

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia

ANÁLISE ENERGÉTICA E DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEBO BOVINO

ELAINE MARTINS LOPES

Itajubá, Agosto de 2006.

i

Ministério da Educação UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10.435, de 24 de abril de 2002

Pró-Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia

ANÁLISE ENERGÉTICA E DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEBO BOVINO

ELAINE MARTINS LOPES

Dissertação submetida para obtenção do grau de Mestre em Ciências da Engenharia da Energia na Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI.

Orientador: Prof. Valdecir Marvulle, D.Sc.

Itajubá, Agosto de 2006.

"Dedico este trabalho a meus pais, irmãos e ao Felipe pela compreensão e carinho."

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à minha família pelo apoio e por me permitirem chegar até aqui.

Ao meu orientador professor Valdecir Marvulle pelo apoio e atenção que sempre me dispensou. Muito obrigada.

Ao professor Carlos Rocha pela ajuda sem a qual esse trabalho não seria possível.

Ao professor Luiz Augusto Horta Nogueira pelo apoio e disponibilização de tempo e material.

Aos amigos e colegas do mestrado, que caminharam comigo até aqui.

ÍNDICE

LISTA DE TABELASviii
LISTA DE FIGURASxi
RESUMOxiii
ABSTRACTxiv
1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA3
3.1. O PROGRAMA BIODIESEL BRASILEIRO3
3.1.1. Especificações de qualidade do biodiesel brasileiro 5
3.1.2. Políticas de isenção de impostos e preço mínimo9
3.1.3. Projetos em implantação no Brasil para obtenção de Biodiesel 12
3.1.4. O Programa de Apoio Financeiro a investimentos em Biodiesel 13
3.1.5. O mercado brasileiro de biodiesel14
3.1.6. Mercado para glicerina co-produto do biodiesel 16
3.2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ÓLEOS E GORDURAS 17
3.3. USO DE ÓLEOS E GORDURAS COMO COMBUSTÍVEL 23
3.4. SEBO BOVINO: CARACTERÍSTICAS E OBTENÇÃO

3.5. O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	29
3.5.1. Comparação entre as rotas metílica e etílica	35
3.5.2. A fabricação do biodiesel em escala industrial	36
3.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	40
3.6.1. Planejamento fatorial	41
3.7. BALANÇO ENERGÉTICO	43
3.7.1. Conceituação	43
3.7.2. Métodos aplicados a estudos de balanço energético	45
3.7.3. Balanços energéticos do Biodiesel realizados no Brasil e em ou países	
PARTE I - EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO	50
-	
BIODIESEL DE SEBO BOVINO	50
BIODIESEL DE SEBO BOVINO4. MATERIAIS E MÉTODOS	50 50
BIODIESEL DE SEBO BOVINO4. MATERIAIS E MÉTODOS4.1. MATERIAL	50 50 51
BIODIESEL DE SEBO BOVINO	50 50 51 52
BIODIESEL DE SEBO BOVINO	50 50 51 52 54
BIODIESEL DE SEBO BOVINO	50 51 52 54

6. METODOLOGIA 6	31
6.1. TRANSPORTE DA MATÉRIA PRIMA 6	ծ2
6.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL6	3
6.3. TRANSPORTE DO BIODIESEL ATÉ O MERCADO CONSUMIDOR 6	3 7
6.4. ALOCAÇÃO DE MASSA PARA DETERMINAÇÃO DA EXIGÊNCI ENERGÉTICA DO BIODIESEL6	
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO 6	39
8. CONCLUSÕES 8	31
9. RECOMENDAÇÕES8	33
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS8	35
ANEXOS9	} 0
ANEXO A9	}1
ANEXO B9	}2
ANEXO C9	3 3
ANEXO D9	}4
ANEXO E	15

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Especificação para comercialização do biodiesel, Resolução N° 42 de
20046
TABELA 2. Poder calorífico da glicerina bruta17
TABELA 3. Ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras animais e vegetais19
TABELA 4. Principais vegetais oleoginosos e seu respectivo conteúdo de óleo21
TABELA 5: Composição típica dos principais fontes de oleaginosas22
TABELA 6. Características físico-químicas do biodiesel de várias espécies vegetais e do diesel
TABELA 7. Índices de produtividade de algumas oleaginosas25
TABELA 8. Características Físico-Químicas do sebo
TABELA 9. Composição de Ácidos Graxos27
TABELA 10. Comparação entre TBD e catalisadores inorgânicos34
TABELA 11. Comparação entre éster metílico e etílico35
TABELA 12. Balanço de energia para produções de metil éster de colza no inverno48
TABELA 13. Comparação entre balanços energéticos do biodiesel de mamona e
OGR (Brasil) e soja (EUA)49

