75 ± 0,14
20	84,64 ± 3,12	83,30 ± 3,34	73,81 ± 3,91	7,69 ± 0,02	6,06 ± 0,01	4,53 ± 0,01
30	80,90 ± 4,64	82,15 ± 4,17	73,62 ± 1,51	8,00 ± 0,02	6,26 ± 0,05	5,13 ± 0,01

* Condições reacionais: relação molar metanol/óleo de 6:1, potência de 100%.

Na Figura 42 é apresentada graficamente a relação entre a conversão mássica e o tempo reacional, para as concentrações iniciais de NaOH de 0,5%, 1,0% e 1,5%. Com o aumento da concentração inicial de NaOH, a reação de saponificação foi favorecida e, com isso, houve uma redução da conversão mássica da reação. Como era esperado, o aumento do tempo reacional praticamente não influenciou na conversão final da reação indicando que o equilíbrio da reação é alcançado rapidamente. Porém, quando 0,5%p/p e 1,0%p/p de NaOH foram utilizados, um fenômeno importante foi observado; o aumento do tempo reacional levou a uma pequena diminuição da conversão. A mesma observação foi relatada por SILVA FILHO (2009); de acordo com o autor, o aumento do tempo reacional está diretamente ligado ao aumento da temperatura da reação fazendo com que a reação de saponificação seja favorecida. DORADO *et. al* (2004) e LIMA (2008) relataram que, em temperaturas elevadas, reações laterais, como a saponificação dos triglicerídeos, ocorrem competindo com a reação principal de transesterificação.

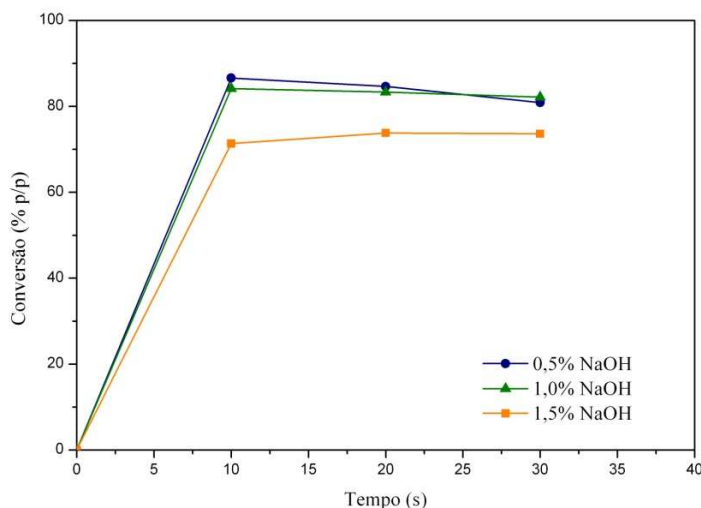


Figura 42 - Efeito do tempo reacional e concentração inicial de NaOH na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

A influência da concentração inicial de NaOH e do tempo reacional na viscosidade cinemática do biodiesel produzido é apresentada graficamente na Figura 43. Assim como observado nos resultados de viscosidade do biodiesel quando KOH foi utilizado como catalisador, o aumento do tempo reacional, mantendo a concentração inicial de catalisador constante, não apresentou variações significativas na viscosidade cinemática do biodiesel.

Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para a conversão da reação, evidenciando que o equilíbrio da reação é rapidamente alcançado.

O aumento da concentração inicial de NaOH favoreceu a formação de ésteres metílicos e, conseqüentemente, ocorreu uma redução na viscosidade cinemática do biodiesel em relação ao óleo vegetal. Embora os resultados obtidos apresentem os melhores valores de viscosidade, a conversão final da reação não atingiu valores satisfatórios, conforme apresentado na Tabela 4.10, onde a conversão foi inferior a conversão de 96% especificada pela ANP (ANEXO I).

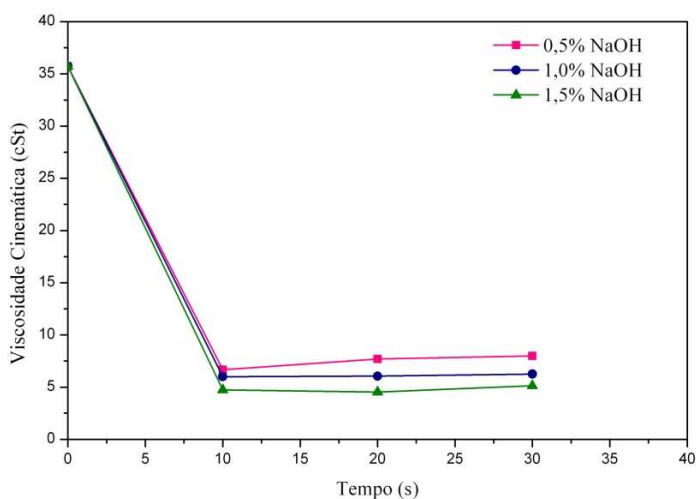


Figura 43 - Influência de tempo reacional e concentração inicial de NaOH na viscosidade do biodiesel

Ao contrário do que foi observado por AZCAN & DANISMAN (2008), os melhores resultados de conversão são obtidos quando KOH é utilizado como catalisador, como pode ser observado na Figura 44.

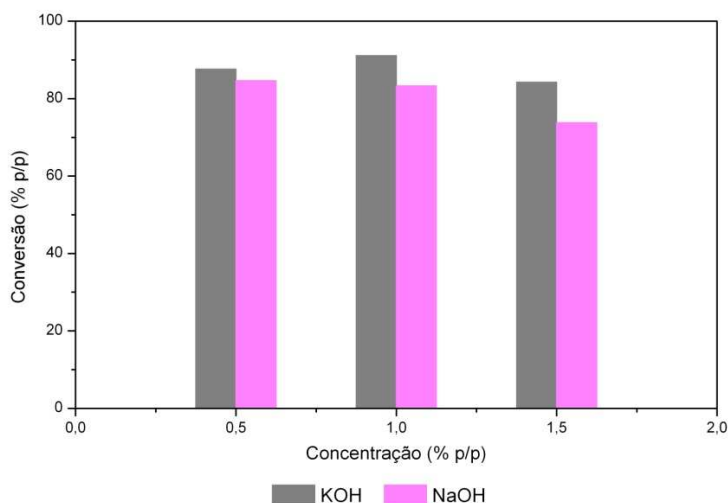


Figura 44 - Influência do tipo de catalisador na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas

Outra variável avaliada neste trabalho foi a quantidade de álcool utilizada no processo, expressa em termos da relação molar entre o metanol e óleo de pinhão manso. Os resultados de conversão mássica e viscosidade cinemática são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Influência da relação molar metanol/óleo na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel de pinhão manso.*

Relação Molar Metanol/Óleo	Conversão (%p/p)	Viscosidade Cinemática (cSt)
4:1	82,15 ± 5,49	9,32 ± 0,01
5:1	73,57 ± 3,36	9,08 ± 0,15
6:1	92,06 ± 0,76	7,05 ± 0,01
9:1	89,35 ± 3,37	9,03 ± 0,01

* Condições reacionais: concentração de catalisador de 1,0%p/p KOH, tempo reacional de 25 segundos, potência de 100%.

A reação de transesterificação de óleos vegetais é uma reação de equilíbrio cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado. De acordo com a Figura 45 é possível observar que a melhor conversão foi obtida quando uma relação molar metanol/óleo de 6:1 foi utilizada. Porém, como relatado por ENCINAR *et al.* (2002) e SILVA (2005), uma relação molar álcool/óleo muito alta pode interferir no processo de separação entre o éster formado e a glicerina, prejudicando a conversão dos triglicerídeos em ésteres, o que foi observado quando uma relação molar metanol/óleo de 9:1 foi utilizada.

Os resultados mostram que relações molares abaixo de 6:1 não são suficientes para completar a reação. Foi testada a relação molar metanol/óleo de 3:1, que é a relação estequiométrica, porém não foram obtidas quantidades significativas de ésteres provando que é necessária a utilização de excesso de álcool para que a reação se complete.

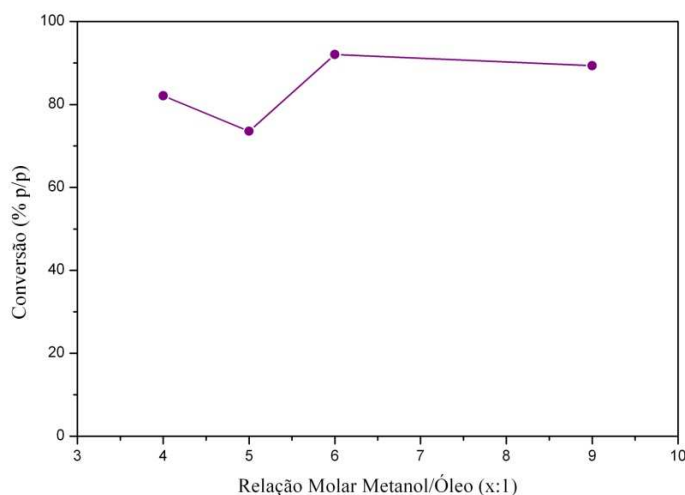


Figura 45 - Influência da relação molar metanol/óleo na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

LEUNG & GUO (2006) utilizaram óleo de canola e óleo de fritura como matérias-primas da reação de transesterificação alcalina com metanol e observaram que os melhores resultados de conversão são obtidos quando uma relação molar metanol/óleo de canola de 6:1 e metanol/óleo de fritura de 7:1 são utilizadas. LU *et al.* (2009) obtiveram uma conversão maior que 98% quando uma relação molar álcool/óleo de 6:1 foi utilizada na reação de transesterificação alcalina de óleo de pinhão manso com metanol.

De acordo com a curva apresentada na Figura 46 é possível observar que o menor valor de viscosidade é obtido quando uma relação molar metanol/óleo de 6:1 é utilizada. Esses resultados mostram que quando são utilizadas as relações molares de 4:1 e 5:1, a reação de transesterificação não é completa gerando um produto final com alto teor de triglicerídeos e intermediários, o que implica em um aumento na viscosidade do biodiesel formado. Quando a relação molar metanol/óleo de 9:1 é utilizada, há um aumento na viscosidade cinemática do biodiesel evidenciando que a utilização de altas relações molares interfere no processo de separação dos ésteres.

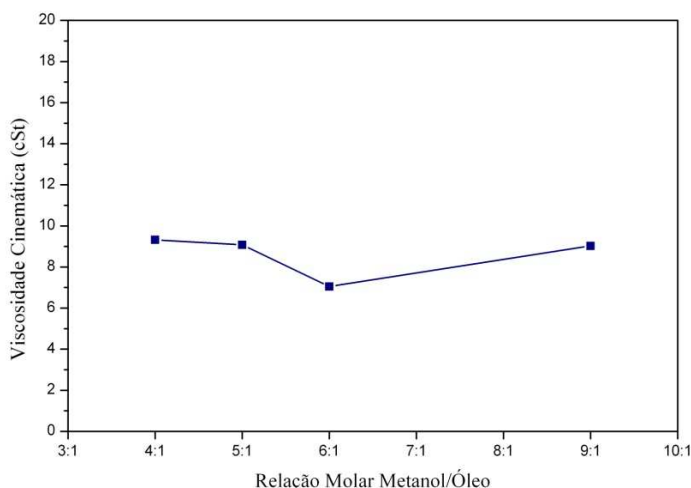


Figura 46 - Influência da relação molar metanol/óleo na viscosidade do biodiesel.

De acordo com os resultados apresentados, a condição ótima de operação para o processo com utilização de KOH como catalisador forneceu uma conversão de 92,92%p/p com a utilização de 1,0%p/p de concentração inicial de KOH, tempo reacional de 30 segundos, relação molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1 e 100% de potência das microondas. Quando NaOH foi utilizado como catalisador, a condição ótima de operação forneceu uma conversão de 86,59%p/p com a utilização de 0,5%p/p de concentração inicial de NaOH, tempo reacional de 10 segundos, relação molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1 e 100% de potência das microondas.

Os espectros de absorção no infravermelho (FT-IR) obtidos para as melhores condições operacionais dos processos com a utilização de KOH e NaOH como catalisadores são apresentados no ANEXO II nas Figuras A4 e A5. Os grupamentos característicos que foram identificados para o biodiesel, assim como suas respectivas faixas de absorção, estão listados na Tabela 4.12.

Assim como no espectro apresentado da tecnologia convencional, foram observadas as bandas de absorção com baixa intensidade em torno de 960cm^{-1} e 1020cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-O característica de ésteres. Porém, esta região de absorção é complexa e de difícil identificação sendo necessária a utilização de outra tecnologia para identificação dos ésteres metílicos.

Tabela 4.12 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel obtido com utilização de radiação de microondas.

Grupo Característico	Atribuição	n° de ondas (cm ⁻¹)		Literatura ^a
		Biodiesel (KOH)	Biodiesel (NaOH)	
-HC=CH-	v CH	3007,9	3008,2	3020
-CH3	v _{as} CH ₃ ; v _s CH ₃	2927,1	2926,7	2975-2865
	δ _{as} CH ₃	1465,5/1436,6	1465,3/1436,9	1465-1440
	δ _s CH ₃	1363,5	1363,7	1390-1370
-CH2-	v _{as} CH ₂	2927,1	2926,7	2930-2920
	v _s CH ₂	2854,7	2854,8	2870-2840
	δ _s CH ₂	1465,5/1436,6	1465,3/1436,9	1480-1440
	ρ [CH ₂] _n	723,7	723,4	725-720
C=O	v C=O	1744,0	1744,0	1750-1725
	v C-CO-O	1245,5/1195,9/1171,1	1195,4/1171,9	1275-1185

^a BARBOSA (2007)

Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ¹H) foi possível identificar os componentes do biodiesel de pinhão manso produzido pelo processo com utilização de radiação de microondas. Nas Figuras 47 e 48 são apresentados os espectros de RMN - ¹H para o biodiesel de pinhão manso obtido pela transesterificação alcalina utilizando KOH e NaOH como catalisadores, respectivamente.

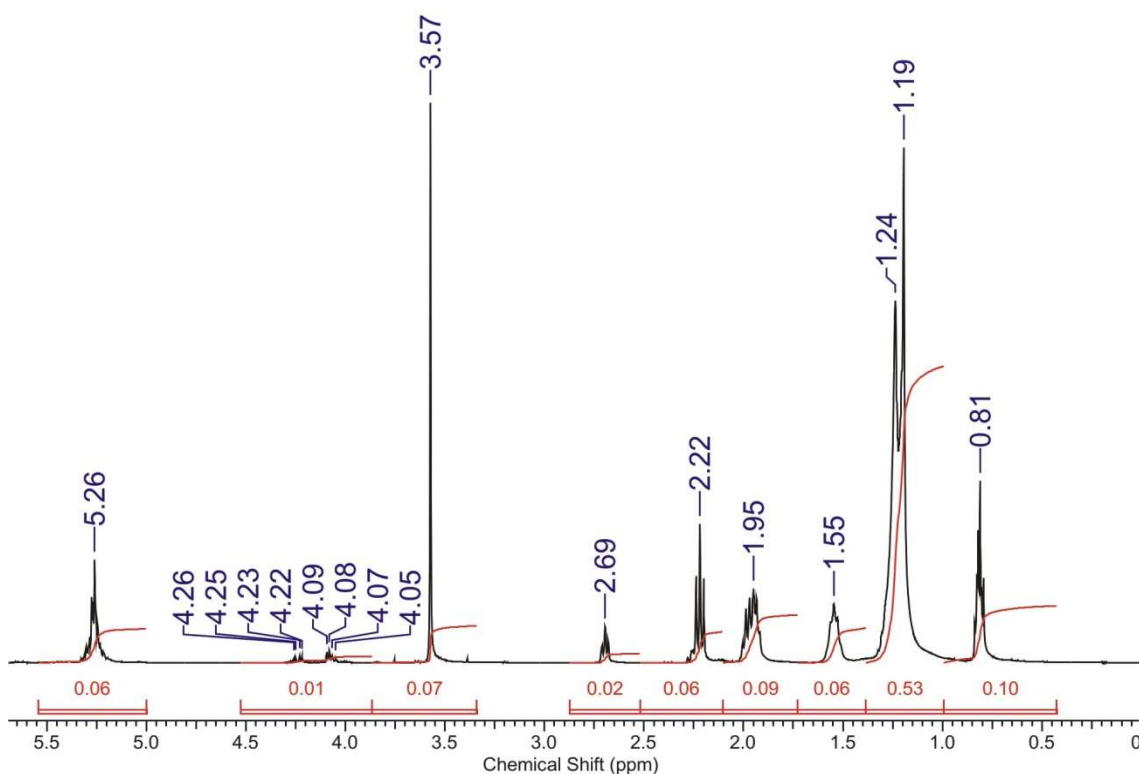


Figura 47 - Espectro de RMN - ¹H do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo KOH o catalisador.

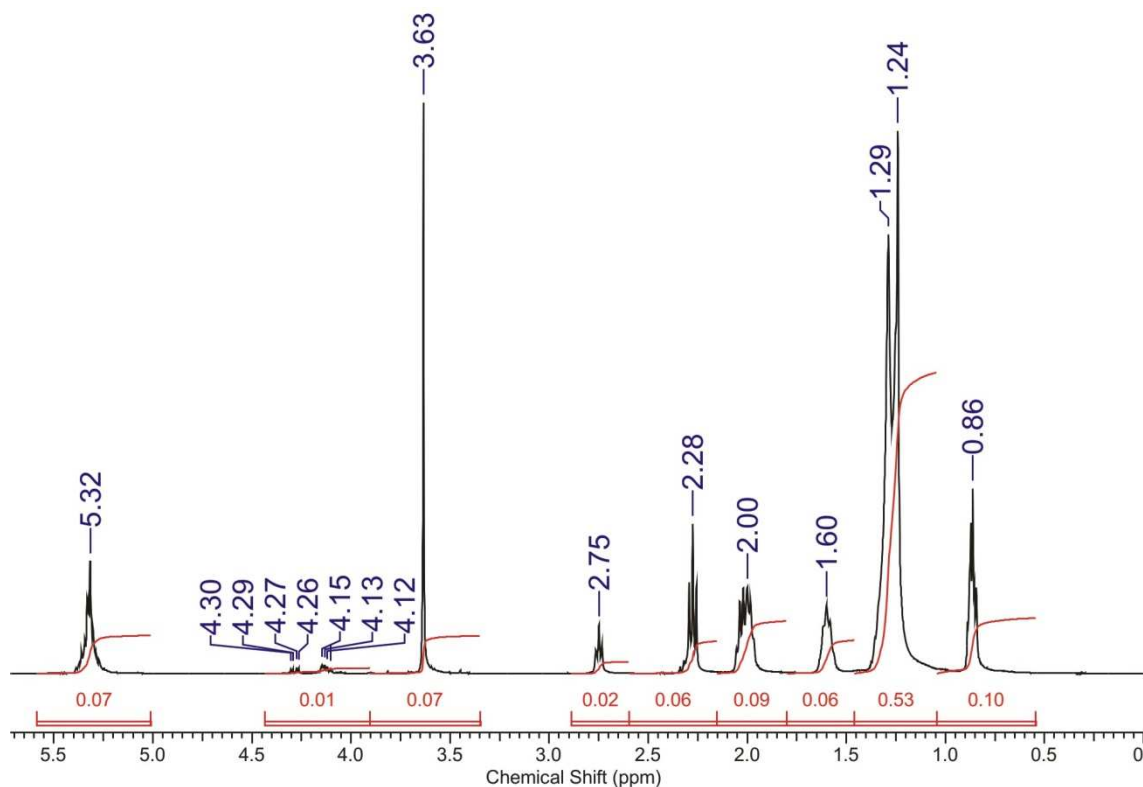


Figura 48 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo NaOH o catalisador.

De acordo com as Figuras 47 e 48, pode ser comprovada a formação de ésteres metílicos pela presença do pico de ressonância na forma de um singlete em 3,57 e 3,63ppm, respectivamente, que representa os hidrogênios metoxílicos (H_a). Também pode ser observado que o pico em torno de 5,22ppm, referente ao hidrogênio glicerínico (H_1) e os duplos dupletos entre 4,30 e 4,05 referente aos hidrogênios glicerínicos (H_{2a} , H_{2b} , H_{3a} e H_{3b}), praticamente não existem, comprovando o baixo teor de triglicerídeos nos produtos finais. Os demais hidrogênios geram sinais com deslocamento químico semelhantes aos atribuídos ao óleo de pinhão manso.