TABELA 14. Níveis das variáveis do primeiro planejamento com razão molar álcool:sebo 6:1
TABELA 15. Níveis das variáveis do segundo planejamento com razão molar álcool:sebo 9:1
TABELA 16. Caracterização do sebo
TABELA 17. Resultados obtidos com o uso de 2% do catalisador metilato de potássio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo da reação igual a 15 minutos
TABELA 18. Resultados obtidos usando razão molar álcool:sebo 9:160
TABELA 19. Consumo de combustível e de óleo lubrificante adotados para o transporte do sebo bovino do frigorífico à planta de produção do biodiesel
TABELA 20. Consumos de combustível e de óleo lubrificante adotados para o transporte do biodiesel até o mercado consumidor/distribuidora67
TABELA 21. Fluxos de materiais e energia no processo de conversão do sebo bovino a biodiesel para rendimento da reação de 85%
TABELA 22. Quantidade proporcional de cada produto produzido na planta de produção de biodiesel para rendimento da reação de 85%
TABELA 23. Alocação de massa para o biodiesel para rendimento da reação de 85%
TABELA 24. Consumo energético de diversos produtos utilizados para o cálculo do balanço energético e eficiência energética do biodiesel metílico de sebo

TABELA 25. Valores obtidos para o balanço energético e para a eficiência
energética para diferentes valores de rendimento da reação74
TABELA 26. Distâncias adotadas para o transporte da matéria-prima e do biodiesel nos cálculos do balanço energético
TABELA 27. Variação do balanço energético (sem locação de massa) para diferentes valores de eficiência do destilador
TABELA 28. Variação do BE em função da variação do calor específico do sebo bovino

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Capacidade de produção de biodiesel no Brasil12	2
FIGURA 2: Glicerídeos18	3
FIGURA 3: Estrutura do ácido palmítico2	0
FIGURA 4. Estágio atual da produção mundial de biodiesel3	7
FIGURA 5. Cadeia de produção do biodiesel, mostrando a planta de transesterificação	
FIGURA 6. Etapas do processamento do óleo cru e da produção de biodiesel virota metílica	
FIGURAS 7. Fotos dos experimentos realizados com 1,5% e 2% de etilato o sódio como catalisador, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ tempo de 15 minutos	е
FIGURA 8. Foto dos experimentos realizados com 2% de etilato de sódio e NaOlrazão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos5	
FIGURA 9. Foto dos experimentos realizados com 1% de metilato de potáss como catalisador, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo d 15 minutos	е
FIGURA 10. Foto do experimento realizado com 2% do catalisador KOH, razã molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos5	
FIGURAS 11. Fotos dos experimentos realizados com 2% de metilato de potáss como catalisador, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo d	

FIGURA 12: Esquema simplificado do processo por batelada para a produção de
biodiesel de sebo bovino66
FIGURA 13. BE e EE para rendimento de 85%, distâncias de 500 km sem
alocação de massa71
FIGURA 14. BE e EE para rendimento de 85%, distâncias de 500 km com
alocação de massa72
FIGURA 15. Distribuição do consumo de energia usada em cada processo das
principais etapas do ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (considerando
rendimento da reação de 85%)73
FIGURA 16. Distribuição do consumo de energia entre as diferentes etapas do
ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (sem considerar a alocação de
massa para o biodiesel) para as distâncias consideradas na TABELA 2875
FIGURA 17. Distribuição do consumo de energia entre as diferentes etapas do
ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (considerando a alocação de
massa para o biodiesel) para as distâncias consideradas na TABELA 2876
FIGURA 18. Comparação do BE para os cinco cenários propostos80

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável, não tóxico e composto de ésteres metílicos ou etílicos derivados de triglicérides. Ele já é produzido e usado em países europeus e agora começa a ser utilizado no Brasil, por isso a necessidade de pesquisas nacionais sobre a melhor rota de produção, a matéria-prima mais adequada e viabilidade energética. Assim, na primeira parte desse trabalho, foi discutido o uso de alguns catalisadores básicos para produção de biodiesel etílico de sebo bovino (matéria-prima de baixo custo), mostrando que a sua produção através da transesterificação básica é viável, apesar de dificuldades na separação dos produtos. Na segunda parte, o objetivo foi analisar o balanço energético da produção de biodiesel metílico de sebo bovino. O balanço energético pode ser definido como a proporção de energia não renovável usada na produção de uma unidade energética do combustível e seus subprodutos. Para obtê-lo, primeiro, foram identificadas todas as etapas, operações e insumos utilizados no ciclo de produção do biodiesel, tomando como referência alguns dados de produção de um processo industrial em fase de implantação. Depois, por meio de simulação de alguns cenários com diferentes locações da unidade de produção do biodiesel e diferentes rendimentos da reação de transesterificação, chegou-se a valores para o balanço energético entre 4,1 e 9,49. Então, concluiu-se que em todos os cenários o balanço energético foi positivo, confirmando o potencial de utilização do sebo bovino para produção de biodiesel a ser utilizado como aditivo do diesel ou combustivel.

ABSTRACT

Biodiesel is a nontoxic renewable fuel and it's composed of fatty acid methyl or ethyl esters from triglycerides. It is already produced and used in European countries and now it starts to be used in Brazil, therefore, the necessity to develop national researches about the best route of production, more adequate raw materials and energy viability. Thus, in the first part of this work, some basic catalyzers for production of beef tallow ethyl ester (raw material at low cost) were discussed, to show that it is possible to produce it through the alkali-catalyzed transesterification, despite the difficulties in the separation of the products. In the second part, the objective was to analyze the energy balance of the production of beef tallow methyl ester. The energy balance can be defined as the ratio of nonrenewable energy used in the production of an energy unit of the fuel. To attain it, operations and materials used in the cycle of production of biodiesel have been identified, using some data collected from a biodiesel production facility previously installed. Afterwards, the values of energy balance, which range from 4,1 to 9,49, were obtained through the simulation of some scenes with different locations of biodiesel facility and different yields of the transesterification reaction. Then, the conclusion was that in all the scenes the energy balance was positive, confirming the potential of use of the beef tallow, for production of biodiesel to be used as additive to diesel or fuel.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento dos preços do petróleo, a diminuição das suas reservas mundiais ao longo das próximas décadas e os problemas ambientais de aquecimento global causados pela emissão de gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis têm aumentado a atratividade da utilização de fontes renováveis de energia. Entre essas fontes, uma com possibilidade de substituir o óleo diesel sem necessidade de modificação nos motores atuais é o biodiesel.

O biodiesel é um combustível renovável, não tóxico e composto de ésteres metílicos ou etílicos derivados de triglicérides (óleos vegetais e gordura animal). O uso do biodiesel nos automóveis a diesel reduz a emissão de fumaça, monóxido de carbono, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos. Por isso ele já é usado há alguns anos em países europeus, como Alemanha, Itália e França (GTI-BODISEL).

Como forma de estimular o uso do biodiesel também no Brasil, em 2004 o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, introduzindo-o na matriz energética brasileira ao fixar em 5%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel até 2013 (Lei 11097 de 2005). Como estímulo aos produtores de biodiesel o governo instituiu linhas de crédito especiais e regime de cobrança diferenciada de PIS/PASEP e CONFINS de acordo com a matéria-prima e região de produção.

No entanto, além de leis e vontade política, para impulsionar a produção de biodiesel no país são necessárias pesquisas devido à diversidade de matérias-primas, processos e usos para o biodiesel.

A experiência mundial utilizada no processo de fabricação do biodiesel a partir de óleos vegetais ou gordura animal é a transesterificação alcoólica, rota alcalina, com a obtenção do éster metílico. Hoje, é o processo de produção de melhor relação entre economicidade e eficiência, porque a tecnologia atual para a rota etílica apresenta alguns gargalos: menor rendimento da reação e maior dificuldade na separação da glicerina, dificultando a purificação do biodiesel.