A influência da matéria-prima na conversão da reação e na viscosidade final do biodiesel também foi estudada. Foi utilizado o óleo de fritura (OF), o óleo de pinhão manso bruto (OPM) obtido através do processo de prensagem descrito anteriormente e o óleo de pinhão manso no qual as sementes passaram pelo processo de secagem (OPMS). Os resultados de conversão e viscosidade cinemática são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Influência da matéria-prima na conversão da reação e na viscosidade cinemática do biodiesel.*

Tempo (s)	Conversão (%p/p)			Viscosidade Cinemática (cSt)		
	OF	OPM	OPMS	OF	OPM	OPMS
0	0,00	0,00	0,00	33,23 ± 0,01	35,72 ± 0,44	35,72 ± 0,44
10	72,41 ± 1,32	88,60 ± 5,76	72,55 ± 1,52	6,63 ± 0,01	7,57 ± 0,47	5,91 ± 0,01
20	99,00 ± 0,95	91,13 ± 2,98	65,90 ± 2,77	7,88 ± 0,01	7,32 ± 0,12	6,07 ± 0,02
30	97,35 ± 1,50	92,92 ± 1,73	72,58 ± 4,12	9,09 ± 0,01	8,14 ± 0,28	8,38 ± 0,02

* Condições reacionais: concentração de KOH de 1,0%p/p de óleo, relação molar metanol/óleo de 6:1, potência de 100%.

A influência da matéria-prima na conversão da reação está associada à quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo vegetal. Segundo SILVA (2005) e GARCIA (2006), os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima podem neutralizar o catalisador básico na reação de transesterificação, sendo necessária uma quantidade maior de catalisador para que elevados valores de conversão de reação sejam obtidos.

As curvas apresentadas na Figura 49 mostram que o óleo de fritura apresentou os melhores resultados de conversão, quando comparado com o óleo de pinhão manso. Como foi apresentado no item 4.2.3, o índice de acidez do óleo de pinhão bruto é cerca de 2,5 vezes maior que do óleo de fritura. Embora os valores de índice de acidez estejam de acordo com os valores sugeridos por FREEDMAN *et al.* (1984), MA *et al.* (1998), ZHANG *et al.* (2003a, b) e BERCHMANS & HIRATA (2008), os resultados apresentados indicam que, quanto maior o teor de ácido graxo livre na matéria-prima, menor será a conversão dos triglicerídeos em ésteres.

O óleo de pinhão manso no qual as sementes passaram pelo processo de secagem apresentou um elevado índice de acidez (8,25 mgKOH/g óleo) e valores de conversão muito baixos, comprovando a influência negativa dos ácidos graxos livres na conversão dos triglicerídeos em ésteres.

De acordo com GHADGE & RAHEMAN (2005), RAMADHAS *et al.* (2005) e LU *et al.* (2009) uma das alternativas mais utilizadas para reduzir o teor de ácidos graxos livres dos óleos vegetais é a realização da reação de esterificação dos ácidos com um álcool como uma etapa de pré-tratamento.

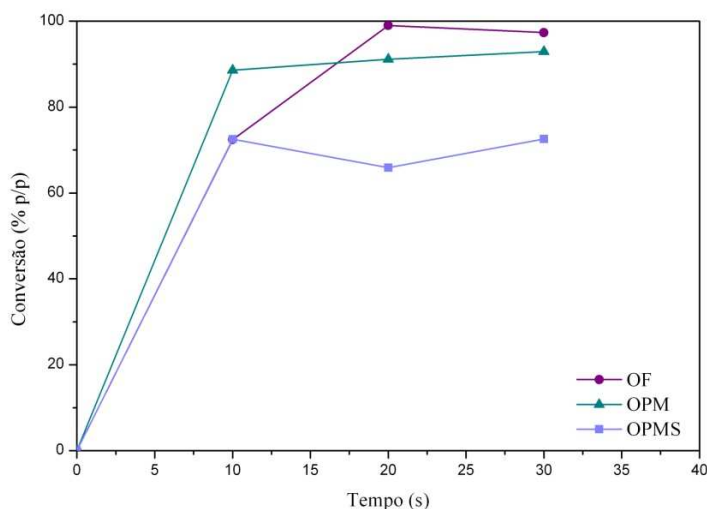


Figura 49 - Influência da matéria-prima na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de microondas.

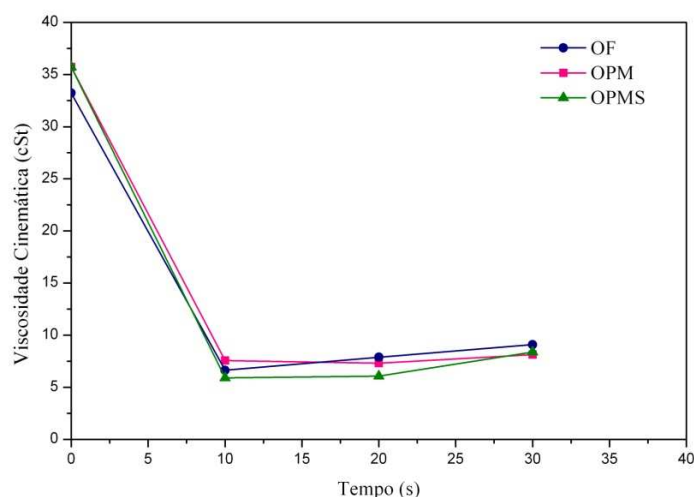


Figura 50 - Influência da matéria-prima na viscosidade do biodiesel.

Os espectros de absorção no infravermelho (FT-IR) obtidos para o biodiesel de óleo de fritura e para o biodiesel de óleo de pinhão manso no qual as sementes passaram pelo processo de secagem são apresentados no ANEXO II nas Figuras A6 e A7. Os grupamentos característicos que foram identificados para o biodiesel assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso oriundo do processo de secagem.

Grupo Característico	Atribuição	n° de ondas (cm ⁻¹)		Literatura ^a
		Biodiesel (OF)	Biodiesel (OPMS)	
-HC=CH-	v CH	3008,9	3007,8	3020
-CH3	v _{as} CH ₃ ; v _s CH ₃	2926,2	2926,0	2975-2865
	δ _{as} CH ₃	1464,2	1464,9/1436,5	1465-1440
	δ _s CH ₃	1363,6	1363,4	1390-1370
-CH2-	v _{as} CH ₂	2926,2	2926,0	2930-2920
	v _s CH ₂	2854,4	2854,6	2870-2840
	δ _s CH ₂	1464,2	1464,9/1436,5	1480-1440
	ρ [CH ₂] _n	723,8	723,4	725-720
C=O	v C=O	1743,6	1744,1	1750-1725
	v C-CO-O	1171,8	1196,4/1170,8	1275-1185

^a BARBOSA (2007)

Através dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ¹H) apresentados nas Figuras 51 e 52 foi possível identificar os componentes do biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso oriundo do processo de secagem, respectivamente.

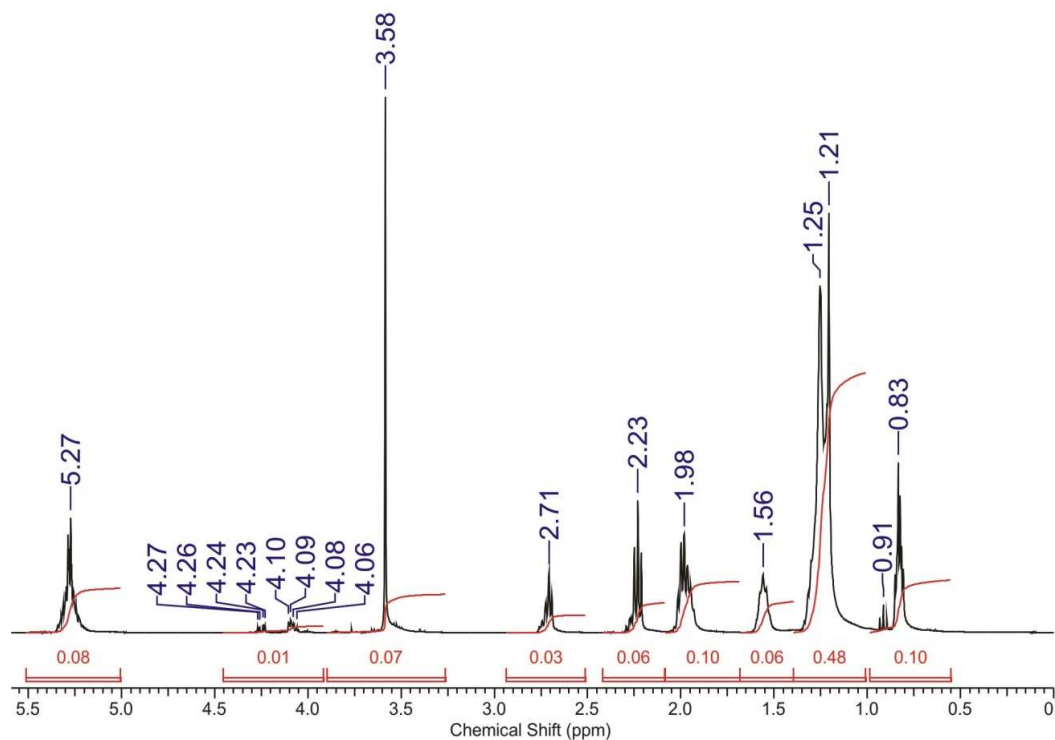


Figura 51 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de óleo de fritura

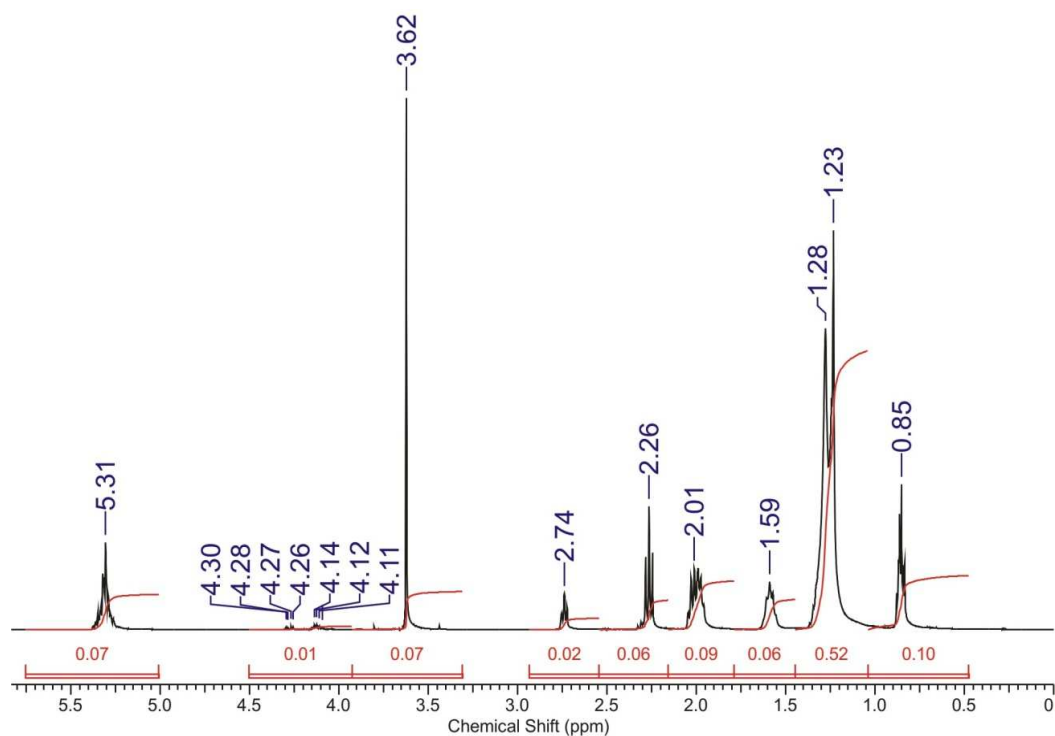


Figura 52 - Espectro de RMN - ^1H do biodiesel de óleo de pinhão manso que passou pelo processo de secagem

Como era esperado, a formação dos ésteres metílicos é comprovada pela presença do pico de ressonância que representa os hidrogênios metoxílicos (H_a) na forma de um singlete em 3,58ppm para o biodiesel de óleo de fritura e em 3,62ppm para o biodiesel de óleo de pinhão manso oriundo do processo de secagem. Também pode ser observado que o pico em torno de 5,22ppm, referente ao hidrogênio glicerínico (H_1) e os duplos dupletos entre 4,30 e

4,05 referente aos hidrogênios glicerínicos (H_{2a} , H_{2b} , H_{3a} e H_{3b}), praticamente não existem comprovando o baixo teor de triglicerídeos nos produtos finais. Os demais hidrogênios geram sinais com deslocamento químico semelhantes aos atribuídos ao óleo de pinhão manso.

4.3.3 Reação de Transesterificação Alcalina utilizando fluido Supercrítico

Para a reação de transesterificação alcalina utilizando CO_2 supercrítico apenas os efeitos do tempo reacional, da pressão e da temperatura do sistema foram estudados. O hidróxido de potássio foi utilizado como catalisador para todos os experimentos com concentração inicial de 1,0% p/p e relação molar metanol/óleo de 6:1 durante. Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados de conversão mássica da reação em função da pressão e da temperatura do sistema.

Tabela 4.15 - Efeito da pressão e da temperatura do sistema na reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
150	70	40,35
	80	53,05
	100	67,31
200	70	81,74
	80	85,66
	100	87,79

* Condições reacionais: concentração de KOH de 1,0% p/p de óleo, relação molar metanol/óleo de 6:1, tempo reacional de 15 minutos.

Como pode ser observado na Figura 53, o aumento da temperatura, a pressão constante, provocou um aumento na conversão da reação. O mesmo comportamento foi observado por DEMIRBAS (2009a) que realizou a reação de transesterificação do óleo de cozinha residual com metanol em condições supercríticas e verificou que o aumento da temperatura favoreceu a conversão da reação.

O aumento da pressão, a temperatura constante, ocasiona um aumento na densidade do CO_2 e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade da reação acontecer favorecendo assim a conversão da reação. O mesmo resultado foi observado por HE *et al.* (2007) na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol em condições supercríticas. Os autores também que relataram que a utilização de temperaturas elevadas provoca efeito negativo na conversão reacional, este comportamento também pode estar relacionado à perda pela degradação térmica, ou outras reações, dos ésteres com cadeia química insaturada, como C18:2 e C18:3.

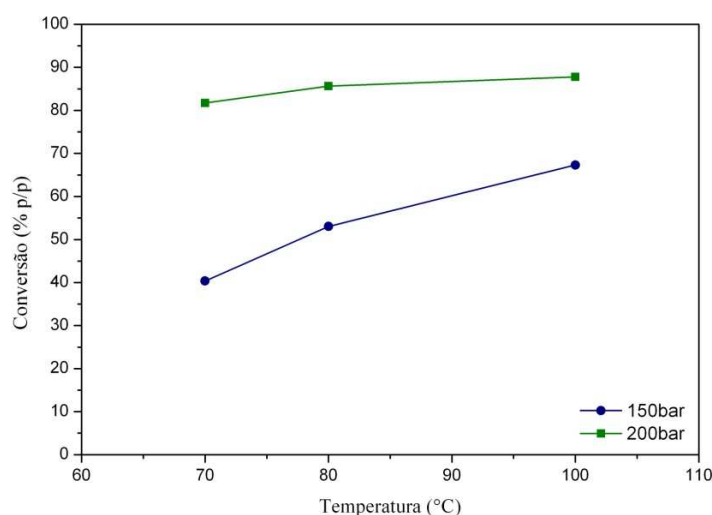


Figura 53 - Influência da pressão e da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico

Na Tabela 4.16 são apresentados os resultados de conversão mássica da reação em função da temperatura do sistema e do tempo reacional. Observa-se que, o aumento do tempo reacional, a temperatura constante, provocou um aumento na conversão da reação sendo os melhores resultados obtidos em 45 minutos de reação.

Tabela 4.16 - Efeito da pressão e da temperatura do sistema na reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)
70	15	40,35
	30	52,81
	45	73,32
80	15	53,05
	30	70,71
	45	86,76
100	15	67,31
	30	81,52
	45	96,40

* Condições reacionais: concentração de KOH de 1,0%p/p de óleo, relação molar metanol/óleo de 6:1, pressão do sistema de 150bar.

O aumento da temperatura, mantendo o tempo constante, favorece a conversão mássica da reação como pode ser observado na Figura 54 e também foi relatado por DEMIRBAS (2009a).

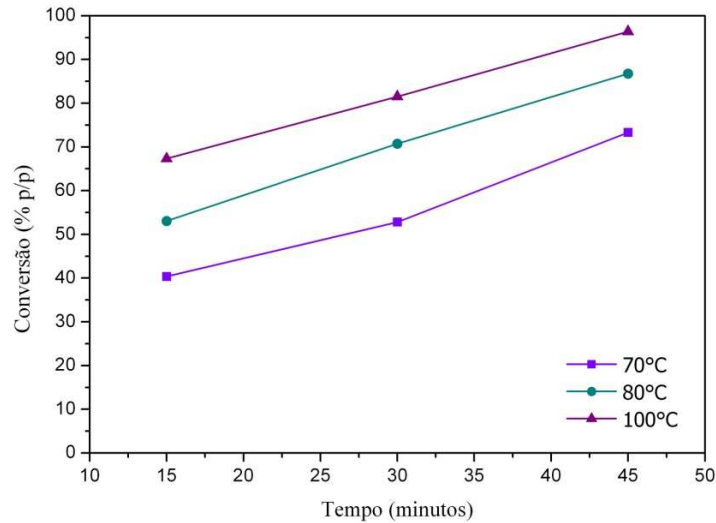


Figura 54 - Influência do tempo reacional e da temperatura na conversão da reação de transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico

Não foi possível avaliar a influência do tempo reacional, da pressão e da temperatura do sistema na viscosidade cinemática do biodiesel formado, pois o volume de biodiesel obtido não foi suficiente para realizar as análises devido à grande perda de amostra durante a limpeza da unidade experimental.

De acordo com diversos trabalhos obtidos da literatura (DEMIRBAS, 2002; MADRAS *et al.*, 2004; HAWASH *et al.*, 2009) foi possível observar que a temperatura do sistema e a relação molar metanol/óleos são duas variáveis muito importantes nessa tecnologia. Sendo assim, as condições utilizadas neste trabalho, provavelmente não foram suficientes para se alcançar elevados valores de conversão em intervalos de tempo menores e sem a utilização de catalisadores.

De acordo com os resultados obtidos para conversão mássica da reação, a condição ótima de operação para o processo com utilização de fluido supercrítico forneceu uma conversão de 96,40% p/p com a utilização de 1,0% p/p de KOH, relação molar metanol/óleo de 6:1, tempo reacional de 45 minutos, pressão de 150bar e temperatura de 100°C.

O espectro de absorção no infravermelho (FT-IR) obtido para esta condição operacional é apresentado no ANEXO II na Figura A8. Os grupamentos característicos que foram identificados assim como suas respectivas faixas de absorção estão listados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Caracterização por FT-IT dos constituintes do biodiesel obtido com utilização de fluido supercrítico.

Grupo Característico	Atribuição	n° de ondas (cm ⁻¹)	
		Biodiesel	Literatura ^a
-HC=CH-	v CH	3007,6	3020
-CH3	v _{as} CH ₃ ; v _s CH ₃	2926,0	2975-2865
	δ _{as} CH ₃	1465,5/1437,1	1465-1440
	δ _s CH ₃	1377,3	1390-1370
-CH2-	v _{as} CH ₂	2926,0	2930-2920
	v _s CH ₂	2854,5	2870-2840
	δ _s CH ₂	1465,5/1437,1	1480-1440
	ρ [CH ₂] _n	723,6	725-720
C=O	v C=O	1744,5	1750-1725
	v C-CO-O	1169,7	1275-1185

^a BARBOSA (2007)

Assim como no espectro apresentado da tecnologia convencional, foram observadas as bandas de absorção com baixa intensidade em torno de 960cm⁻¹ e 1020cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-O característica de ésteres.

Diante dos resultados apresentados usando as três tecnologias, observou-se que a relação molar metanol óleo 6:1 forneceu os melhores resultados. O maior valor de conversão mássica (99,0%p/p) foi obtido com a utilização radiação de microondas durante 20 segundos de reação quando óleo de fritura foi utilizado como matéria-prima, com uma concentração inicial de 1,0%p/p de KOH e relação molar metanol/óleo de 6:1.

Como pode ser observado na Tabela 4.18 foi possível alcançar uma conversão maior que 96%, de acordo com a especificação da ANP, através das três tecnologias comprovando a viabilidade técnica das tecnologias estudadas.

Tabela 4.18 - Resumo dos resultados de conversão obtidos neste trabalho através da transesterificação alcalina homogênea com uso de diversas tecnologias

Processo	Matéria-prima	M/O	t (s)	%Catalisador	T (°C)	P (bar)	Conversão
Convencional	Pinhão manso (OPM)	6:1	1800	1,0%p/p KOH	80	1	96,27%
Microondas	Pinhão manso (OPM)	6:1	30	1,0%p/p KOH	-	-	92,92%
Microondas	Pinhão manso (OPM)	6:1	10	0,5%p/p NaOH	-	-	86,59%
Microondas	Óleo de fritura (OF)	6:1	20	1,0%p/p KOH	-	-	99,00%
Microondas	Pinhão manso (OPMS)	6:1	10	1,0%p/p KOH	-	-	72,55%
Supercrítico	Pinhão manso (OPM)	6:1	2700	1,0%p/p KOH	100	150	96,40%

CAPÍTULO V

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Neste capítulo é realizada uma avaliação econômica do processo industrial de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando as tecnologias catalíticas (convencional e com uso de radiação de microondas) e não catalítica (com fluido supercrítico).

5.1 Introdução

De acordo com MENDES (2002), para a determinação da viabilidade econômica de um processo químico é necessário estimar a grandeza de dois conceitos, investimento e receita/custos. O investimento é definido como a despesa necessária para implementar as etapas do projeto de uma só vez. A receita e os custos são funções do tempo que representam os custos de operação e os fundos gerados pelo projeto.

Para se obter uma estimativa do investimento total para uma determinada planta industrial, o custo da maior parte dos equipamentos utilizados deve ser determinado. Portanto, é necessário conhecer o fluxograma do processo estudado, assim como as informações referentes aos balanços de massa e de energia e ao tamanho/capacidade do processo.

Para o processo convencional foi utilizado, como base, o fluxograma proposto por SANTANA (2008), para o processo com utilização de radiação de microondas foi utilizado o trabalho de RODRIGUES (2008) como base e para o processo com utilização de fluido supercrítico foram utilizadas as plantas propostas por MARCHETTI & ERRAZU (2008) e DESHPANDE *et al.* (2010).

O estudo de viabilidade econômica dos investimentos seguiu algumas premissas básicas de acordo com SANTOS (1990) citado por MENDES (2002):

- o objetivo do empreendimento é maximizar o retorno do capital investido;
- será sempre considerado o valor do dinheiro no tempo;
- considera-se haver sempre disponível uma determinada taxa de juros no mercado;
- a análise dos projetos será determinística;
- os fluxos de caixa são considerados exatos; e
- os valores monetários são expressos em moeda estável.

A avaliação econômica é realizada com base na *Taxa Mínima de Atratividade* (TMA) e na *Taxa Interna de Retorno* (TIR). A TMA é uma taxa de juros que representa o mínimo que um investidor se propõe a ganhar quando faz um investimento e a TIR é a taxa de retorno do projeto. O critério de decisão para avaliar os projetos de investimentos é baseado na comparação da taxa interna de retorno com a taxa mínima de atratividade.

Quando a TIR for maior que a TMA significa que o investimento é economicamente atrativo. Quando a TIR foi igual a TMA, o investimento está economicamente em uma situação de indiferença, o que requer uma análise de sensibilidade. E quando a TIR for menor que a TMA, o investimento não é economicamente atrativo.

A taxa interna de retorno é calculada de acordo com o fluxo de caixa do projeto e sua determinação requer, na maioria das vezes, o procedimento de tentativas e erros ou processos iterativos. Neste trabalho seu cálculo foi realizado no software Excel.

O fluxo de caixa representa o montante resultante de todas as entradas e saídas de valores monetários em um dado período de tempo. Os cálculos de todas as variáveis necessárias para a determinação do fluxo de caixa estão apresentados nas equações 15 a 21.

$$TR = \frac{IT}{L} \quad (15)$$

$$L = R - (CF + CV) \quad (16)$$

$$CG = 0,15 \cdot IT \quad (17)$$

$$LT = R - CF - CV - D \quad (18)$$

$$D = \frac{IT - VR}{n} \quad (19)$$

$$IR = 0,21 \cdot LT \quad (20)$$

$$FC = R - CF - CV - IR \quad (21)$$

onde TR é o tempo de retorno, IT o investimento total, L é o lucro operacional, R é a receita anual, CF o custo fixo, CV o custo variável, CG o capital de giro, LT o lucro total, D é a depreciação, VR é o valor residual, n o tempo de vida útil da planta, IR é o imposto retido (imposto de renda) e FC o fluxo de caixa.

Para as três tecnologias estudadas foi considerado o imposto de renda de 25% (www.receita.fazenda.gov.br, 2010), o capital de giro de 11,28% (O Globo, 2010) e taxa mínima de atratividade de 25%. Para o cálculo da depreciação foi escolhido o método linear por ser mais simples e distribuir uniformemente o investimento durante o tempo de depreciação. Foi considerada a vida útil da planta de 10 anos e o valor residual nulo.

As análises das variáveis de processo e os cálculos da avaliação econômica serão apresentados separadamente para as três plantas propostas.

5.2 Tecnologia Catalítica Convencional

A avaliação econômica do processo industrial de transesterificação alcalina com aquecimento convencional foi baseada em uma planta proposta por SANTANA (2008) no qual foram acrescentados os tanques de armazenamento das matérias-primas e do biodiesel.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os custos dos principais equipamentos que compõem a unidade proposta para produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso, respectivamente. Estes custos são a base para o cálculo do investimento total.

Tabela 5.1 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Equipamentos	Quantidade	Preço Unitário (R\$)	Referências
Tanque para armazenar metanol	1	81.526,20	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para armazenar óleo vegetal	1	111.510,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para estocar biodiesel	1	112.572,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Reator CSTR de 5m ³ , aço inoxidável	2	243.088,98	SANTANA (2008)
Reator CSTR 1m ³	1	96.115,23	SANTANA (2008)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável	1	350.000,00	SANTANA (2008)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável, operando em vácuo	1	550.000,00	SANTANA (2008)
Torre de lavagem para processar 1100kg/h de biodiesel	1	152.000,00	SANTANA (2008)
Decantador com capacidade de processar 1200kg/h	1	9.205,90	SANTANA (2008)
Caldeira com capacidade de produção de 500kg/h, pressão máxima de 10bar	1	20.000,00	SANTANA (2008)
Custo Total dos Equipamentos		R\$1.969.107,29	

De acordo com SANTANA (2008), a reação de transesterificação do óleo de pinhão manso apresenta velocidade de conversão maior que o óleo de soja (fritura), fazendo com que seja necessário apenas um reator CSTR de 5m³ na planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso, enquanto para a planta de óleo de fritura são necessários 2 reatores CSTR de 5m³ e um de 1m³.

Tabela 5.2 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Equipamentos	Quantidade	Preço Unitário (R\$)	Referências
Tanque para armazenar metanol	1	81.526,20	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para armazenar óleo vegetal	1	111.510,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para estocar biodiesel	1	112.572,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Reator CSTR de 5m ³ , aço inoxidável	1	243.088,98	SANTANA (2008)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável	1	350.000,00	SANTANA (2008)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável, operando em vácuo	1	550.000,00	SANTANA (2008)
Torre de lavagem para processar 1100kg/h de biodiesel	1	152.000,00	SANTANA (2008)
Decantador com capacidade de processar 1200kg/h	1	9.205,90	SANTANA (2008)
Caldeira com capacidade de produção de 500kg.h, pressão máxima de 10bar	1	20.000,00	SANTANA (2008)
Custo Total dos Equipamentos		R\$ 1.629.903,08	

Segundo PERRY & GREEN (1984), VALLE-RIESTRA (1983), DOUGLAS (1988) citados por MENDES (2002), o investimento fixo (IF) e o investimento total (IT) da planta são dependentes dos custos dos equipamentos e são calculados de acordo com as equações 22 e 23, respectivamente.

$$IF = \frac{100 \cdot \text{custos equipamentos}}{17,5} \quad (22)$$

$$IT = IF \cdot 1,40 \quad (23)$$

Os custos dos equipamentos representam 17,5% do investimento fixo e o investimento total representa 40% a mais que o investimento fixo. Os resultados para as duas plantas propostas são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Investimento fixo e investimento total para as plantas produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Descrição	Soja	Pinhão Manso
Custo dos equipamentos	R\$ 1.969.107,29	R\$ 1.629.903,08
Investimento Fixo (IF)	R\$ 11.252.041,66	R\$ 9.313.731,89
Investimento Total (IT)	R\$ 15.752.858,32	R\$ 13.039.224,64

Os custos operacionais são divididos em custos fixos e custos variáveis. Os custos fixos independem da quantidade produzida e, geralmente, referem-se aos custos com mão-de-obra, seguros, manutenção, despesas administrativas, despesas gerais, entre outras. Os custos variáveis dependem da produção, ou seja, das quantidades de matérias-primas, catalisadores, insumos, e outros.

Para os custos fixos, foram determinados os gastos com mão-de-obra, seguro contra riscos de engenharia, tratamento de efluentes e serviços realizados por terceirizadas, como limpeza e segurança. Para o custo de mão-de-obra, considerou-se que as duas plantas trabalham com um gerente geral, um chefe de área, um analista, um contador e um operador. Os cálculos são apresentados no Quadro 1 presente no Anexo III. Os custos com seguro contra riscos de engenharia, tratamento de efluentes e serviços terceirizados foram estimados para uma unidade de produção instalada no Rio de Janeiro, podendo este valor sofrer variações de acordo com a região. A Tabela 5.4 mostra os custos fixos para as duas plantas de produção de biodiesel propostas.

Tabela 5.4 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Descrição	Custo Anual (R\$)
Mão-de-obra	408.336,00
Seguro contra riscos de engenharia ¹	480.000,00
Tratamento de efluentes ²	150.000,00
Terceirizada (limpeza, segurança) ³	192.000,00
Total Custos Fixos	1.230.336,00

¹ Fornecido pela SulAmérica Seguros; ² Fornecido pela RCR Ambiental; ³ Fornecido pela CNS Nacional Serviços (2010).

Para os custos variáveis, devem ser determinadas as quantidades anuais de matérias-primas e insumos necessárias à execução do projeto. Para isso, algumas condições operacionais, especificadas por SANTANA (2008), foram fixadas e estão apresentadas na Tabela 5.5 e outras, como a quantidade de catalisador, foram retiradas dos resultados experimentais desse trabalho.

Tabela 5.5 - Condições operacionais das plantas de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional.

Variáveis do processo	Soja	Pinhão manso
Vazão de óleo alimentado (kg/h)	1000	1000
Relação metanol/óleo	6:1	9:1
Vazão de metanol alimentado (kg/h)	220,9	331,84
Quantidade de catalisador (kg/h)	10	10
Vazão água de lavagem (kg/h)	1000	900
Conversão (%)	99,87	99,5
Energia total (kW)	448,07	425,05
Vazão de biodiesel produzido (kg/h)	998,6	980,9
Vazão de glicerol produzido (kg/h)	115,3	117,3

Para o cálculo do consumo anual, considerou-se que a planta opera 24h/dia, durante 333 dias/ano. Considerou-se que a planta trabalha com mais 2 operadores e 1 engenheiro químico, além da mão-de-obra fixa. O óleo de fritura é adquirido em lanchonetes, restaurantes, residências, cozinhas industriais, entre outros. Neste mercado são comuns as práticas de venda, troca ou doação deste óleo residual. Quando se realiza troca, geralmente, são utilizados materiais de limpeza como moeda de troca. Em relação à venda, ARAUJO (2008) realizou uma pesquisa de mercado e observou que o preço varia de R\$0,10 a R\$0,50 o litro do óleo residual, sendo R\$0,40/L (R\$0,47/kg) o valor mais utilizado pela maioria dos estabelecimentos e foi o valor utilizado neste trabalho.

Os custos do óleo de pinhão manso bruto a R\$2,20/kg e do metanol a R\$1.500,00/m³ foram fornecidos pela ABOISSA - Óleos Vegetais. O custo do catalisador a R\$20,28/kg foi fornecido pela VETEC Química Fina LTDA. A tarifa de água de R\$9,21/m³ é o valor praticado no Estado do Rio de Janeiro para indústrias (NovaCedae, 2010). Segundo PETERS & TIMMERHAUS (1991), o custo com energia representa, em média, 45% do custo dos equipamentos utilizados na planta industrial.

Outra informação importante para os cálculos dos custos variáveis da produção do biodiesel é a carga tributária incidente sobre combustíveis no Brasil. As principais são o PIS (Programa de Integração Social) e o COFINS (Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social). A cobrança desses tributos encarece o combustível no país e, tratando-se do biodiesel, o efeito é ainda mais grave, visto que seus custos de produção são maiores que o do diesel mineral.

De acordo com o Ministério da Fazenda, em 2004 foi instituída a Medida Provisória nº 227/04 (Anexo IV) referente ao registro especial do produtor ou importador de biodiesel, bem como sobre a incidência das duas contribuições federais - COFINS e PIS/PASEP. Com a referida Medida Provisória, foram estabelecidas alíquotas de 6,15% para o PIS/PASEP e 28,32% para COFINS com incidência sobre a receita bruta auferida pelo produtor ou importador, com a venda de biodiesel. Admite-se ainda, um regime especial onde o valor das contribuições são fixados em R\$ 120,14 e R\$ 553,19, por metro cúbico de biodiesel, relativo ao PIS/PASEP e à COFINS, respectivamente.

Em 2008, foi criado o Decreto nº 6.606 (Anexo V) que dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas das contribuições PIS/PASEP e COFINS. Foram determinados quatro coeficientes de redução que diferem pela matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, a região onde as mesmas são produzidas e se os produtores das matérias-primas possuem ou

não o selo “Combustível Social”. Os valores dos coeficientes de redução e os valores dos tributos PIS/PASEP e COFINS são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Regras para obtenção de coeficientes de redução das alíquotas de PIS/PASEP e COFINS.

Matéria-prima	Região	Selo Combustível Social	Coeficiente de Redução	Tributos R\$/m ³	
				PIS/PASEP	COFINS
Qualquer	Qualquer	Não	0,736	31,75	146,20
Mamona e palma	Norte, Nordeste, Semi-árido	Não	0,775	27,03	124,47
Qualquer	Qualquer	Sim	0,896	12,59	57,53
Qualquer	Norte, Nordeste, Semi-árido	Sim	1,000	0,00	0,00

Val lembrar que somente poderão participar dos leilões de biodiesel da ANP os produtores que tenham o selo “Combustível Social” (MME - Portaria nº483/05). Portanto, foi considerado que o produtor que possui o selo “Combustível Social” sofre a incidência de R\$12,59/m³ de biodiesel referente ao PIS/PASEP e a incidência de R\$57,53/m³ de biodiesel referente à COFINS. Os custos variáveis são apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	0,47	3.721.536,67
Metanol (m ³)	2.234,73	1.500,00	3.352.087,59
KOH (kg)	79.920,00	20,28	1.620.777,60
Água (m ³)	7.992,00	9,21	73.606,32
Energia	-	-	886.098,28
PIS/PASEP	-	12,59	115.237,38
COFINS	-	57,53	530.793,14
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			10.451.288,99

Tabela 5.8 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	2,20	17.582.400,00
Metanol (m ³)	3.357,04	1.500,00	5.035.566,99
KOH (kg)	79.920,00	20,28	1.620.777,60
Água (m ³)	7.192,80	9,21	66.245,69
Energia	-	-	733.456,39
PIS/PASEP	-	12,59	113.194,82
COFINS	-	57,53	521.384,93
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			25.824.178,41

O faturamento da planta é proveniente da comercialização do biodiesel e do glicerol produzidos no processo. De acordo com ARAUJO (2008) e BODIESELBR (2010), o preço de mercado da glicerina está entre R\$1,60 e 1,70, sendo R\$1,70 o valor adotado neste trabalho. De acordo com a ANP (2010), o biodiesel é vendido, atualmente, a um valor médio de R\$1,755/L e um valor máximo de R\$2,320/L. Porém, o preço do biodiesel representa uma variável importante do processo devendo ser realizado um estudo de sensibilidade da variação de tal parâmetro em relação aos custos totais.

A variação do preço do biodiesel altera a receita do processo, modificando o tempo de retorno, o fluxo de caixa e, conseqüentemente, a taxa interna de retorno. As influências do preço do biodiesel na taxa interna de retorno são apresentadas nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
1,60	16.328.706,05	18,38%	3,4
1,90	19.096.617,45	32,07%	2,1
2,20	21.864.528,84	44,79%	1,5
2,50	24.632.440,24	57,09%	1,2
2,80	27.400.351,64	69,17%	1,0
3,10	30.168.263,04	81,15%	0,9
3,40	32.936.174,44	93,07%	0,7

Tabela 5.10 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
3,20	30.594.758,66	16,42%	3,7
3,50	33.313.609,34	32,76%	2,1
3,80	36.032.460,03	47,77%	1,5
4,10	38.751.310,71	62,26%	1,1
4,50	42.376.444,95	81,25%	0,9
4,80	45.095.295,63	95,39%	0,7
5,10	47.814.146,32	109,49%	0,6

As Figuras 55 e 56 mostram a influência do preço de venda do biodiesel no valor da taxa interna de retorno. Observa-se que para o biodiesel de óleo de fritura o valor mínimo de venda do biodiesel deve ser R\$1,743/L para que o processo seja economicamente atrativo. Já para o biodiesel de óleo de pinhão manso o valor mínimo de venda deve ser R\$3,489/L.

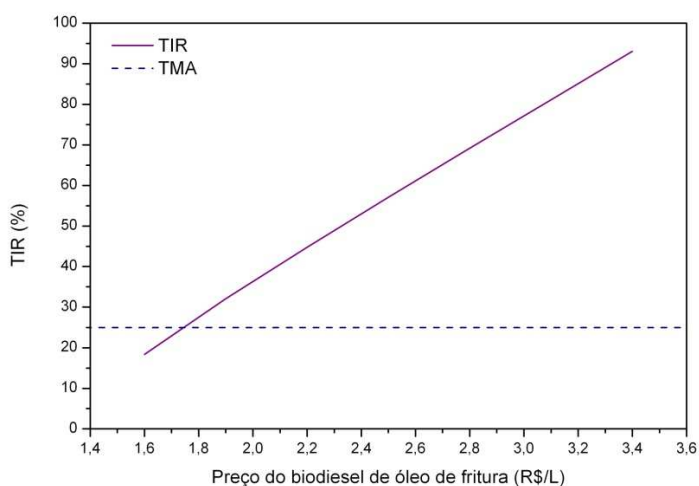


Figura 55 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura na taxa interna de retorno

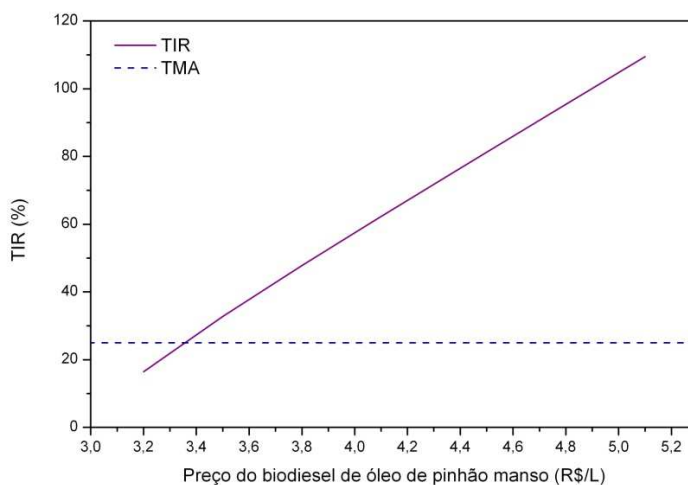


Figura 56 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso na taxa interna de retorno

As Figuras 57 e 58 mostram a influência do preço de venda do biodiesel sobre o tempo de retorno do projeto. À medida que o preço de venda do biodiesel aumenta, o tempo de retorno diminui. Observa-se também que quando a taxa interna de retorno é menor que a taxa mínima de atratividade são obtidos os maiores tempos de retorno.