Além da existência da tecnologia de produção, dois outros fatores determinam à viabilidade de qualquer combustível: o custo econômico e o balanço energético. O balanço energético pode ser definido como a proporção de energia não renovável usada na produção de uma unidade energética do combustível e seus subprodutos.

Para o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar no Brasil, existe uma relação de 8,3 unidades de energia renovável produzida para cada unidade de energia investida na agroindústria canavieira (GOLDEMBERG, 2004). Já para o biodiesel, alguns estudos apontam que o balanço energético é menor, mas positivo. Em torno de 3,2 para o éster metílico de óleo de soja nos Estados Unidos (SHEEHAN *at al*, 1998) e de 1: 0,674 até 1: 9,18 (média 1: 3,9) para o éster metílico de óleo de colza no Reino Unido (BATCHELOR *et al*, 1995).

No Brasil, estudos mostraram, para o biodisel de óleo de soja, uma relação produção/consumo de energia de 1,42; para o biodiesel de macaúba e dendê, respectivamente, 4,20 e 5,63 (MACEDO & NOGUEIRA, 2004); e para o biodiesel metílico e etílico de mamona uma relação entre 1,3 a 2,9 (ALMEIDA NETO *et al*, 2004).

O balanço energético pode fornecer informações importantes para avaliar as conseqüências energéticas do emprego de novas fontes de energia e de políticas energéticas, além de identificar áreas onde a aplicação de técnicas de conservação de energia são mais úteis.

Assim, é dentro desse contexto que o presente trabalho buscou, na primeira parte, discutir a possibilidade de utilização da rota etílica para a produção do biodiesel de sebo bovino e, na segunda parte, identificar o balanço energético da produção do biodiesel metílico de sebo bovino.

Também é importante explicar que a escolha do sebo bovino como matéria prima deve-se ao seu menor custo comparado aos custos dos diversos tipos de óleos vegetais. Obviamente, o biodiesel de sebo bovino não tem potencial para abastecer toda a necessidade de biodiesel do mercado brasileiro, mas pode ser mais uma alternativa para o aproveitamento eficiente de recursos locais, visto que

o Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo liderando o ranking das vendas externas de carne bovina (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2006).

2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais da presente dissertação são:

- Discutir a viabilidade do uso de alguns catalisadores para produção de biodiesel etílico de sebo bovino.
- Avaliar o potencial energético da utilização de gordura animal (sebo bovino)
 para produção de biodiesel via rota metílica.
- Realizar o balanço energético da produção de biodiesel a partir de sebo bovino, tendo como base um processo industrial em fase de implantação, bem como utilizando análise de sensibilidade para avaliarmos as possíveis contribuições de cada etapa do processo.
- Comparar os resultados obtidos com outros balanços energéticos de biodiesel produzido por outras fontes de matéria-prima.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O PROGRAMA BIODIESEL BRASILEIRO

Em 2001, o Ministério da Ciência e da Tecnologia lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL), que visava, através de uma ampla rede de institutos de pesquisa, viabilizar a produção desse novo combustível, com incentivo ao plantio de espécies oleaginosas. A idéia inicial do programa era acrescentar 5% de biodiesel ao óleo diesel de petróleo – fórmula conhecida como B5 – o que equivaleria à produção de cerca de 450.000.000 de litros de biodiesel. De acordo com a Portaria MCT nº 702, que institui o PROBIODIESEL, os escopos traçados por este Programa se limitavam aos

ésteres etílicos de óleos vegetais puros ou residuais (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

Em dezembro de 2003, o governo constituiu a Comissão Executiva Interministerial (CEI) Biodiesel coordenada pela Casa Civil e integrada por 11 ministérios, a Petrobras, o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a Embrapa, para tratar da implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), cujo objetivo é incluir o biodiesel na matriz energética brasileira, assegurando preço, qualidade e garantia de suprimento (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

Em abril de 2004, o governo definiu as metas prioritárias do programa, delegadas a ANP e ao Ministério da Fazenda. Coube à agência estabelecer os requisitos técnicos do biodiesel, criar parâmetros de controle de qualidade e estruturar a cadeia produtiva. Definiu-se que a mistura do biodiesel ao diesel de petróleo deve ser feita pelas distribuidoras de combustíveis, assim como é feito na adição de álcool anidro à gasolina. Contudo, as refinarias também estarão autorizadas a fazer a mistura e, posteriormente, entregarão o B2 às distribuidoras. Ao Ministério da Fazenda coube definir a política tributária para o produto, uma das questões mais importantes do projeto já que o biodiesel é, em média, duas vezes mais caro que o óleo diesel; e a isenção tributária pode aumentar sua competitividade (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

Outro aspecto do programa é o caráter social que o governo tenta imprimir ao mesmo, ao incentivar os produtores de biodiesel a promoverem políticas de participação da agricultura familiar na produção de matéria-prima, como uma forma de gerar emprego no campo. Tais produtores ganhariam a Certificação Social do Biodiesel, o que lhes daria direito a isenções tributárias (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

Dessa forma, em 13 de setembro de 2004 o governo editou a Medida Provisória nº 214 que incluiu o Biodiesel entre os combustíveis usados no abastecimento nacional e permitiu a atuação reguladora da Agência Nacional do Petróleo (ANP) sobre essa nova opção de óleo combustível. Em dezembro do

mesmo ano, a ANP editou novas resoluções, adaptando o texto de outras normas à nova realidade (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

Em 13 de janeiro de 2005, o governo publicou a Lei Nº 11.097 que definitivamente introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira; alterando as Leis n^{0s} 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002. Esta lei fixou em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, a partir de 2013. Sendo de três anos o prazo para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume. Prazos passíveis de alteração em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética -CNPE, em decorrência de critérios de: disponibilidade de oferta de matéria-prima e capacidade industrial para produção de biodiesel; participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas; redução das desigualdades regionais; desempenho dos motores com a utilização do combustível; ou políticas industriais e de inovação tecnológica. Essa Lei dispõe, ainda, que a parcela do valor do royalty do petróleo que exceder a 5% da produção destinada ao Ministério de Ciência e Tecnologia, que é de 25%, pode ser utilizada para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis. Dessa forma, recursos do Fundo Setorial do Petróleo (CTPETRO) já podem ser utilizados para financiar projetos de P&D na área de biocombustíveis. Os recursos da Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico (CIDE) podem ser utilizados para o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados (Lei N°11.097/05).

3.1.1. Especificações de qualidade do biodiesel brasileiro.

A diversidade de matérias-primas, processos e usos para o biodiesel é uma grande vantagem, que ao mesmo tempo traz a responsabilidade de analisar,

adequadamente, parâmetros (custo total envolvido na produção da matéria prima, emissões no ciclo de vida, possibilidades de geração de emprego, disponibilidades de área e mão de obra adequada) que variam muito dependendo da escolha feita. Um destes parâmetros de grande importância é a especificação do combustível que é fundamental para sua adequada introdução no mercado, devendo compatibilizar e harmonizar, dentro de limitantes tecnológicos e condicionantes econômicos, interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados e órgãos ambientais (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Inicialmente, a ANP, publicou a Portaria 255/2003, que definiu uma especificação preliminar do biodiesel a ser utilizado no Brasil, em misturas com óleo diesel em até 20% (B-20), buscando não restringir o uso de qualquer matéria-prima e tomando como base experiências internacionais (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Tal portaria foi revogada pela Resolução N °42, de 24 de novembro de 2004 que estabelece a especificação de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. De acordo com a mesma, somente os distribuidores de combustíveis líquidos e as refinarias autorizadas pela ANP poderão fazer a mistura óleo diesel/biodiesel.

Na Resolução N° 42 constam também todos os procedimentos a serem seguidos pelos produtores e importadores de biodiesel no processo de emissão do Certificado de Qualidade do biodiesel a ser comercializado no país.

A Tabela 1 apresenta a especificação brasileira para o biodiesel publicada nesta Resolução N°42 da ANP de 2004.

TABELA 1. Especificação para comercialização do biodiesel, Resolução $N^{\circ}42$ de 2004 .