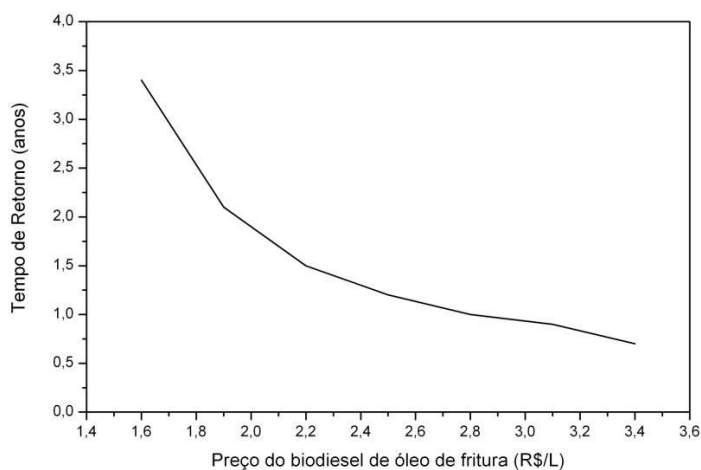


Figura 57 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura no tempo de retorno

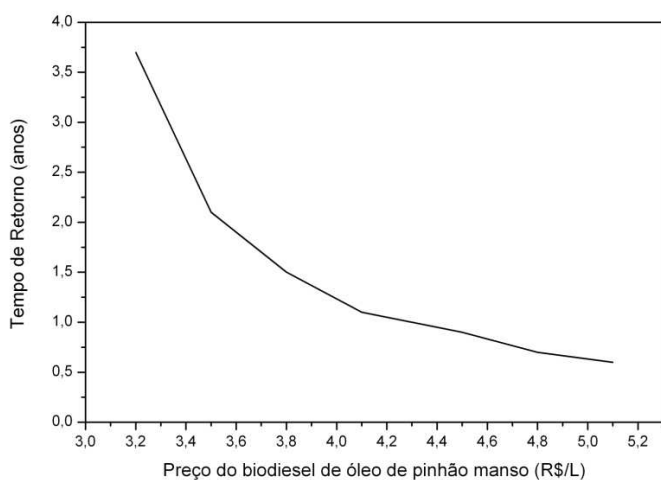


Figura 58 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso no tempo de retorno

De acordo com a análise realizada, foi adotado o preço de venda para o biodiesel de óleo de fritura de R\$1,90/L e para o biodiesel de óleo de pinhão manso de R\$3,65/L. O faturamento das plantas são apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura pela tecnologia convencional.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	9.226.371,33	1,90	17.530.105,53
Glicerol (kg)	921.477,60	1,70	1.566.511,92
Faturamento Anual			R\$ 19.096.617,45

Tabela 5.12 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso pela tecnologia convencional.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	8.710.392,00	3,65	31.792.930,80
Glicerol (kg)	937.461,60	1,70	1.593.684,72
Faturamento Anual			R\$ 33.386.615,52

Todas as variáveis necessárias para a determinação do fluxo de caixa estão apresentadas na Tabela 5.13. A taxa interna de retorno foi calculada de acordo com os fluxos de caixa apresentados nas Tabelas D1 e D2 (ANEXO VI). Observa-se que, para as duas plantas, o valor da TIR foi superior a taxa mínima de atratividade e o tempo de retorno foi pequeno quando comparado ao tempo de vida útil das plantas.

Tabela 5.13 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso.

Discriminação	Óleo de Fritura	Óleo de Pinhão Manso
Investimento (IT)	R\$ 15.752.858,32	R\$ 13.039.224,64
Valor Residual (VR)	nulo	nulo
Capital de Giro (CG)	11,28%	11,28%
Custo Variável (CV)	R\$ 10.451.288,99	R\$ 25.824.178,41
Custo Fixo (CF)	R\$ 1.230.336,00	R\$ 1.230.336,00
Receita (R)	R\$ 19.096.617,45	R\$ 33.386.615,52
Vida útil	10 anos	10 anos
Imposto (IR)	25,00%	25,00%
Depreciação (DPR)	R\$ 1.575.285,83	R\$ 1.303.922,46
Taxa mínima atrativa (TMA)	25,00%	25,00%
Taxa Interna de Retorno (TIR)	32,07%	33,17%
Lucro	R\$ 7.414.992,46	R\$ 6.332.101,11
Tempo de Retorno (TR)	2,12 anos	2,06

Outra informação importante que deve ser determinada é o ponto de nivelamento (*break-even point*) que é calculado com base no fluxo de caixa do projeto e representa o volume de produção mínimo para que o projeto gere receitas superiores aos custos totais de produção. Nas Tabelas 5.14 e 5.15 são apresentados o fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para as plantas de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso, respectivamente.

Tabela 5.14 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia convencional.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos R\$	Custos Variáveis R\$	Custo Total R\$	Vendas R\$
0	1.230.336,00	0,00	1.230.336,00	0,00
25	1.230.336,00	2.612.822,25	3.843.158,25	4.774.154,36
50	1.230.336,00	5.225.644,49	6.455.980,49	9.548.308,72
75	1.230.336,00	7.838.466,74	9.068.802,74	14.322.463,08
100	1.230.336,00	10.451.288,99	11.681.624,99	19.096.617,45

Tabela 5.15 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia convencional.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos R\$	Custos Variáveis R\$	Custo Total R\$	Vendas R\$
0	1.230.336,00	0,00	1.230.336,00	0,00
25	1.230.336,00	6.456.044,60	7.686.380,60	8.346.653,88
50	1.230.336,00	12.912.089,21	14.142.425,21	16.693.307,76
75	1.230.336,00	19.368.133,81	20.598.469,81	25.039.961,64
100	1.230.336,00	25.824.178,41	27.054.514,41	33.386.615,52

A partir das Figuras 59 e 60 observa-se que o ponto de nivelamento para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura é em torno de 14% e para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso é em torno de 16% da capacidade nominal da planta.

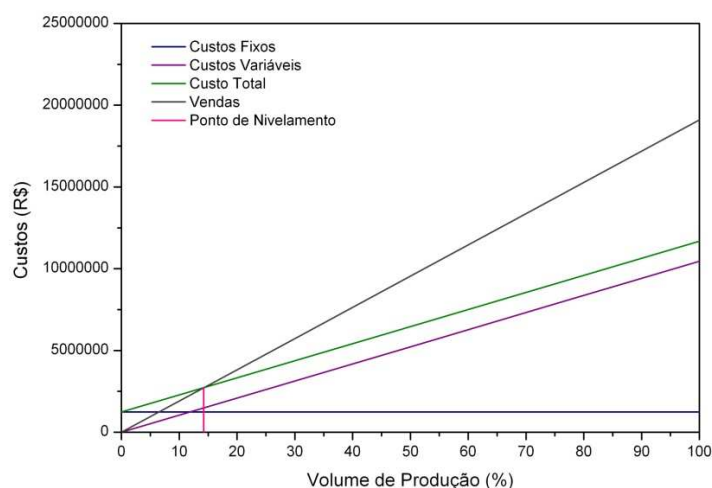


Figura 59 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando tecnologia convencional

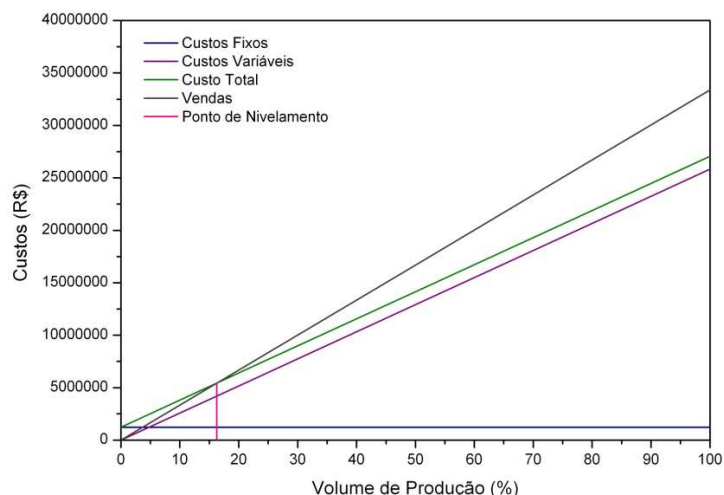


Figura 60 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional

5.3 Tecnologia com Utilização de Radiação de Microondas

Não existe na literatura informações sobre a utilização do aquecimento por radiação de microondas na produção industrial de biodiesel. Em estudo realizado por RODRIGUES (2008), diversas condições de operação foram avaliadas em uma unidade piloto de produção de biodiesel de óleo de fritura com a utilização de radiação de microondas. Com base na planta de produção de biodiesel utilizando a tecnologia convencional, proposta por SANTANA (2008), foi possível estipular os equipamentos necessários para uma planta industrial com a utilização de radiação de microondas. Foi acrescentado apenas o sistema gerador de microondas, no qual a quantidade necessária foi baseada em RODRIGUES (2008).

Os custos dos principais equipamentos que compõem a unidade para produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso sob radiação de microondas são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Equipamentos	Quantidade	Preço Unitário (R\$)	Referências
Tanque para armazenar metanol	1	81.526,20	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para armazenar óleo vegetal	1	111.510,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para estocar biodiesel	1	112.572,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Reator CSTR de 5m ³ , aço inoxidável	1	243.088,98	SANTANA (2008)
Sistema gerador de microondas (Magnetron)	50	115,05	DAEYEAN (2010)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável	1	350.000,00	SANTANA (2008)
Coluna Flash com capacidade de processamento de 1,5m ³ /h, aço inoxidável, operando em vácuo	1	550.000,00	SANTANA (2008)
Torre de lavagem para processar 1100kg/h de biodiesel	1	152.000,00	SANTANA (2008)
Decantador com capacidade de processar 1200kg/h	1	9.205,90	SANTANA (2008)
Caldeira com capacidade de produção de 500kg/h, pressão máxima de 10bar	1	20.000,00	SANTANA (2008)
Custo Total dos Equipamentos		R\$ 1.635.655,58	

Vale ressaltar que não foi realizada nenhuma simulação nesta planta, podendo o fluxograma do processo sofrer mudanças de acordo com as matérias-primas utilizadas e com as variáveis do processo.

De acordo com as equações 22 e 23, apresentadas no item 5.2, calculou-se o investimento fixo (IF) e o investimento total (IT), que são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Investimento fixo e investimento total para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Descrição	Custo
Custo dos Equipamentos	R\$ 1.635.655,58
Investimento Fixo (IF)	R\$ 9.346.603,31
Investimento Total (IT)	R\$ 13.085.244,64

Para o cálculo dos custos fixos, foram determinados os gastos com mão-de-obra, seguro contra riscos de engenharia, tratamento de efluentes e serviços realizados por terceirizadas, como apresentado na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Descrição	Custo Anual (R\$)
Mão-de-obra	408.336,00
Seguro contra riscos de engenharia ¹	480.000,00
Tratamento de efluentes ²	150.000,00
Terceirizada (limpeza, segurança) ³	192.000,00
Total Custos Fixos	1.230.336,00

¹ Fornecido pela SulAmérica Seguros; ² Fornecido pela RCR Ambiental; ³ Fornecido pela CNS Nacional Serviços (2010).

Para os custos variáveis, devem ser determinadas as quantidades anuais de matérias-primas e insumos necessários à execução do projeto. Para isso, algumas condições operacionais foram fixadas e são apresentadas na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Condições operacionais das plantas de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Variáveis do processo	Soja	Pinhão manso
Vazão de óleo alimentado (kg/h)	1000	1000
Relação metanol/óleo	6:1	6:1
Vazão de metanol alimentado (kg/h)	213,33	213,33
Quantidade de catalisador (kg/h)	10	10
Vazão água de lavagem (kg/h)	1000	1000
Conversão (%)	99,00	99,00
Vazão de biodiesel produzido (kg/h)	1004,45	1004,45
Vazão de glicerol produzido (kg/h)	102,22	102,22

Para o cálculo do consumo anual, considerou-se que a planta opera 24h/dia, durante 333 dias/ano. Considerou-se que a planta trabalha com mais 2 operadores e 1 engenheiro químico, além da mão-de-obra fixa. Assim como na tecnologia convencional, foi considerado que o produtor possui o selo “Combustível Social” sofrendo a incidência de R\$12,59/m³ de biodiesel referente ao PIS/PASEP e a incidência de R\$57,53/m³ de biodiesel referente à COFINS.

Os custos variáveis são apresentados nas Tabelas 5.20 e 5.21 para o biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso, respectivamente.

Tabela 5.20 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a radiação de microondas.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	0,47	3.721.536,67
Metanol (m ³)	2.158,14	1.500,00	3.237.215,24
KOH (kg)	79.920,00	20,28	1.620.777,60
Água (m ³)	7.992,00	9,21	73.606,32
Energia	-	-	736.045,01
PIS/PASEP	-	12,59	116.840,50
COFINS	-	57,53	533.902,64
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			10.191.075,98

Tabela 5.21 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	2,20	17.582.400,00
Metanol (m ³)	2.158,14	1.500,00	3.237.215,24
KOH (kg)	79.920,00	20,28	1.620.777,60
Água (m ³)	7.992,00	9,21	73.606,32
Energia	-	-	736.045,01
PIS/PASEP	-	12,59	116.840,50
COFINS	-	57,53	533.902,64
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			24.051.939,31

Assim como na tecnologia convencional, o preço do biodiesel representa uma variável importante do processo devendo ser realizado um estudo de sensibilidade da variação de tal parâmetro em relação aos custos totais. As influências do preço do biodiesel na taxa interna de retorno, na receita total e no tempo de retorno são apresentadas nas Tabelas 5.22 e 5.23.

Tabela 5.22 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
1,40	14.381.391,59	12,49%	4,42
1,60	16.237.475,84	24,25%	2,72
1,80	18.093.560,10	34,96%	1,96
2,00	19.949.644,35	45,17%	1,53
2,20	21.805.728,61	55,11%	1,26
2,40	23.661.812,86	64,90%	1,07
2,60	25.517.897,11	74,60%	0,93

Tabela 5.23 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
3,00	29.230.065,62	18,93%	3,31
3,20	31.086.149,88	30,04%	2,25
3,40	32.942.234,13	40,44%	1,71
3,60	34.798.318,39	50,49%	1,38
3,80	36.654.402,64	60,33%	1,15
4,00	38.510.486,89	70,07%	0,99
4,20	40.366.571,15	79,74%	0,87

As Figuras 61 e 62 mostram a influência do preço de venda do biodiesel no valor da taxa interna de retorno. Observa-se que, para o biodiesel de óleo de fritura, o valor mínimo de venda do biodiesel deve ser R\$1,614/L para que o processo seja economicamente atrativo. Já para o biodiesel de óleo de pinhão manso, o valor mínimo de venda deve ser de R\$3,108/L.

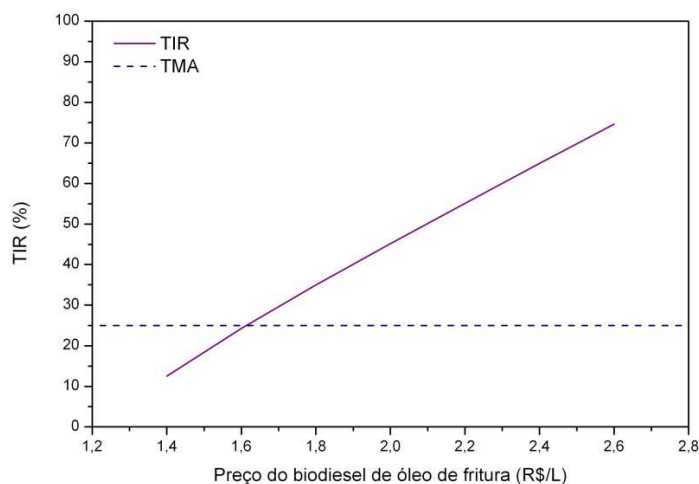


Figura 61 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, na taxa interna de retorno

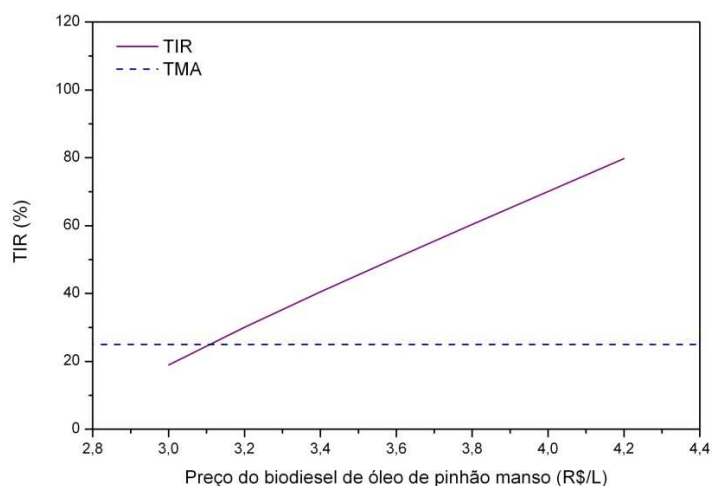


Figura 62 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, na taxa interna de retorno

As Figuras 63 e 64 mostram a influência do preço de venda do biodiesel sobre o tempo de retorno do projeto. À medida que o preço de venda do biodiesel aumenta, o tempo de retorno diminui. Observa-se também que quando a taxa interna de retorno é menor que a taxa mínima de atratividade são obtidos os maiores tempos de retorno. Porém, o tempo de retorno para o processo utilizando óleo de fritura é bem menor do que para o processo usando óleo de pinhão manso.

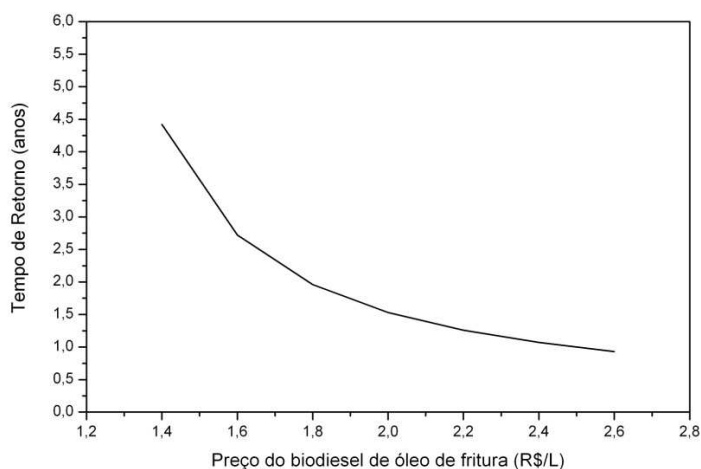


Figura 63 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

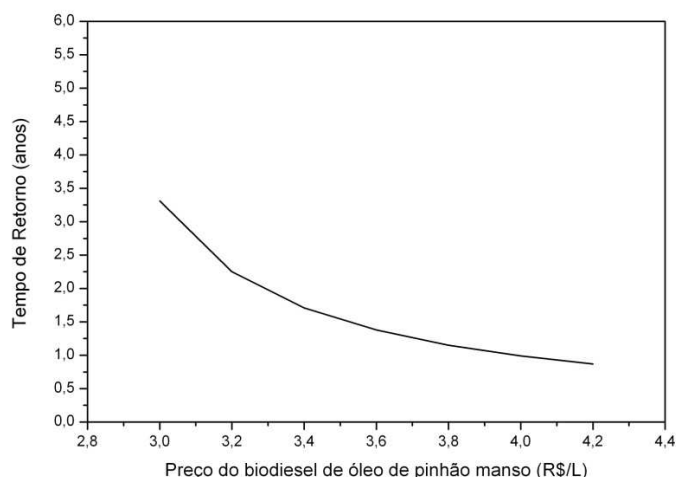


Figura 64 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

De acordo com a análise realizada, foi adotado o preço de venda para o biodiesel de óleo de fritura de R\$1,75/L e para o biodiesel de óleo de pinhão manso de R\$3,25/L. O faturamento da planta para as duas matérias-primas são apresentados nas Tabelas 5.24 e 5.25.

Tabela 5.24 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando aquecimento por radiação de microondas.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	9.280.421,27	1,75	16.240.737,23
Glicerol (kg)	816.942,24	1,70	1.388.801,81
Faturamento Anual			R\$ 17.629.539,03

Tabela 5.25 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando aquecimento por radiação de microondas.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	9.280.421,27	3,25	30.161.369,13
Glicerol (kg)	816.942,24	1,70	1.388.801,81
Faturamento Anual			R\$ 31.550.170,94

Todas as variáveis necessárias para a determinação do fluxo de caixa estão apresentadas na Tabela 5.26. A taxa interna de retorno foi calculada de acordo com os fluxos de caixa apresentados nas Tabelas D3 e D4 (ANEXO VI). Observa-se que, para as duas matérias-primas, o valor da TIR foi superior a taxa mínima de atratividade e o tempo de retorno foi pequeno quando comparado ao tempo de vida útil das plantas.