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	ISO
Aspecto	-	LII (1)			-
Massa específica a 20 °C	kg/m³	Anotar (2)	7148, 14065	1298 4052	-

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		3
OAKAOTEKIO IIOAO	ONIDADEO	LIMITEO	ABNT	ASTM D	ISO
Viscosidade a 40℃	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO
		(-)			3104
Água e sedimentos,	% volume	0,050	-	2709	EM ISO
máx. (4)					12937
Contaminação total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	-
Ponto de fulgor, mín.	C	100,0	14598	93	EN ISO
					3679
Teor de Ester (6)	% massa	Anotar	-	-	-
Destilação; 90% vol.	S.	360 (5)		1160	_
recuperados, máx.	Ö	000 (0)		1100	
Resíduo de carbono dos				4530	EN ISO
100% destilados,	% massa	0,1		189	10370
máx.					
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	9842	874	ISO 3987
					-
Enxofre total (6)	% massa	Anotar		4294	-
Lincolle total (6)	70 massa	Tillotai		5453	EN
					ISO14596
					EN
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10			ISO14108
					EN ISO14109
Corrosividade ao cobre, 3h					13014109
a 50 ℃, máx.	-	1	14359	130	EM ISO2160
Número de Cetano, mín.	-	45		613	EN ISO5165
Ponto de entupimento de	~	(0)	4.47.47	0074	
filtro a frio, máx.	Ç	(2)	14747	6371	-
			14448	664	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	-	-	EN
					ISO14104
a.		0.55		6584 (6)	EN 14105
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02		(7)	EN 14106

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS TES		
			ABNT	ASTM D	ISO
Glicerina total, máx.	%massa	0,38		6584 (6) (7)	EN 14105
Monoglicerídeos, máx.	% massa	1,00		6584 (6) (7)	EN 14105
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25		6584 (6) (7)	EN 14105
Triglicerídeos, máx.	% massa	0,25		6584 (6) (7)	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5			EN 14110 (6)
Estabilidade à oxidação a 110℃, mín.	h	6			EN 14112 (6)

Nota: (1) LII - Límpido e isento de impurezas.

- (2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constante da específicação vigen te da ANP de óleo diesel automotivo.
- (3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constante da especificação vige nte da ANP de óleo diesel automotivo.
- (4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.
- (5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel a 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.
- (7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.
- (9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás CENPES.

Fonte: www.anp.gov.br.

Observando, na tabela acima, todos as características exigidas para a comercialização do biodiesel, as mais críticas são a estabilidade à oxidação e a cetanagem, hoje passíveis de avaliação apenas em um número restrito de laboratórios brasileiros (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

A oxidação do biodiesel leva a formação de insolúveis, e um aumento no índice de acidez e na viscosidade (AUSTRALIAN REPORT, 2003), o que torna a estabilidade um parâmetro crítico, altamente relevante para o bom funcionamento dos motores e para a correta definição da logística a ser adotada. Para contornar estes eventuais problemas o biodiesel pode ser aditivado com compostos antioxidantes naturais ou artificiais, que reduzem sua taxa de degradação e mitigam os efeitos do processo de oxidação; mas certamente cabem ainda desenvolvimentos tecnológicos nesta direção (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Quanto à cetanagem, são poucos os laboratórios capazes de realizar os testes necessários segundo a ASTM D 613, dificultando muito o controle de qualidade do biodiesel (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Segundo SOUZA (2005), dentre os laboratórios capazes de analisar a qualidade do biodiesel estão os laboratórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello (CENPES - Petrobrás), localizado no Rio de Janeiro, e do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

3.1.2. Políticas de isenção de impostos e preço mínimo.

O grande obstáculo na comercialização do biodiesel é seu custo de produção. Atualmente, os custos da matéria-prima e o custo de produção fazem com que o preço de venda do biodiesel seja muito alto. O método de produção mais utilizado é em reatores de batelada. As principais matérias-primas são metanol ou etanol e óleo processado. Entre os óleos de plantas oleaginosas comerciais, o óleo de soja é, no momento, o mais barato. O uso de processos contínuos e óleos crus podem

reduzir os custos. A recuperação de glicerol também pode contribuir para a redução dos custos de produção (HOLANDA, 2004).