Tabela 5.26 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Discriminação	Óleo de Fritura	Óleo de Pinhão Manso
Investimento (IT)	R\$ 13.085.244,64	R\$ 13.085.244,64
Valor Residual (VR)	Nulo	nulo
Capital de Giro (CG)	11,28%	11,28%
Custo Variável (CV)	R\$ 10.191.075,98	R\$ 24.051.939,31
Custo Fixo (CF)	R\$ 1.230.336,00	R\$ 1.230.336,00
Receita (R)	R\$ 17.629.539,03	R\$ 31.550.170,94
Vida útil	10 anos	10 anos
Imposto (IR)	25,00%	25,00%
Depreciação (DPR)	R\$ 1.308.524,46	R\$ 1.308.524,46
Taxa mínima atrativa (TMA)	25,00%	25,00%
Taxa de Retorno Interna (TRI)	32,35%	32,68%
Lucro	R\$ 6.208.127,05	R\$ 6.267.895,63
Tempo de Retorno (TR)	2,11 anos	2,09

Nas Tabelas 5.27 e 5.28 são apresentados os fluxos de caixa reduzidos em função do volume de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizados para a determinação do ponto de nivelamento.

Tabela 5.27 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos R\$	Custos Variáveis R\$	Custo Total R\$	Vendas R\$
0	1.230.336,00	0,00	1.230.336,00	0,00
25	1.230.336,00	2.547.769,00	3.778.105,00	4.407.384,76
50	1.230.336,00	5.095.537,99	6.325.873,99	8.814.769,52
75	1.230.336,00	7.643.306,99	8.873.642,99	13.222.154,28
100	1.230.336,00	10.191.075,98	11.421.411,98	17.629.539,03

Tabela 5.28 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos (R\$)	Custos Variáveis (R\$)	Custo Total (R\$)	Vendas (R\$)
0	1.230.336,00	0,00	1.230.336,00	0,00
25	1.230.336,00	6.012.984,83	7.243.320,83	7.887.542,74
50	1.230.336,00	12.025.969,66	13.256.305,66	15.775.085,47
75	1.230.336,00	18.038.954,48	19.269.290,48	23.662.628,21
100	1.230.336,00	24.051.939,31	25.282.275,31	31.550.170,94

A partir das Figuras 65 e 66 observa-se que o ponto de nivelamento para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura é em torno de 17% e para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso é em torno de 16% da capacidade nominal da planta.

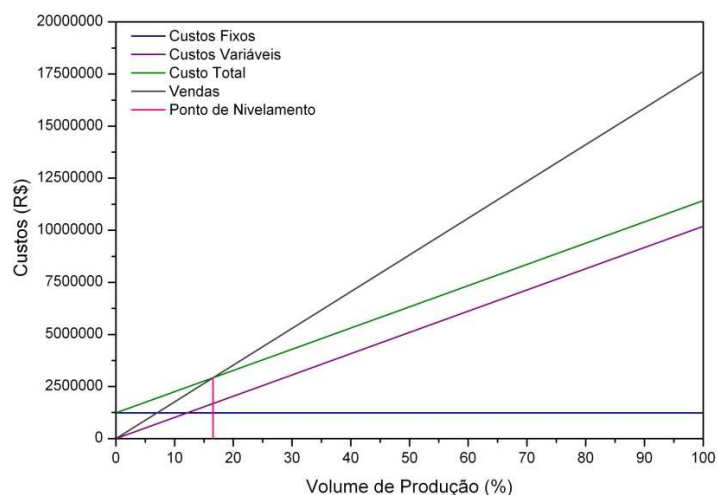


Figura 65 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas

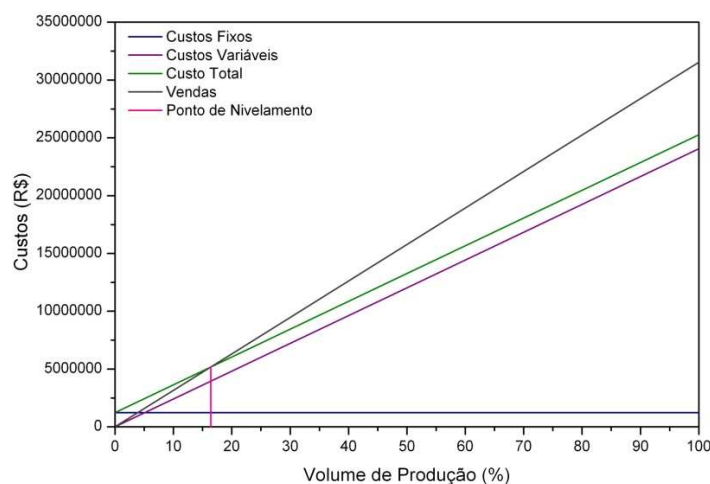


Figura 66 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas

5.4 Tecnologia com Fluido Supercrítico

A avaliação econômica do processo industrial de produção de biodiesel não catalítico, com a utilização de fluido supercrítico, foi baseada nas plantas propostas por MARCHETTI & ERRAZU (2008) e DESHPANDE *et al.* (2010). A Tabela 5.29 mostra os custos dos principais equipamentos que compõem a unidade proposta para produção de biodiesel de óleo de soja e de óleo de pinhão manso.

Tabela 5.29 - Custo dos equipamentos para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Equipamentos	Quantidade	Preço Unitário (R\$)	Referências
Tanque para armazenar metanol	1	81.526,20	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para armazenar óleo vegetal	1	111.510,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Tanque para estocar biodiesel	1	112.572,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Trocador de Calor	2	77.349,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Bomba para alimentação de metanol	2	59.487,93	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Bomba para alimentação de óleo	1	114.179,16	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
1º Reator supercrítico	1	546.802,42	MARCHETI & ERRAZU (2008)
2º Reator supercrítico	1	615.044,86	MARCHETI & ERRAZU (2008)
Aquecedor	1	116.820,00	DESHPANDE <i>et al.</i> (2010)
Coluna de destilação para separar metanol	2	304.076,92	MARCHETI & ERRAZU (2008)
Decantador	2	18.680,16	MARCHETI & ERRAZU (2008)
Custo Total dos Equipamentos		R\$ 2.617.642,66	

De acordo com as equações 22 e 23, apresentadas no item 5.2, os investimentos fixo (IF) e total (IT) foram calculados e são apresentados na Tabela 5.30.

Tabela 5.30 - Investimento fixo e investimento total para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Descrição	Custo
Custo dos equipamentos	R\$ 2.617.642,66
Investimento Fixo (IF)	R\$ 14.957.958,07
Investimento Total (IT)	R\$ 20.941.141,30

Para o cálculo dos custos fixos, foram determinados os gastos com mão-de-obra, seguro contra riscos de engenharia e serviços realizados por empresas terceirizadas. A Tabela 5.31 mostra os custos fixos para a planta de produção de biodiesel utilizando fluido supercrítico.

Tabela 5.31 - Custos fixos de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Descrição	Custo Anual (R\$)
Mão-de-obra	408.336,00
Seguro contra riscos de engenharia ¹	480.000,00
Terceirizada (limpeza, segurança) ²	192.000,00
Total Custos Fixos	1.080.336,00

¹ Fornecido pela SulAmérica Seguros e Previdência; ² Fornecido pela CNS Nacional Serviços.

Para os custos variáveis foram fixadas as condições operacionais apresentadas na Tabela 5.32.

Tabela 5.32 - Condições operacionais da planta de produção de biodiesel utilizando fluido supercrítico.

Variáveis do processo	Soja	Pinhão manso
Vazão de óleo alimentado (kg/h)	1000	1000
Relação metanol/óleo 1º Reator	6:1	6:1
Vazão de metanol 1º Reator (kg/h)	220,94	220,94
Relação metanol/óleo 2º Reator	42:1	42:1
Vazão de metanol 2º Reator (kg/h)	1546,61	1546,61
Vazão de biodiesel produzido (kg/h)	1005,00	1005,00
Vazão de glicerol produzido (kg/h)	102,22	102,22
Conversão (%)	98,00	98,00

Para o cálculo do consumo anual, considerou-se que a planta opera por 24h/dia, durante 333 dias/ano. Considerou-se que a planta trabalha com mais 2 operadores e 1 engenheiro químico, além da mão-de-obra fixa. E também foi considerado que o produtor possui o selo “Combustível Social” sofrendo a incidência de R\$12,59/m³ de biodiesel referente ao PIS/PASEP e a incidência de R\$57,53/m³ de biodiesel referente à COFINS. Os custos variáveis são apresentados nas Tabelas 5.33 e 5.34.

Tabela 5.33 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando a tecnologia com fluido supercrítico.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	0,47	3.721.536,67
Metanol (m ³)	17.881,33	1.500,00	26.821.995,31
Energia	-	-	1.177.939,20
PIS/PASEP	12,59	12,59	116.904,48
COFINS	57,53	57,53	534.194,98
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			32.523.722,64

Tabela 5.34 - Custos variáveis de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando com fluido supercrítico.

Descrição	Consumo Anual	Custo Unitário (R\$)	Custo Anual (R\$)
Matéria-prima (kg)	7.992.000,00	2,20	17.582.400,00
Metanol (m ³)	17.881,33	1.500,00	26.821.995,31
Energia	-	-	1.177.939,20
PIS/PASEP	12,59	12,59	116.904,48
COFINS	57,53	57,53	534.194,98
Mão-de-obra	-	-	151.152,00
Total Custos Variáveis			46.384.585,97

Assim como nas outras tecnologias, foi realizado um estudo de sensibilidade da variação do preço de venda do biodiesel em relação aos custos totais. As influências do preço do biodiesel na taxa interna de retorno, na receita total e no tempo de retorno são apresentadas nas Tabelas 5.35 e 5.36.

Tabela 5.35 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando tecnologia com fluido supercrítico, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
4,00	38.530.843,56	13,29%	4,25
4,50	43.173.595,01	31,04%	2,19
5,00	47.816.346,45	47,08%	1,47
5,50	52.459.097,90	62,49%	1,11
6,00	57.101.849,34	77,65%	0,89
6,50	61.744.600,79	92,70%	0,74
7,00	66.387.352,23	107,69%	0,64

Tabela 5.36 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando tecnologia com fluido supercrítico, na receita total, na taxa interna de retorno e no tempo de retorno.

Preço Biodiesel (R\$/L)	Receita Total (R\$)	TIR	Tempo de retorno (anos)
5,50	52.459.097,90	13,58%	4,19
6,00	57.101.849,34	31,28%	2,17
6,50	61.744.600,79	47,30%	1,47
7,00	66.387.352,23	62,71%	1,11
7,50	71.030.103,68	77,87%	0,89
8,00	75.672.855,12	92,91%	0,74
8,50	80.315.606,57	107,91%	0,64

As Figuras 67 e 68 mostram a influência do preço de venda do biodiesel no valor da taxa interna de retorno. Observa-se que, para o biodiesel de óleo de fritura, o valor mínimo de venda do biodiesel deve ser R\$4,323/L para que o processo seja economicamente atrativo. Já para o biodiesel de óleo de pinhão manso, o valor mínimo de venda deve ser R\$5,815/L.

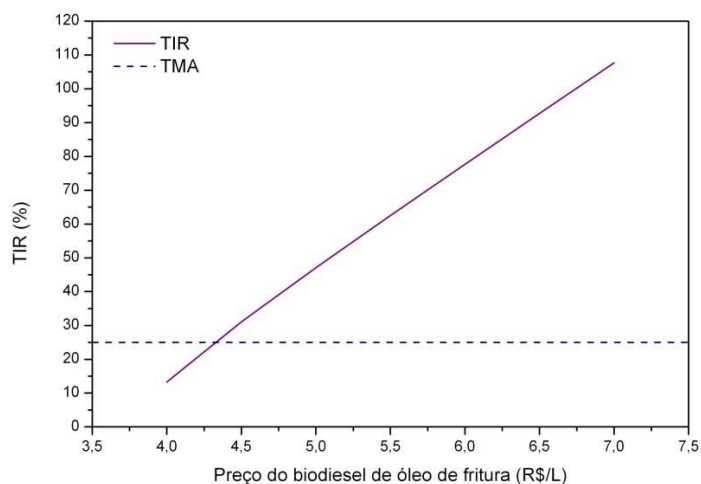


Figura 67 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando fluido supercrítico, na taxa interna de retorno

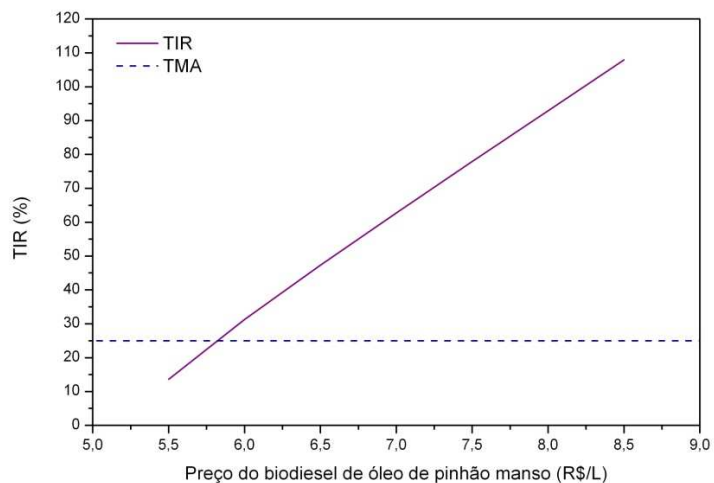


Figura 68 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando fluido supercrítico, na taxa interna de retorno

As Figuras 69 e 70 mostram a influência do preço de venda do biodiesel sobre o tempo de retorno do projeto. À medida que o preço de venda do biodiesel aumenta, o tempo de retorno diminui. Observa-se também que, quando a taxa interna de retorno é menor que a taxa mínima de atratividade, são obtidos os maiores tempos de retorno.

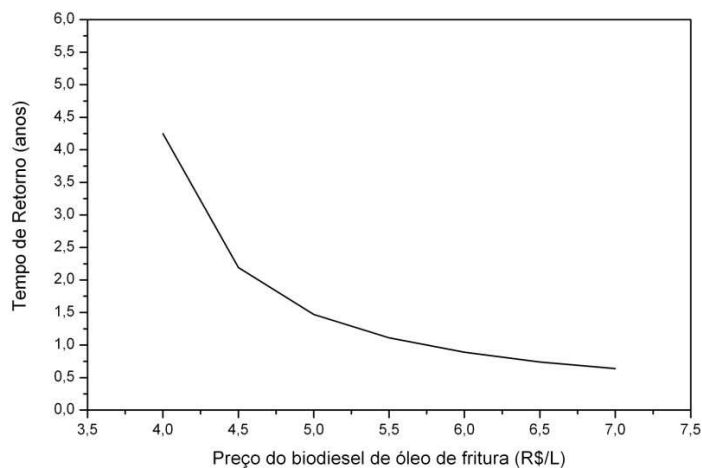


Figura 69 - Influência do preço do biodiesel de óleo de fritura, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

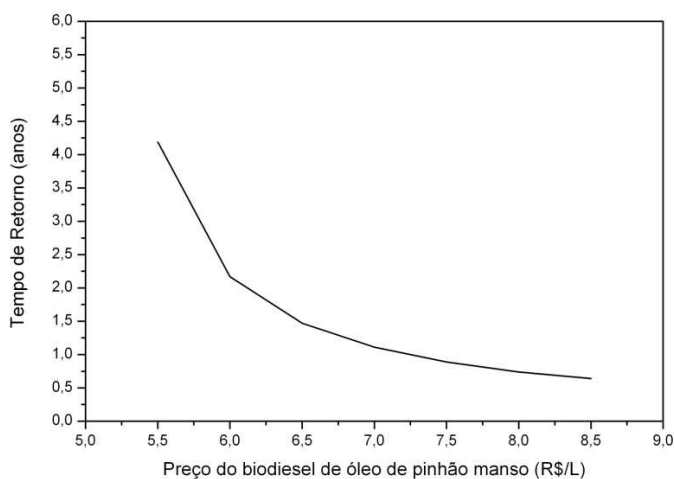


Figura 70 - Influência do preço do biodiesel de óleo de pinhão manso, utilizando radiação de microondas, no tempo de retorno

De acordo com a análise realizada, foi adotado o preço de venda para o biodiesel de óleo de fritura de R\$4,60/L e para o biodiesel de óleo de pinhão manso de R\$6,10/L. O faturamento da planta para as duas matérias-primas são apresentados nas Tabelas 5.37 e 5.38. Observa-se que o preço de venda do biodiesel produzido por esse processo é mais elevado que os processos convencional e com uso de radiação de microondas, visto que o mesmo comportamento foi observado com o investimento fixo.

Tabela 5.37 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando tecnologia com fluido supercrítico.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	9.285.502,89	4,60	42.713.313,29
Glicerol (kg)	816960,00	1,70	1.388.832,00
Faturamento Anual			44.102.145,29

Tabela 5.38 - Faturamento da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia com fluido supercrítico.

Produtos	Produção Anual	Preço Unitário (R\$)	Receita (R\$)
Biodiesel (L)	9.285.502,89	6,10	56.641.567,63
Glicerol (kg)	816960,00	1,70	1.388.832,00
Faturamento Anual			58.030.399,63

Todas as variáveis necessárias para a determinação do fluxo de caixa estão apresentadas na Tabela 5.39. A taxa interna de retorno foi calculada de acordo com os fluxos de caixa apresentados nas Tabelas D5 e D6 (ANEXO VI).

Tabela 5.39 - Análise do fluxo de caixa para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura e de pinhão manso utilizando fluido supercrítico.

Discriminação	Óleo de Fritura	Óleo de Pinhão Manso
Investimento (IT)	R\$ 20.941.141,30	R\$ 20.941.141,30
Valor Residual (VR)	Nulo	nulo
Capital de Giro (CG)	11,28%	11,28%
Custo Variável (CV)	R\$ 32.523.722,64	R\$ 46.384.585,97
Custo Fixo (CF)	R\$ 1.080.336,00	R\$ 1.080.336,00
Receita (R)	R\$ 44.102.145,29	R\$ 58.030.399,63
Vida útil	10 anos	10 anos
Imposto (IR)	25,00%	25,00%
Depreciação (DPR)	R\$ 2.094.114,13	R\$ 2.094.114,13
Taxa mínima atrativa (TMA)	25,00%	25,00%
Taxa de Retorno Interna (TRI)	34,33%	34,57%
Lucro	R\$ 10.498.086,65	R\$ 10.565.477,66
Tempo de Retorno (TR)	1,99 anos	1,98 anos

Nas Tabelas 5.40 e 5.41 são apresentados os fluxos de caixa reduzidos em função do volume de produção de biodiesel de óleo de fritura e óleo de pinhão manso utilizados para a determinação do ponto de nivelamento.

Tabela 5.40 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando fluido supercrítico.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos R\$	Custos Variáveis R\$	Custo Total R\$	Vendas R\$
0	1.080.336,00	0,00	1.080.336,00	0,00
25	1.080.336,00	8.130.930,66	9.211.266,66	11.025.536,32
50	1.080.336,00	16.261.861,32	17.342.197,32	22.051.072,65
75	1.080.336,00	24.392.791,98	25.473.127,98	33.076.608,97
100	1.080.336,00	32.523.722,64	33.604.058,64	44.102.145,29

Tabela 5.41 - Fluxo de caixa reduzido em função do volume de produção para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando fluido supercrítico.

Volume de Produção (%)	Custos Fixos R\$	Custos Variáveis R\$	Custo Total R\$	Vendas R\$
0	1.080.336,00	0,00	1.080.336,00	0,00
25	1.080.336,00	11.596.146,49	12.676.482,49	14.507.599,91
50	1.080.336,00	23.192.292,99	24.272.628,99	29.015.199,82
75	1.080.336,00	34.788.439,48	35.868.775,48	43.522.799,72
100	1.080.336,00	46.384.585,97	47.464.921,97	58.030.399,63

A partir das Figuras 71 e 72 observa-se que o ponto de nivelamento para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura é em torno de 17% e para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso é em torno de 16% da capacidade nominal da planta.

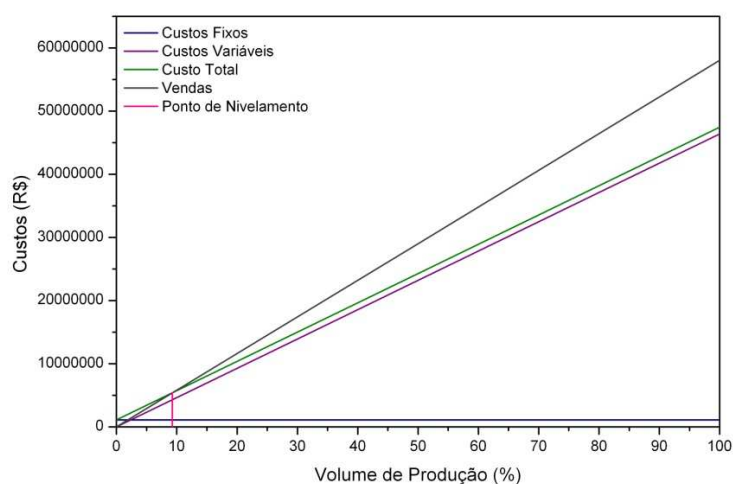


Figura 71 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas

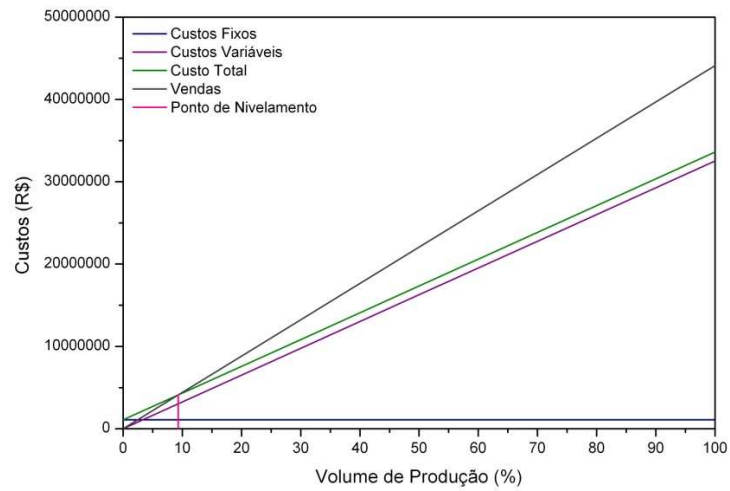


Figura 72 - Influência do volume de produção nos custos e na receita para a planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas

Apesar do preço do biodiesel a ser vendido, usando o processo com fluido supercrítico ser mais alto, o ponto de nivelamento encontrado para essa planta foi similar aos calculados para os outros processos, o que comprova a viabilidade econômica dos processos propostos.

CAPÍTULO VI CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente estudo, procurou-se atingir os objetivos inicialmente propostos, quanto à produção de biodiesel de óleo de pinhão manso extraído pela técnica de prensagem contínua e de óleo de fritura. Foram comparadas as técnicas de produção com utilização de aquecimento convencional, aquecimento por radiação de microondas e utilização de fluido supercrítico. Para as três tecnologias utilizadas, verificou-se a formação de ésteres metílicos em diversas condições operacionais estudadas comprovando a viabilidade técnica dos processos.

Para a reação de transesterificação alcalina do óleo de pinhão manso com utilização de aquecimento convencional, verificou-se que são necessários 30 minutos de reação utilizando uma concentração inicial de 1,0% p/p de KOH, temperatura reacional de 80°C e relação molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1 para se obter 96,27% de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

Para a reação de transesterificação alcalina de óleo de pinhão manso com metanol através do aquecimento por radiação de microondas são necessários 30 segundos de reação utilizando uma concentração inicial de 1,0% p/p de KOH e relação molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1 para se obter 92,92% de conversão. Quando óleo de fritura foi utilizado como matéria-prima foram necessários apenas 20 segundos de reação para se obter 99% de conversão. Os elevados valores de conversão obtidos com o auxílio das microondas, em pequenos intervalos de tempo, confere a esta técnica uma enorme vantagem frente ao método convencional.

Para a reação de transesterificação com utilização de CO₂ supercrítico são necessários 45 minutos de reação sob uma pressão de 150bar e temperatura de 100°C para se obter 96,4% p/p de conversão mássica da reação com a utilização de 1,0% p/p de KOH como catalisador e uma relação molar metanol/óleo de 6:1.

De acordo com o estudo econômico dos processos utilizados foi possível verificar que a transesterificação alcalina com uso de radiação de microondas se mostrou a tecnologia com menor custo quando comparada as demais utilizadas neste trabalho. Observa-se também que o preço do biodiesel final sofre grande influência do preço do óleo vegetal, sendo o biodiesel de óleo de fritura o que possui os menores preços para todas as tecnologias.

A necessidade de utilização de equipamentos de alta pressão, na tecnologia com fluido supercrítico, levou a um grande aumento no preço do biodiesel levando a uma relação custo-benefício desfavorável frente às condições de mercado do biodiesel atuais no Brasil.

A tecnologia com uso de radiação microondas apresentou os melhores resultados de preço do biodiesel, sendo R\$1,75 o preço do biodiesel de óleo de fritura e R\$3,25 o preço do biodiesel de óleo de pinhão manso. Vale lembrar que não existem na literatura trabalhos referentes à utilização industrial da tecnologia de microondas voltada para a produção de biodiesel. Este trabalho comprova a necessidade da realização de estudos de simulação em plantas industriais com uso de microondas para a produção de biodiesel utilizando diversas matérias-primas e condições operacionais a fim de otimizar as variáveis desta tecnologia.

Diante dos resultados encontrados, propõem-se como sugestões:

- a avaliação da técnica de transesterificação utilizando microondas como uma possibilidade para reações em fluxo contínuo em substituição às tradicionais reações em batelada;
- a avaliação da reação de transesterificação alcalina com uso de etanol, para que seja possível a comparação com os resultados obtidos com metanol;
- a avaliação da utilização de radiação microondas em reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos;
- a avaliação da possibilidade de aperfeiçoamento do processo a fim de utilizar relações molares álcool/óleo menores;
- promover mudanças no equipamento microondas visando a otimização do processo;
- realizar estudo da cinética da reação de transesterificação alcalina utilizando as três tecnologias.

CAPÍTULO VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo (ANP) - Disponível em < <http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acessado em 4 de agosto de 2010.

Agência Nacional de Petróleo (ANP) - Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637)>. Acessado em 07 de março de 2009.

AJIWE, V. I. E., OKEK, C. A., AGBO, H. U., DGUNLEYE, G. A., EKWUOZOR, S. C., Extraction, characterization and industrial uses of velt-tamarind, physic-nut and nicker-nut seed oils. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 297-299, 1996.

AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O.; Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, **Bioresource Technology**, v. 85, p. 253-256, 2002.

ANTOLÍN, G., TINAUT, F. V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A. I., Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Tecnology**, v. 83, pp. 111-114, 2002.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices. 4. ed. Champaign, v. 3, 1993.

ARAUJO, V. K. W. S., Avaliação de custos para a produção de biodiesel a partir de óleos residuais fritura. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AZCAN, N.; DANISMAN, A.; Alkali catalyzed transterification of cottonseed oil by microwave irradiation, **Fuel**, v. 86, p. 2639-2644, 2007.

AZCAN, N.; DANISMAN, A.; Microwave Assisted Transesterification of Rapeseed Oil, **Fuel**, v 87 p 1781–1788, 2008.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho – na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, 1ª Edição. 198p. 2007.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M.; SABADINI, E. C. F. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v.24, p.901, 2001.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. First Edition, New York, USA; Elsevier, 1991.

BARRETO, C. C. K. Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2009.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, Issue 6, p. 1716-1721, 2008.

BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; QASIM, M.; ATA-UR-REHMAN. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, p. 2961-2966, 2008.

BIODIESELBR, Biodiesel no Brasil. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em 4 de março de 2010.

BIODIESELBR, Biodiesel no Mundo. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em 4 de março de 2010.

BIODIESELBR, História e Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em 4 de março de 2010.

BRAGA, R. Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará. 3 ed. In: Congresso Brasileiro de Florestas Tropicais, 2, 1976, Mossoró Anais. Escola Superior de Agricultura de Mossoró, p. 412-413 (Coleção Mossoroense, v. XLII). *Apud* ARRUDA, F. P. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P. de; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido Nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, PB. v.8, n. 1, p. 789-799, 2004.

CÁCERES, D. R.; PORTAS, A. A.; ABRAMIDES, J. E. Pinhão-manso. 2007. Disponível em <http://www.infobibos.com/Artigos/2007_3/pinhaomanso/index.htm>. Acessado em 19 de dezembro de 2009.

CAMARGOS, R. R. S., Avaliação da viabilidade de se Produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2005.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**, v. 84, p. 347-351, 2005.

CAVALCANTI, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CORTESÃO, M. Culturas tropicais: plantas oleaginosas. Lisboa: Clássica p. 231, 1953 *Apud* ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido Nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, PB. v.8, n. 1, p. 789-799, 2004.

COSTA, A. C. F. M., SARUBO-JUNIOR, P., VIEIRA, D. A., SILVA, V. J., BARROS, T. S., CORNEJO, D. R., KIMINAMI, R. H. G. A., Síntese, por reação de combustão em forno de

microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica*, v.55, no.333, p.78-83, 2009.

CUNHA, M. L., CANTO, M. W., MARSAIOLI JR, A., Secagem de café cereja descascado por ar quente e microondas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.23, no.3, p.381-385, 2003.

DAEYEAN MICROWAVES TECH. Disponível em < <http://www.mwoparts.com/>> acessado em 15 de agosto de 2010.

DAMBISKI, L. Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion & Management**, v. 43, p. 2349-2346, 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 923-927, 2009a.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 113-118, 2009b.

DESHPANDE, A.; ANITESCU, G.; RICE, P. A.; TAVLARIDES, L. L. Supercritical biodiesel production and power cogeneration: Technical and economic feasibilities. **Bioresource Technoogy**, v. 101, p. 1834-1843, 2010.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, n.12, p. 1297-1302, 1998.

DIVAKARA, B. N.; UPADHYAYA, H. D.; WANI, S. P.; LAXMIPATHI GOWDA, C. L. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L.: A review. **Applied Energy**, v. 87, p. 732-742, 2010.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. **Energy Fuels**, v.18, n°.1, p.77–83, 2004.

DOUGLAS, J.M., Conceptual Design of Chemical Processes, Mc-Graw Hill, International Editions, Chemical Engineering Series, 1988. *Apud* MENDES, M. F. Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO₂ Supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy Fuels**, v.16, p.443–50, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRYGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5491–5499, 2005.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2927–2931, 1999.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIR, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, nº 1, p. 19-23, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesteritified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, nº.10, p.1638-1643, 1984.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass Bioenergy**, v.28, p.601–5, 2005.

GÓMES, E. O. A Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma Visão Perspectiva, Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/pirolise.html>>, Ambiente Brasil-Ambiente, 2005. Acessado em 7/12/2009

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl esters from Lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, no. 6, p. 475-476, 1973.

HAWASH, S.; KAMAL, N.; ZAHER, F.; KENAWI, O.; EL DIWANI, G. Biodiesel fuel from Jatropha oil vnon-catalytic supercritical methanol transesterification. **Fuel**, v. 88, p. 579-582, 2009.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, p. 442-447, 2007.

HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.46, p. 6360-6365, 2007.

HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M. P.; NOVELLA, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. **Fuel**, v.86, p.1641–1644, 2007.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. Câmara dos Deputados. Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Brasília, 2004.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M.; CATA, C. J. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process, **Chinese Journal of Catalysis**, v.27, n°.5, p.391–396, 2006.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2735-2740, 2010.

IM- IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS, Como funciona? Disponível em <http://www.irradiacaodemicroondas.com.br/como_funciona.html>. Acessado em 4 de junho de 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2005.

JETBIO, História do Biodiesel. Disponível em <http://www.jetbio.com.br/destaque_02.asp>. Acessado em 10 de março de 2010.

KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources Conservation and Recycling**, v. 50, p. 442-458, 2007.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: *Fuels and Chemicals from Biomass*, Washington, p. 172-208, 1997. Disponível em <http://journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf>. Acessado em 27 de julho de 2010.

KPOVIESSI, D. S. S.; MOUDACHIROU, M.; SOUMANOU, M. M.; KOSSOUOH, C.; ACCROMBESSI, G. C. Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (*Jatropha curcas*) de différentes régions du Bénin. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, Issues 10-11, p. 1007-1012, 2004.

KULKARNI, M. G.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 8, p. 1056-1062, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 289-295, 2004.

- LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRAB, R.; ARYUSUKB, K.; KRISNANGKURA, K.; Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, **Fuel Processing Technology**, v.89, p.1330-1336, 2008.
- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.87, p.883–890, 2006.
- LIANG, X.; GAO, S.; WU, H.; YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 701-704, 2009.
- LIMA, O. R. Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.
- LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; BRUCE, D. A.; SUWANNAKAM, K.; LIU, Y.; LOPES, D. E. The catalysis of biodiesel synthesis. **Catalysis**, v. 19, p. 41-83, 2006.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091-1096, 2009.
- MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A., The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**, v. 41, no. 5, p. 1261-1264, 1998.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review, **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.
- MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029-2033, 2004.
- MAGALHÃES, R. S., LIMA, R. M. F., SOUZA, H. A., O uso de microondas para determinação de umidade de bauxita. **Rem: Rev. Esc. Minas**, v.56, no.4, p.255-259, 2003.
- MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; STRAGEVITCH, L. Estudo da avaliação do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a massa específica e viscosidade cinemática. Anais do I Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel: Artigos técnico-científicos, v. 1, p. 272-276, 2006.
- MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2160-2164, 2008.
- MARCINIUK, L. L., Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, 2007.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N.; Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, **Bioresource Technology**, v 97, p 1392–1397, 2006.

MENDES, M. F. Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO2 Supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

Ministérios de Minas e Energia (MME) – Disponível em <http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html> Acessado em 07 de setembro de 2010.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, p. 144, 1998.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 19-24, 1996.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, nº 4, p. 531-537, 2000.

NOVA CEDAE, Estrutura Tarifária. Disponível em <http://www.cedae.com.br/div/ESTRUTURA_TARIFARIA_DE_AGOSTO_DE_2010.pdf>. Acessado em 29 de agosto de 2010.

O GLOBO, Economia. Disponível em <<http://oglobo.globo.com/economia/indicadores/>>. Acessado em 30 de julho de 2010.

OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; BARROS JÚNIOR, M. C. Avaliação Preliminar da Viabilidade de Produção de Biodiesel a Partir de Grãos Defeituosos de Café, **Revista Brasileira de Armazenamento**, nº. 7, p. 74-77, 2003. *Apud* SILVA FILHO, A. A., Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Tecbio*, 68 p., 2003.

PECORADO, E. DAVOLOS, M. R., JAFELICCI JR., M, Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. **Química Nova**, v. 20, p. 89-92, 1997.

PEREIRA, C. S. S., Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PEREIRA, F. E. A. Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade de Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L. H.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J.; D'OCA, M. G. M.; Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation, **Fuel**, v 87 p 2838–2841, 2008.

PERRY, R.H., GREEN, D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6a e 7a edição, McGraw-Hill.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. Plant design and economics for chemical engineers. 4^o edition. McGraw-Hill International editions, 1991.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

PIGHINELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v 84, p 335–340, 2005.

RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. **Fuel**, v. 86, p. 2650-2659, 2007.

RIBEIRO, A. P. B., MOURA, J. M. L. N., GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*, *Química Nova*, Vol. 30, N^o. 5, p. 1295-1300, 2007.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. glicerol de biodiesel. Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n^o 37, p. 44-51, 2007.

RODRIGUES, V. Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, 2008.

ROSINI, F., NASCENTES, C. C., NÓBREGA, J. A., Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, no. 6, p. 1012-1015, 2004.

SAHOO, P. K.; DAS, L. M. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. **Fuel**, v. 88, p. 1588-1594, 2009.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225-231, 2001.

SANTANA, G. C. S. Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

SANTOS, J. A. Curso de Engenharia Econômica, Petrobrás – SEDES/CENNOR, Bureau Gráfica e Editores Ltda, 1990. *Apud* MENDES, M. F. Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO₂ Supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SANTOS, V.; LONGO, E.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E.; Influência do uso do forno de microondas ou convencional na síntese de ZrO₂. *Cerâmica*, v.54, n. 332, p.451-455, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transterification of Vegetable Oils: a Review, **J. Bras. Chem. Soc.**, v. 9, n^o. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA FILHO, A. A., Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hidrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205-210, 2010.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.

SILVA, F. A., MAXIMO, G. J., MARSALOLI JR, A., SILVA, M. A. A. P., Impacto da secagem com microondas sobre o perfil sensorial de amêndoas de noz macadâmia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, no. 3, p. 553-561, 2007.

SILVEIRA, J. C. Contribution a l'étude du pulgère aux illes duCap Vert. In: INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA (Campina, SP). Anais. Campinas, 1934.v.6, p. 116-126. *Apud* MELLO, V. S.; TRAJANO, M. F.; FAUSTINO, L. M.; TORRES, T. F. T. O.; JÚNIOR, I. B. M. Estudo para a utilização da semente do pinhão manso na produção de biocombustível. In: 2^o Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Recife-PE, 2009. Disponível em <<http://www.abq.org.br/biocom/2009/trabalhos/-7-4564.htm>>. Acessado em 10 de junho de 2010.

SINGH, R. K.; PADHI, S. K. Characterization of jatropha oil for the preparation of biodiesel. **Nat. Prod. Radiance**, v. 8, p. 127-132, 2009.

SONG, E. S.; LIM, J. W.; LEE, H. S.; LEE, Y. W. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, p. 356-363, 2008.

SRIKANTHA, P. V. R. A search for an appropriate technology for village oil industry. AIDA: Lucknow (India) Publications.1980. *Apud* SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. B.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from crude pal oil by two-step reaction with a microwave system. **Fuel**, v. 89, p. 2140-2144, 2010a.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. B.; TONGURAI, C. Production of ethyl ester from esterified crude pal oil by microwave with dry washing bleaching earth. **Applied Energy**, v. 87, p. 2356-2359, 2010b.

TOLMASQUIM, M. T., GUERREIRO, A., GORINI, R.; Matriz energética brasileira: uma perspectiva. *Novos estudos CEBRAP*, v. 79, p. 47-69, 2007.

TSAI, W. T.; LIN, C.; YEH, C. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 838-857, 2007.

VALLE, P. W. P. A. Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

VALLE-RIESTRA, J.F., Project Evaluation in the Chemical Process Industries, McGraw-Hill Company, 1983. *Apud* MENDES, M. F. Estudo do Processo da Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO₂ Supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalust. **Fuel**, v. 88, p. 625-628, 2009.

ZAHER, F. A.; MEGAHED, O. A.; EL KINAWY, O. S. Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. **Energy Sources**, v. 25, p. 819-826, 2003.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, **Bioresource Technology**, v.89, p.1–16, 2003a.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, **Bioresource Technology**, v.90, p.229–240, 2003b.

Sites:

www.anp.gov.br

www.mme.gov.br

www.receita.fazenda.gov.br

www.sco.if.usp.br

www.stuartchange.org

www.ruralbioenergia.com.br

www.bloomingtrade.com.br

ANEXO I

Resolução ANP nº 7, de 19/03/2008 – 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 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

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 do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 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

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008
(Anexo à Resolução ANP nº 7/2008)

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Tabela A1 - Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa

NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

Tabela A2 - Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

Tabela A3 - Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)

EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela A4 - Especificação 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.