No entanto, inovações no processo de produção, como a utilização de óleo cru ou óleo residual no lugar de óleo processado, requerem pesquisas para o aprimoramento do processo atual de produção do biodiesel, principalmente o desenvolvimento de novos catalisadores; e isto leva um certo tempo (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

De imediato, pode-se baixar o custo do biodiesel por meio da isenção tributária, prática usual na Alemanha e em outros países que já produzem o combustível. Entretanto, o valor do subsídio a ser pago diretamente ou por meio de renúncia fiscal é igual à diferença entre custos de produção do diesel, sem impostos, e custos de oportunidade, que são os valores pagos no mercado internacional para os óleos vegetais. Mesmo no caso da soja, que conta com um subsídio mínimo, apenas a renúncia fiscal não seria suficiente para atingir o valor ideal para a incorporação do biodiesel como alternativa econômica ao óleo mineral (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Assim, diante de tais dificuldades, o governo, pensando nas externalidades positivas (meio ambiente local, clima global, geração e manutenção de emprego e balanço de pagamentos), publicou os Decretos 5.297 e 5.298 de 06 de dezembro de 2004 e a Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005.

A Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005, dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal (SRF) 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. Essa lei estabelece que a importação ou produção de biodiesel seja exercida, exclusivamente, por pessoas jurídicas constituídas na forma de sociedade sob as leis brasileiras, com sede e administração no País, beneficiárias de autorização da ANP e que mantenham Registro Especial junto a SRF, sem o qual são vedadas as referidas atividades (LONGA *et al*, 2006).

As contribuições para o PIS/PASEP e COFINS incidirão, uma única vez, sobre a receita bruta auferida, pelo produtor ou importador, com a venda de biodiesel e

serão calculadas, segundo opção do sujeito passivo, mediante a aplicação de alíquotas *ad valorem* ou *ad rem*. As primeiras foram fixadas em 6,15% e 28,32%, respectivamente; as segundas, em R\$ 120,14 e R\$ 553,19 por metro cúbico, respectivamente. O Poder Executivo fica autorizado a reduzir as alíquotas específicas estabelecidas na Lei supracitada (LONGA *et al*, 2006).

O Decreto 5297 (com alteração no artigo 3º pelo Dec reto 5.457 de 6 de julho de 2005) dispôs sobre as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel e também instituiu o chamado selo "Combustível Social", que será concedido ao produtor de biodiesel que: promover a inclusão social dos agricultores familiares, que lhe forneçam matéria-prima, enquadrados no Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar — PRONAF; e comprovar regularidade perante o Sistema de Cadastramento Unificado de Fornecedores - SICAF. Assim, o selo "Combustível Social" poderá conferir ao produtor de biodiesel direito a benefícios de políticas públicas específicas voltadas para promover a produção de combustíveis renováveis com inclusão social e desenvolvimento regional (Decreto 5297 de 2004).

O Decreto nº 5.297 prevê então a redução da contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS de acordo com coeficientes de redução diferenciados, em casos específicos, fixados em:

- 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 semiárido;
- 0,896, para o biodiesel fabricado a partir de matérias-primas adquiridas de agricultor familiar enquadrado no PRONAF;
- um, para o biodiesel fabricado a partir de mamona ou fruto, caroço ou amêndoa de palma produzidos nas regiões norte e nordeste e no semiárido, adquiridos de agricultor familiar enquadrado no PRONAF (Decreto 5297 de 2004).

Já o Decreto 5.298 isenta o biodiesel da alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados – IPI (Decreto 5298 de 2004).

3.1.3. Projetos em implantação no Brasil para obtenção de Biodiesel.

Segundo SOUZA, empresas de iniciativa privada estão investindo em projetos de produção de biodiesel e algumas já possuem plantas instaladas produzindo o novo combustível com autorização da ANP, conforme a FIGURA 1.

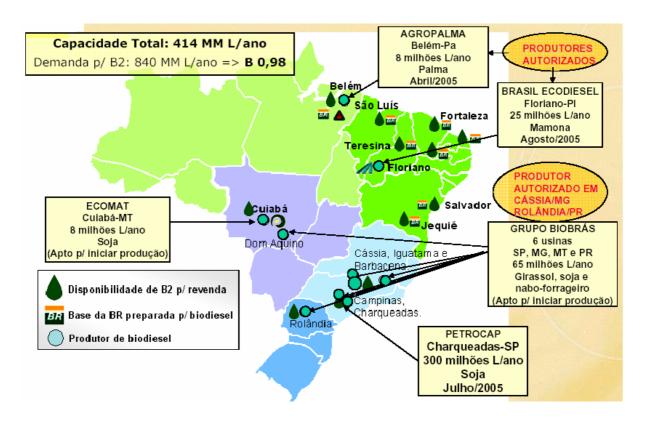


FIGURA 1. Capacidade de produção de biodiesel no Brasil. Fonte: SOUZA, 2005.