ANEXO II

Espectros de absorção no infravermelho

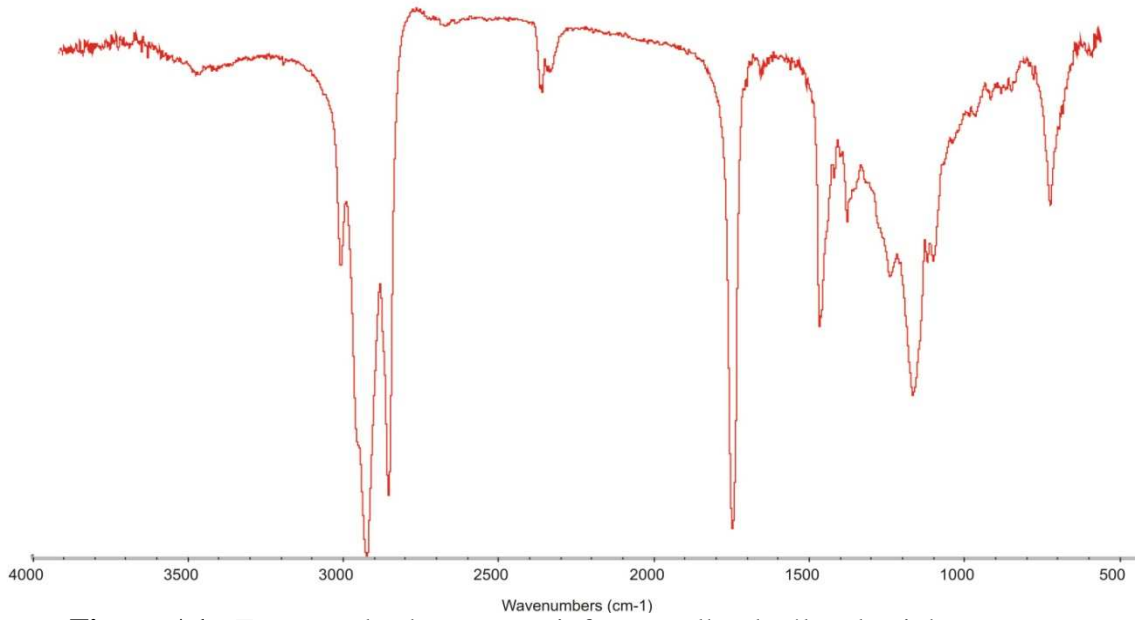


Figura A1 - Espectro de absorção no infravermelho do óleo de pinhão manso

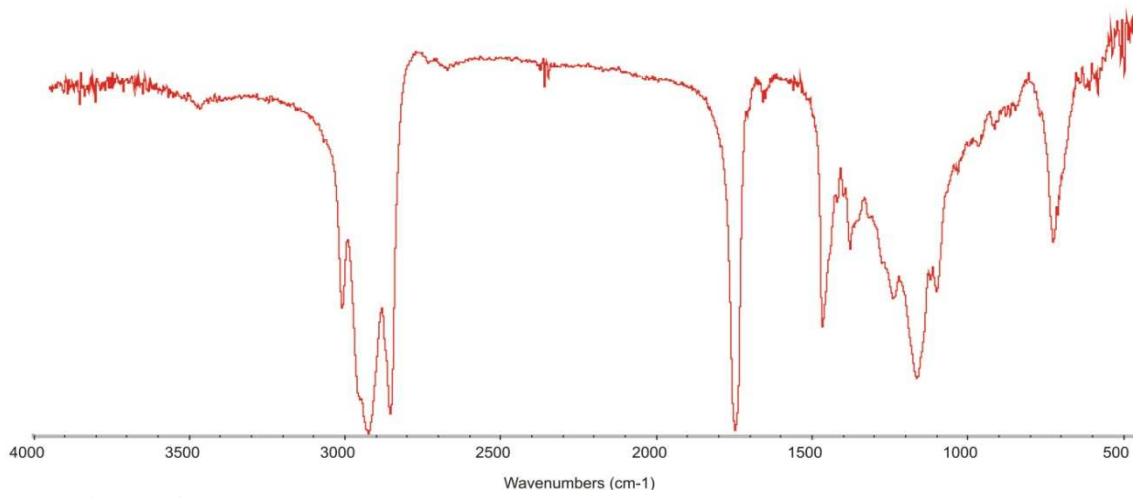


Figura A2 - Espectro de absorção no infravermelho do óleo de soja de fritura

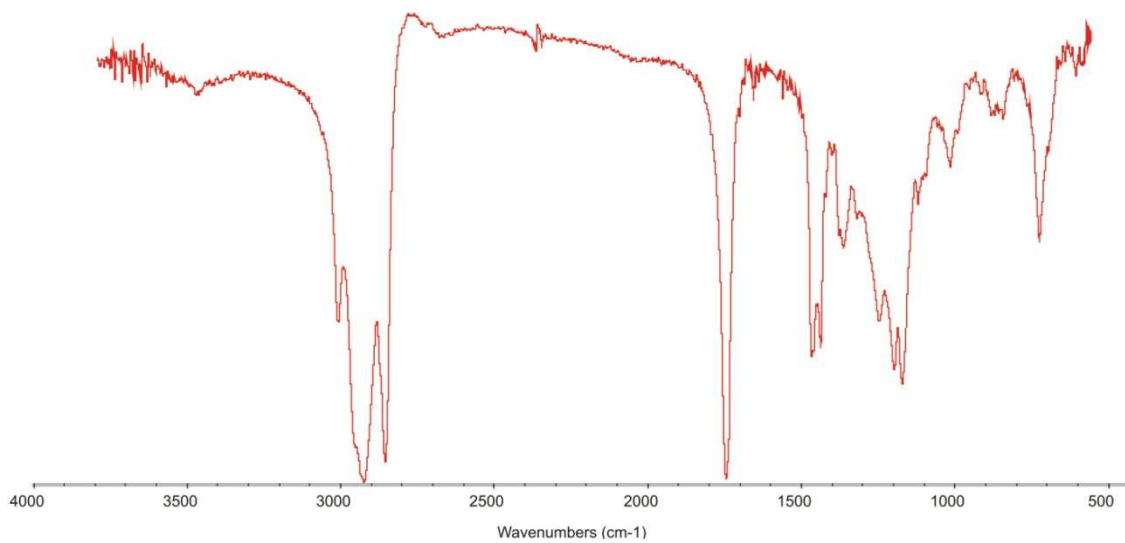


Figura A3 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina convencional.

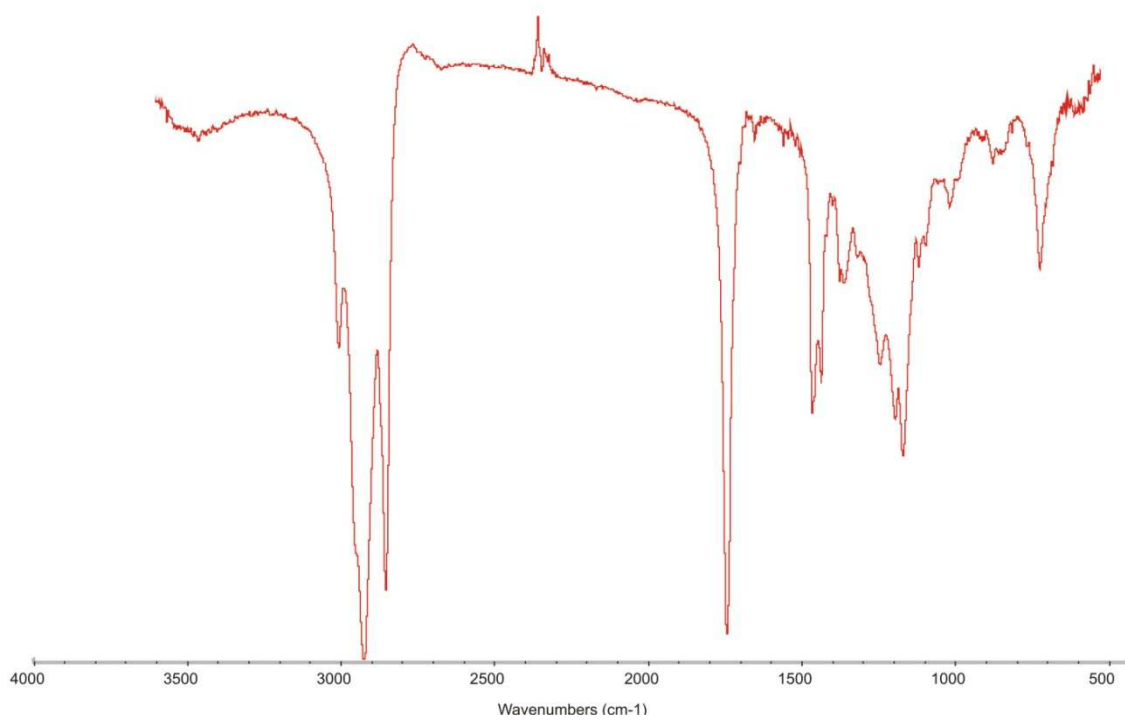


Figura A4 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo KOH o catalisador.

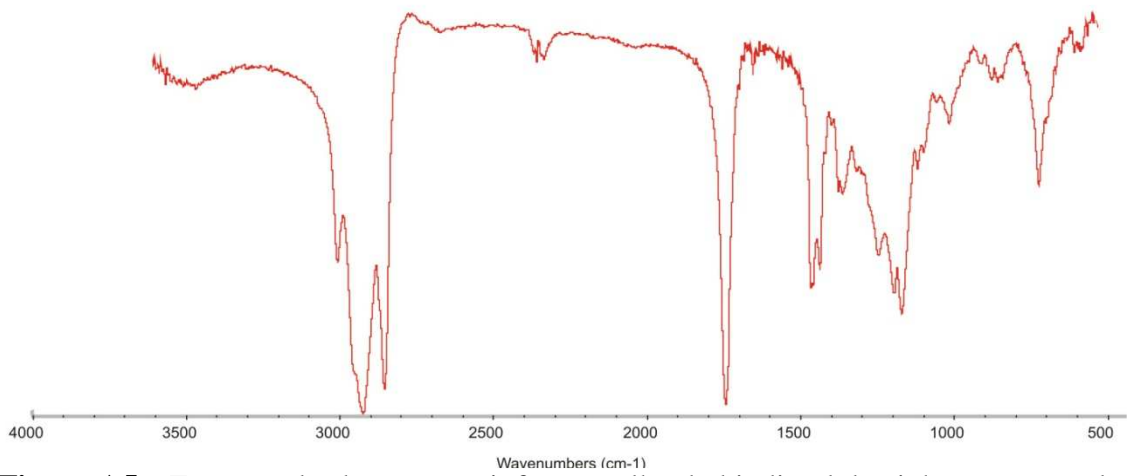


Figura A5 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de pinhão manso pela transesterificação alcalina com utilização de microondas, sendo NaOH o catalisador.

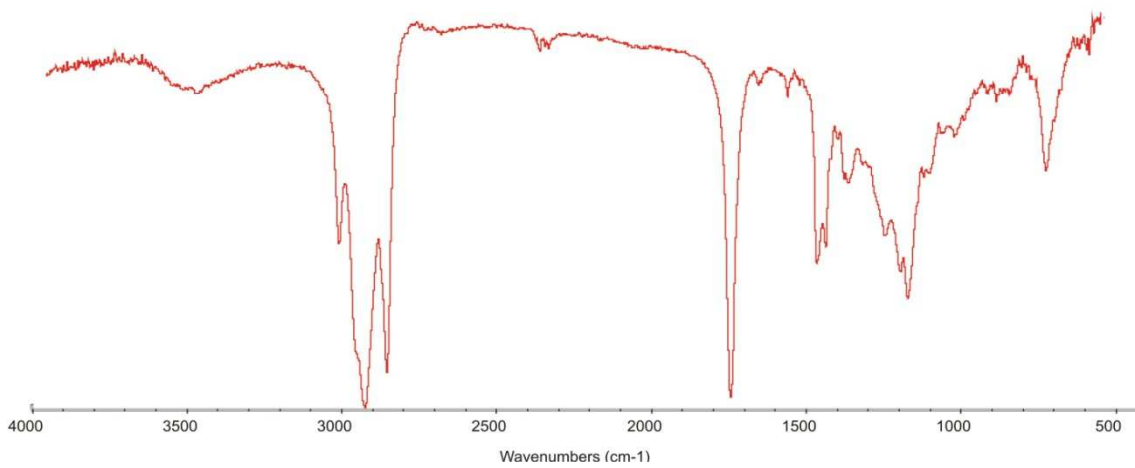


Figura A6 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de óleo de fritura pela transesterificação alcalina com utilização de microondas

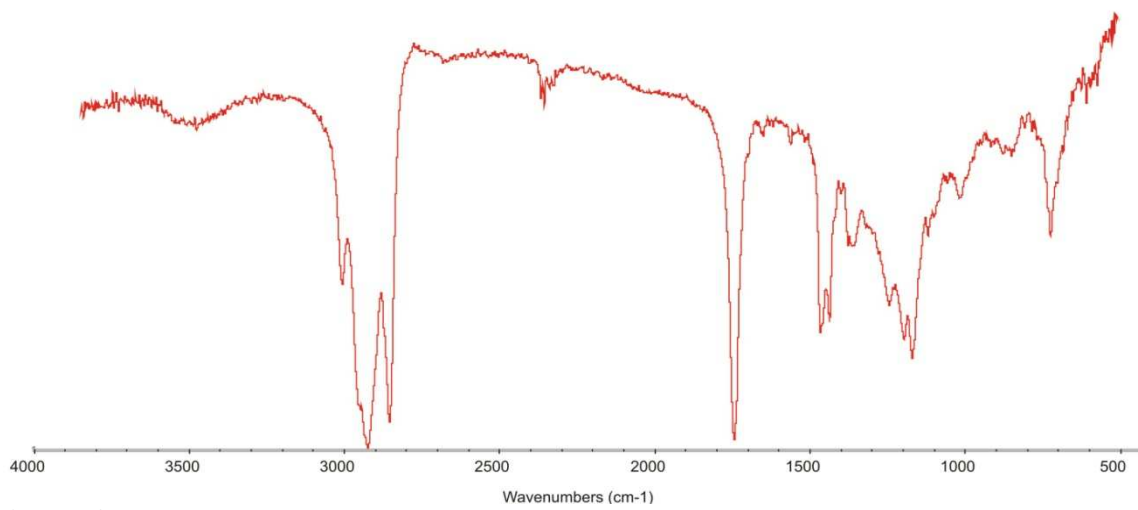


Figura A7 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de óleo de pinhão manso que passou pelo processo de secagem pela transesterificação alcalina com utilização de microondas

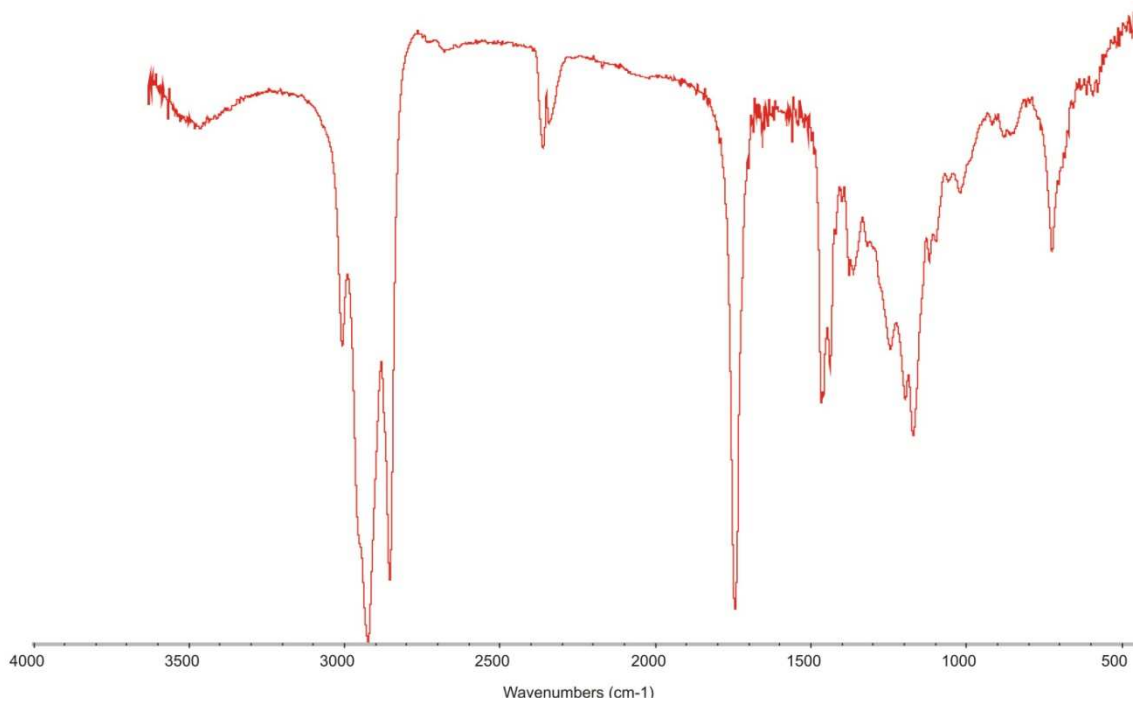


Figura A8 – Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel de óleo de pinhão pela transesterificação alcalina com utilização de fluido supercrítico

ANEXO III

Custos de mão-de-obra

Quadro 1 – Custos com mão-de-obra

Mão-de-obra	Nº Pessoas	Salário	Encargos	Custo Mensal	Custo Anual
Gerente Geral	1	R\$ 7.000,00	88%	R\$ 13.160,00	R\$ 157.920,00
Chefe de Área	1	R\$ 4.500,00	88%	R\$ 8.460,00	R\$ 101.520,00
Analista	1	R\$ 3.000,00	88%	R\$ 5.640,00	R\$ 67.680,00
Contador	1	R\$ 2.500,00	88%	R\$ 4.700,00	R\$ 56.400,00
Operador	1	R\$ 1.100,00	88%	R\$ 2.068,00	R\$ 24.816,00
Total	5			R\$ 34.028,00	R\$ 408.336,00

ANEXO IV

Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004

Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS sobre as receitas decorrentes da venda desse produto, altera a Lei nº 10.451, de 10 de maio de 2002, e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA, no uso das atribuições que lhe confere o art. 62 da Constituição, adota a seguinte Medida Provisória, com força de lei:

CAPÍTULO I

DO REGISTRO ESPECIAL DE PRODUTOR OU IMPORTADOR DE BODIESEL

Art. 1º As atividades de importação ou produção de biodiesel deverão ser exercidas, exclusivamente, por pessoas jurídicas constituídas na forma de sociedade sob as leis brasileiras, com sede e administração no País, beneficiárias de concessão ou autorização da Agência Nacional de Petróleo - ANP, em conformidade com o inciso XVI do art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e que mantenham Registro Especial junto à Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda.

§ 1º É vedada a comercialização e a importação do biodiesel sem a concessão do Registro Especial.

§ 2º A Secretaria da Receita Federal expedirá normas complementares relativas ao Registro Especial e ao cumprimento das exigências a que estão sujeitas as pessoas jurídicas, podendo, ainda, estabelecer:

I - obrigatoriedade de instalação de medidor de vazão do volume de biodiesel produzido;

II - valor mínimo de capital integralizado; e

III - condições quanto à idoneidade fiscal e financeira das mesmas empresas e de seus sócios ou diretores.

Art. 2º O Registro Especial poderá ser cancelado, a qualquer tempo, pela Secretaria da Receita Federal se, após a sua concessão, ocorrer qualquer dos seguintes fatos:

I - desatendimento dos requisitos que condicionaram a sua concessão;

II - cancelamento da concessão ou autorização instituída pelo inciso XVI do art. 8º da Lei nº 9.478, de 1997, expedida pela ANP;

III - não-cumprimento de obrigação tributária principal ou acessória, relativa a tributo ou contribuição administrado pela Secretaria da Receita Federal;

IV - utilização indevida do coeficiente de redução diferenciado de que trata o § 1º do art. 5º; ou

V - prática de conluio ou fraude, como definidos na Lei nº 4.502, de 30 de novembro de 1964, ou de crime contra a ordem tributária, previsto na Lei nº 8.137, de 27 de dezembro de 1990, ou de qualquer outra infração cuja tipificação decorra do descumprimento de normas reguladoras da produção, importação e comercialização de biodiesel, após decisão transitada em julgado.

§ 1º Para os fins do disposto no inciso III deste artigo, a Secretaria da Receita Federal poderá estabelecer a periodicidade e a forma de comprovação do pagamento dos tributos e contribuições

devidos, inclusive mediante a instituição de obrigação acessória destinada ao controle da produção ou importação, da circulação dos produtos e da apuração da base de cálculo.

§ 2º Cancelado o Registro Especial, o estoque de matérias-primas, produtos em elaboração e produtos acabados, existente no estabelecimento da pessoa jurídica, será apreendido, podendo ser liberado se, no prazo de noventa dias, contado da data do cancelamento, for sanada a irregularidade que deu causa à medida.

§ 3º Do ato que cancelar o Registro Especial caberá recurso ao Ministro de Estado da Fazenda.

CAPÍTULO II

DAS ALÍQUOTAS DAS CONTRIBUIÇÕES

Art. 3º A Contribuição para o PIS/PASEP e a Contribuição Social para o Financiamento da Seguridade Social - COFINS incidirão, uma única vez, sobre a receita bruta auferida, pelo produtor ou importador, com a venda de biodiesel, às alíquotas de seis inteiros e quinze centésimos por cento e vinte e oito inteiros e trinta e dois centésimos por cento, respectivamente.

Art. 4º O importador ou fabricante de biodiesel poderá optar por regime especial de apuração e pagamento da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS, no qual os valores das contribuições são fixados, respectivamente, em R\$ 120,14 (cento e vinte reais e quatorze centavos) e R\$ 553,19 (quinhentos e cinquenta e três reais e dezenove centavos) por metro cúbico.

§ 1º A opção prevista neste artigo será exercida, segundo termos e condições estabelecidos pela Secretaria da Receita Federal, até o último dia útil do mês de novembro de cada ano-calendário, produzindo efeitos, de forma irrevogável, durante todo o ano-calendário subsequente ao da opção.

§ 2º Excepcionalmente, a opção poderá ser exercida até o último dia útil do terceiro mês subsequente ao de publicação desta Medida Provisória, produzindo efeitos, de forma irrevogável, para o ano de 2005, a partir do primeiro dia do quarto mês subsequente ao de publicação desta Medida Provisória.

§ 3º Sem prejuízo do disposto no § 2º, o importador ou o fabricante de biodiesel poderá adotar antecipadamente o regime especial de que trata este artigo, a partir do primeiro mês subsequente ao de publicação desta Medida Provisória, não se lhes aplicando as disposições do art. 15.

§ 4º A pessoa jurídica que iniciar suas atividades no transcorrer do ano poderá efetuar a opção de que trata o **caput** no mês em que começar a fabricar ou importar biodiesel, produzindo efeitos, de forma irrevogável, a partir do primeiro dia desse mês.

§ 5º A opção a que se refere este artigo será automaticamente prorrogada para o ano-calendário seguinte, salvo se a pessoa jurídica dela desistir, nos termos e condições estabelecidos pela Secretaria da Receita Federal, até o último dia útil do mês de novembro do ano-calendário, hipótese em que a produção de efeitos se dará a partir do dia 1º de janeiro do ano-calendário subsequente.

Art. 5º Fica o Poder Executivo autorizado a fixar coeficiente para redução das alíquotas previstas no art. 4º desta Medida Provisória, o qual poderá ser alterado, a qualquer tempo, para mais ou para menos.

§ 1º As alíquotas poderão ter coeficientes de redução diferenciados, em função da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, segundo a espécie, o produtor-vendedor e a região de produção daquela, ou da combinação desses fatores.

§ 2º A utilização dos coeficientes de redução diferenciados de que trata o § 1º deste artigo deve observar as normas regulamentares, os termos e as condições expedidos pelo Poder Executivo.

§ 3º O produtor-vendedor, para os fins de determinação do coeficiente de redução de alíquota, será o agricultor familiar, assim definido no âmbito do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar - PRONAF.

§ 4º Na hipótese de uso de matérias-primas que impliquem alíquotas diferenciadas para receitas decorrentes de venda de biodiesel, de acordo com o disposto no § 1º deste artigo, as alíquotas devem ser aplicadas proporcionalmente ao custo de aquisição das matérias-primas utilizadas no período.

§ 5º Para os efeitos do § 4º deste artigo, no caso de produção própria de matéria-prima, esta deve ser valorada ao preço médio de aquisição de matéria-prima de terceiros no período de apuração.

§ 6º O disposto no § 1º deste artigo:

I - vigorará até 31 de dezembro de 2009; e

II - não se aplica às receitas decorrentes da venda de biodiesel importado.

§ 7º A fixação e a alteração, pelo Poder Executivo, dos coeficientes de que trata este artigo não pode resultar em alíquotas efetivas superiores àquelas previstas no **caput** do art. 4º.

Art. 6º Aplicam-se à produção e comercialização de biodiesel as disposições relativas ao § 1º do art. 2º das Leis nº 10.637, de 30 de dezembro de 2002, e nº 10.833, de 29 de dezembro de 2003.

Art. 7º A Contribuição para o PIS/PASEP-Importação e a COFINS-Importação, instituídas pelo art. 1º da Lei nº 10.865, de 30 de abril de 2004, incidirão às alíquotas previstas no **caput** do art. 4º desta Medida Provisória, independentemente de o importador haver optado pelo regime especial de apuração ali referido, observado o disposto no **caput** do art. 5º.

Art. 8º As pessoas jurídicas sujeitas à apuração da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS, nos termos dos arts. 2º e 3º das Leis nºs 10.637, de 2002, e 10.833, de 2003, poderão, para fins de determinação dessas contribuições, descontar crédito em relação aos pagamentos efetuados nas importações de biodiesel.

Parágrafo único. O crédito será calculado mediante:

I - a aplicação dos percentuais de um inteiro e sessenta e cinco centésimos por cento para a Contribuição para o PIS/PASEP e de sete inteiros e seis décimos por cento para a COFINS sobre a base de cálculo de que trata o art. 7º da Lei nº 10.865, de 2004, no caso de importação de biodiesel para ser utilizado como insumo; ou

II - a multiplicação do volume importado pelas alíquotas referidas no art. 4º, com a redução prevista no art. 5º desta Medida Provisória, no caso de biodiesel destinado à revenda.

CAPÍTULO III

DAS PENALIDADES

Art. 9º A utilização de coeficiente de redução diferenciado na forma do § 1º do art. 5º desta Medida Provisória incompatível com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, ou o descumprimento do disposto em seu § 4º, acarretará, além do cancelamento do Registro Especial, a obrigatoriedade do recolhimento da diferença da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS com base no **caput** do citado art. 5º, com os acréscimos legais cabíveis.

Art. 10. Será aplicada, ainda, multa correspondente ao valor comercial da mercadoria na hipótese de pessoa jurídica que:

I - fabricar ou importar biodiesel sem o registro de que trata o art. 1º; e

II - adquirir biodiesel nas condições do inciso I.

CAPÍTULO IV

DAS DISPOSIÇÕES GERAIS

Art. 11. A ANP estabelecerá:

I - os termos e condições de marcação do biodiesel, para sua identificação; e

II - o percentual de adição do biodiesel ao óleo diesel derivado de petróleo, observadas as diretrizes estabelecidas pelo Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, criado pela Lei nº 9.478, de 1997.

Art. 12. Na hipótese de inoperância do medidor de vazão de que trata o inciso I do § 2º do art. 1º, a produção por ele controlada será imediatamente interrompida.

§ 1º O contribuinte deverá comunicar à unidade da Secretaria da Receita Federal com jurisdição sobre seu domicílio fiscal, no prazo de vinte e quatro horas, a interrupção da produção de que trata o **caput**.

§ 2º O descumprimento das disposições deste artigo ensejará a aplicação de multa:

I - correspondente a cem por cento do valor comercial da mercadoria produzida no período de inoperância, não inferior a R\$ 5.000,00 (cinco mil reais), sem prejuízo da aplicação das demais sanções fiscais e penais cabíveis, no caso do disposto no **caput** deste artigo; e

II - no valor de R\$ 5.000,00 (cinco mil reais), sem prejuízo do disposto no inciso I, no caso de falta da comunicação da inoperância do medidor na forma do § 1º deste artigo.

Art. 13. A redução da emissão de Gases Geradores de Efeito Estufa - GEE, mediante a adição de biodiesel ao óleo diesel de origem fóssil em veículos automotivos e em motores de unidades estacionárias, será efetuada a partir de projetos do tipo "Mecanismos de Desenvolvimento Limpo - MDL", no âmbito do protocolo de Quioto à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, ratificado, no Brasil, pelo Decreto Legislativo nº 144, de 20 de junho de 2002.

Art. 14. Os arts. 8º, 10, inciso II, 12 e 13 da Lei nº 10.451, de 10 de maio de 2002, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 8º É concedida isenção do Imposto de Importação e do Imposto sobre Produtos Industrializados incidentes na importação de equipamentos e materiais destinados, exclusivamente, ao treinamento de atletas e às competições desportivas relacionados com a preparação das equipes brasileiras para jogos olímpicos, para-olímpicos, pan-americanos, parapanamericanos e mundiais.

§ 1º A isenção aplica-se a equipamento ou material esportivo, sem similar nacional, homologado pela entidade desportiva internacional da respectiva modalidade esportiva, para as competições a que se refere o **caput**.

§ 2º A isenção do Imposto sobre Produtos Industrializados estende-se aos equipamentos e materiais fabricados no Brasil." (NR)

"Art. 10.

.....

II - à manifestação do Ministério do Esporte sobre:

....." (NR)

"Art. 12. Os benefícios fiscais previstos nos arts. 8º a 11 aplicam-se a importações e aquisições no mercado interno cujos fatos geradores ocorram até 31 de dezembro de 2007."
(NR)

"Art. 13. A Secretaria da Receita Federal e o Ministério do Esporte expedirão, em suas respectivas áreas de competência, as normas necessárias ao cumprimento do disposto nos arts. 8º a

12." (NR)

Art. 15. O disposto no art. 3º produz efeitos a partir do primeiro dia do quarto mês subsequente ao de publicação desta Medida Provisória.

Art. 16. Esta Medida Provisória entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 6 de dezembro de 2004; 183º da Independência e 116º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

Antonio Palocci Filho

Dilma Vana Rousseff

Agnelo Santos Queiroz Filho

Miguel Soldatelli Rosseto

Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004

Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências.

Alterado pelo Decreto nº 5.457, de 6 de junho de 2005.

Alterado pelo Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008.

Alterado pelo Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA, no uso da atribuição que lhe confere o art. 84, inciso IV, da Constituição, e tendo em vista o disposto no inciso XXIV do art. 6º e no inciso XVI do art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, no § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e nos arts. 1º e 5º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004, decreta:

Art. 1º As definições das expressões "Biodiesel" e "Produtor ou Importador de Biodiesel", para os fins deste Decreto, são as seguintes:

I - Biodiesel: combustível para 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; e

II - Produtor ou Importador de Biodiesel: pessoa jurídica constituída na forma de sociedade sob as leis brasileiras, com sede e administração no País, beneficiária de concessão ou autorização da Agência Nacional de Petróleo - ANP e possuidora de Registro Especial de Produtor ou Importador de Biodiesel junto à Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda.

Art. 2º Fica instituído o selo "Combustível Social", que será concedido ao produtor de biodiesel que:

I - promover a inclusão social dos agricultores familiares enquadrados no Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar - PRONAF, que lhe forneçam matéria-prima; e

II - comprovar regularidade perante o Sistema de Cadastramento Unificado de Fornecedores - SICAF.

§ 1º Para promover a inclusão social dos agricultores familiares, o produtor de biodiesel deve:

I - adquirir de agricultor familiar, em parcela não inferior a percentual a ser definido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, matéria-prima para a produção de biodiesel;

II - celebrar contratos com os agricultores familiares, especificando as condições comerciais que garantam renda e prazos compatíveis com a atividade, conforme requisitos a serem estabelecidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário; e

III - assegurar assistência e capacitação técnica aos agricultores familiares.

§ 2º O percentual de que trata o inciso I do § 1º :

I - poderá ser diferenciado por região; e

II - deverá ser estipulado em relação às aquisições anuais de matéria-prima efetuadas pelo produtor de biodiesel.

§ 3º O selo "Combustível Social" poderá, com relação ao produtor de biodiesel:

I - conferir direito a benefícios de políticas públicas específicas voltadas para promover a produção de combustíveis renováveis com inclusão social e desenvolvimento regional; e

II - ser utilizado para fins de promoção comercial de sua produção.

~~Art. 3º O coeficiente de redução da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS previsto no caput do art. 5º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004, fica fixado em 0,670.~~

~~Parágrafo único. Com a utilização do coeficiente de redução determinado no caput deste artigo, as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a receita bruta auferida pelo produtor ou importador, na venda de biodiesel, ficam reduzidas, respectivamente, para R\$ 39,65 (trinta e nove reais e sessenta e cinco centavos) e R\$ 182,55 (cento e oitenta e dois reais e cinquenta e cinco centavos) por metro cúbico de biodiesel.~~

~~Art. 3º O coeficiente de redução da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS previsto no caput do art. 5º da Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, fica fixado em 0,6763. (Redação dada pelo Decreto nº 5.457, de 2005)~~

~~Parágrafo único. Com a utilização do coeficiente de redução determinado no caput deste artigo, as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e sobre a receita bruta auferida com a venda de biodiesel no mercado interno ficam reduzidas, respectivamente, para R\$ 38,89 (trinta e oito reais e oitenta e nove centavos) e R\$ 179,07 (cento e setenta e nove reais e sete centavos) por metro cúbico. (Redação dada pelo Decreto nº 5.457, de 2005)~~

~~Art. 3º O coeficiente de redução da Contribuição para o PIS/PASEP e da Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social - COFINS previsto no caput do art. 5º da Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, fica fixado em 0,7357. (Redação dada pelo Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008)~~

~~Parágrafo único. Com a utilização do coeficiente de redução determinado no caput, as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e sobre a receita bruta auferida com a venda de biodiesel no mercado interno ficam reduzidas, respectivamente, para R\$ 31,75 (trinta e um reais e setenta e cinco centavos) e R\$ 146,20 (cento e quarenta e seis reais e vinte centavos) por metro cúbico. (Redação dada pelo Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008)~~

~~Art. 4º Os coeficientes de redução diferenciados da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS, previstos no § 1º do art. 5º da Medida Provisória nº 227, de 2004, ficam fixados em:~~

I - 0,775, para o biodiesel fabricado a partir de mamona ou fruto, caroço ou amêndoa de palma produzidos nas regiões norte e nordeste e no semi-árido;

II - 0,896, para o biodiesel fabricado a partir de matérias-primas adquiridas de agricultor familiar enquadrado no PRONAF;

~~III - um, para o biodiesel fabricado a partir de mamona ou fruto, caroço ou amêndoa de palma produzidos nas regiões norte e nordeste e no semi-árido, adquiridos de agricultor familiar enquadrado no PRONAF.~~

III - um, para o biodiesel fabricado a partir de matérias-primas produzidas nas regiões norte, nordeste e no semi-árido, adquiridas de agricultor familiar enquadrado no PRONAF. (Redação dada pelo Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008)

§ 1º Com a utilização dos coeficientes determinados nos incisos I, II e III do **caput** deste artigo, as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a receita bruta auferida pelo produtor, na venda de biodiesel, ficam reduzidas para:

I - R\$ 27,03 (vinte e sete reais e três centavos) e R\$ 124,47 (cento e vinte e quatro reais e quarenta e sete centavos), respectivamente, por metro cúbico de biodiesel fabricado a partir de mamona ou fruto, caroço ou amêndoa de palma produzidos nas regiões norte e nordeste e no semi-árido;

II - R\$ 12,49 (doze reais e quarenta e nove centavos) e R\$ 57,53 (cinquenta e sete reais e cinquenta e três centavos), respectivamente, por metro cúbico de biodiesel fabricado a partir de matérias-primas adquiridas de agricultor familiar enquadrado no PRONAF; e

~~III - R\$ 0,00 (zero), por metro cúbico de biodiesel fabricado a partir de mamona ou fruto, caroço ou amêndoa de palma produzidos nas regiões norte e nordeste e no semi-árido, adquiridos de agricultor familiar enquadrado no PRONAF.~~

III - R\$ 0,00 (zero), por metro cúbico de biodiesel fabricado a partir de matérias-primas produzidas nas regiões norte, nordeste e semi-árido, adquiridas de agricultor familiar enquadrado no PRONAF. (Redação dada pelo Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008)

§ 2º O produtor de biodiesel, para utilização do coeficiente de redução diferenciado de que tratam os incisos II e III do § 1º deste artigo, deve ser detentor, em situação regular, da concessão de uso do selo "Combustível Social" de que trata o art. 2º deste Decreto.

§ 3º No caso de aquisição de matérias-primas que ensejem a aplicação de alíquotas diferentes para a receita bruta decorrente da venda de biodiesel, as alíquotas de que trata o § 1º deste artigo devem ser aplicadas proporcionalmente ao custo de aquisição das matérias-primas utilizadas no período.

§ 4º Para os efeitos do § 3º deste artigo, no caso de produção própria de matéria-prima, esta deve ser valorada ao preço médio de aquisição de matéria-prima de terceiros no período de apuração.

§ 5º As alíquotas deste artigo não se aplicam às receitas decorrentes da venda de biodiesel importado.

Art. 5º Compete ao Ministério do Desenvolvimento Agrário:

I - estabelecer procedimentos e responsabilidades para a concessão, renovação e cancelamento de uso do selo "Combustível Social" a produtores de biodiesel;

II - proceder à avaliação e à qualificação dos produtores de biodiesel para a concessão de uso do selo "Combustível Social";

III - conceder o selo "Combustível Social" aos produtores de biodiesel, por intermédio de ato administrativo próprio; e

IV - fiscalizar os produtores de biodiesel que obtiverem a concessão de uso do selo "Combustível Social" quanto ao cumprimento dos requisitos estabelecidos neste Decreto.

Parágrafo único. O Ministério do Desenvolvimento Agrário poderá celebrar convênios ou contratos para a realização dos procedimentos de que tratam os incisos II e IV deste artigo.

Art. 6º O selo "Combustível Social" terá validade de cinco anos, contados do dia 1º de janeiro do ano subsequente à sua concessão.

Parágrafo único. O produtor de biodiesel poderá solicitar ao Ministério do Desenvolvimento Agrário a renovação da concessão de uso do selo "Combustível Social", com antecedência mínima de cinco meses do término de sua validade.

Art. 7º O Ministério do Desenvolvimento Agrário deverá, no prazo de noventa dias, editar as medidas necessárias ao cumprimento das disposições deste Decreto, no âmbito de sua competência.

Art. 8º Este Decreto entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 6 de dezembro de 2004; 183º da Independência e 116º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA
Antonio Palocci Filho
Dilma Vana Roussef
Miguel Soldatelli Rosseto

ANEXO V

Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008

Dá nova redação ao art. 3º do Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, que reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel.

O **PRESIDENTE DA REPÚBLICA**, no uso da atribuição que lhe confere o art. 84, inciso IV, da Constituição, e tendo em vista o disposto no art. 5º, caput, e § 7º, inciso I, da Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, decreta:

Art. 1º O art. 3º do

Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 3º O coeficiente de redução da Contribuição para o PIS/PASEP e da Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social - COFINS previsto no caput do art. 5º da Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, fica fixado em 0,7357.

Parágrafo único. Com a utilização do coeficiente de redução determinado no caput, as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e sobre a receita bruta auferida com a venda de biodiesel no mercado interno ficam reduzidas, respectivamente, para R\$ 31,75 (trinta e um reais e setenta e cinco centavos) e R\$ 146,20 (cento e quarenta e seis reais e vinte centavos) por metro cúbico." (NR)

Art. 2º Este Decreto entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 3º Fica revogado o Decreto nº 5.457, de 6 de junho de 2005.

Brasília, 21 de outubro de 2008; 187º da Independência e 120º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

Guido Mantega

ANEXO VI
Fluxo de Caixa

Tabela D1 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando tecnologia convencional

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-15.752.858,32	-1.776.922,42	-	-	-	-	-	-	-17.529.780,74
1	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
2	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
3	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
4	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
5	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
6	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
7	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
8	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
9	-	-	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	5.955.065,80
10	-	1.776.922,42	1,9097E+07	1.230.336,00	10.451.288,99	1.575.285,83	5.839.706,63	1.459.926,66	7.731.988,22

Tabela D2 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando tecnologia convencional

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-13.039.224,64	-1.470.824,54	-	-	-	-	-	-	-14.510.049,18
1	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
2	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
3	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
4	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
5	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
6	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
7	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
8	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
9	-	-	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	5.075.056,45
10	-	1.470.824,54	3,3387E+07	1.230.336,00	25.824.178,41	1.303.922,46	5.028.178,65	1.257.044,66	6.545.880,99

Tabela D3 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando radiação de microondas.

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-13.085.244,64	-1.476.015,60	-	-	-	-	-	-	-14.561.260,24
1	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
2	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
3	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
4	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
5	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
6	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
7	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
8	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
9	-	-	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	4.983.226,40
10	-	1.476.015,60	1,7630E+07	1.230.336,00	10.191.075,98	1.308.524,46	4.899.602,59	1.224.900,65	6.459.242,00

Tabela D4 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando radiação de microondas.

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-13.085.244,64	-1.476.015,60	-	-	-	-	-	-	-14.561.260,24
1	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
2	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
3	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
4	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
5	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
6	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
7	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
8	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
9	-	-	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	5.028.052,84
10	-	1.476.015,60	3,1550E+07	1.230.336,00	24.051.939,31	1.308.524,46	4.959.371,17	1.239.842,79	6.504.068,43

Tabela D5 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de fritura utilizando fluido supercrítico.

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-20.941.141,30	-2.362.160,74	-	-	-	-	-	-	-23.303.302,03
1	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
2	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
3	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
4	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
5	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
6	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
7	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
8	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
9	-	-	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	8.397.093,52
10	-	2.362.160,74	4,4102E+07	1.080.336,00	32.523.722,64	2.094.114,13	8.403.972,52	2.100.993,13	10.759.254,26

Tabela D6 - Apresentação do fluxo de caixa da planta de produção de biodiesel de óleo de pinhão manso utilizando fluido supercrítico.

Ano	Investimento R\$	Capital de Giro R\$	Receita R\$	Custo Fixo R\$	Custo Variável R\$	Depreciação R\$	Lucro Total R\$	Imposto Retido R\$	Fluxo de Caixa R\$
0	-20.941.141,30	-2.362.160,74	-	-	-	-	-	-	-23.303.302,03
1	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
2	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
3	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
4	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
5	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
6	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
7	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
8	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
9	-	-	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	8.447.636,78
10	-	2.362.160,74	5,8030E+07	1.080.336,00	46.384.585,97	2.094.114,13	8.471.363,53	2.117.840,88	10.809.797,52