A unidade industrial e planta de processo da Ecomat têm capacidade nominal de produção de éster etílico de 500 toneladas/mês e de AEP-102 (um éster da soja usado como aditivo que permite a mistura do álcool e diesel e promete reduzir consideravelmente a emissão de poluentes e gases tóxicos) de 1200 toneladas/mês.

Também em Mato Grosso, o governo afirma que 63 famílias de agricultores dos assentamentos Paulo Freire, 14 de Agosto e 28 de Outubro já iniciaram a

colheita de girassol para produção de biodiesel (experiência inédita em assentamentos de reforma agrária). A iniciativa faz parte do projeto-piloto de biodiesel desenvolvido pelo Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (Incra) em parceria com a Adequim/Grupo Biobrás (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

A Brasil Ecodiesel (empresa dos deputados Ariosto Holanda, Marcelo Sobreira, Maçonaria e outras entidades) possui áreas plantadas com mamona em seu núcleo de produção em Canto do Buriti (PI), e adquiriu uma planta da Tecbio com capacidade de produção de 25 milhões de litros/ano (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2005).

A Agropalma, empresa que existe desde 1982 sendo hoje a maior empresa produtora de óleo de palma da América Latina, vai produzir 8 milhões de litros/ano, com previsão de expansão para 15 milhões litros/ano, de biodiesel a partir dos resíduos do refino do óleo de palma que são ácidos graxos retirados do óleo no processo de refino (SOUZA, 2005).

O Grupo Biobrás com 6 usinas em São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso e Paraná, que produzirá um total de 65 milhões de litros/ano de biodiesel, a partir da soja, mamona, girassol e nabo forrageiro. Inclusive, as usinas de Cássia –MG e Rolândia – PR já têm autorização da ANP (SOUZA, 2005).

Atualmente, a BR Distribuidora, integrante ativa do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, dispõe, em algumas de suas bases de distribuição, de equipamentos preparados para receber o biodesel (B-100), efetuar a mistura e fazer a expedição para o mercado. Tais bases estão localizadas em Fortaleza (CE) Crato (CE), Salvador (BA), Jequié (BA), Teresina (PI), Natal (RN), São Luís (MA) e Belém (PA) como podem ser constatados na figura 1 (SOUZA, 2005).

3.1.4. O Programa de Apoio Financeiro a investimentos em Biodiesel

O BNDES vai apoiar investimentos em todas as fases da produção de biodiesel (fase agrícola, produção de óleo bruto, produção de biodiesel, armazenamento, logística e máquinas e equipamentos para produção de óleo

vegetal bruto ou de biodiesel), sendo que, em relação às fases agrícola e de produção de óleo bruto, podem ser apoiados projetos desvinculados da produção imediata de biodiesel, desde que seja formalmente demonstrada a destinação futura do produto agrícola ou do óleo bruto para a produção de biodiesel (BNDES,2005).

Pessoas físicas e jurídicas que se enquadrem dentro dos critérios estipulados pelas Políticas Operacionais do BNDES podem obter o financiamento.

E um dos fatores determinantes das condições de financiamento é o selo Combustível Social. A participação do BNDES pode ser de até 90% nos itens passíveis de apoio, em projetos com o selo, e de até 80% em projetos sem o selo. Além disso, a taxa de juros de remuneração do BNDES é maior para projetos sem o selo tanto no apoio direto quanto indireto (BNDES, 2005).

3.1.5. O mercado brasileiro de biodiesel

O uso do biodiesel pode atender a diferentes demandas de mercado, significando uma opção singular para diversas características regionais existentes ao longo do território nacional (GTI – BIODIESEL).

Conceitualmente o biodiesel pode substituir o diesel de origem fóssil em qualquer das suas aplicações. No entanto, a inserção deste combustível na matriz energética brasileira deverá ocorrer de forma gradual e focada em mercados específicos, que garantam a irreversibilidade do processo (GTI– BIODIESEL).

Basicamente, a utilização do biodiesel pode ser dividida em dois mercados distintos: automotivo e usos em estações estacionárias. Cada um destes mercados possui características próprias e podem ser subdivididos em sub mercados. O mercado de estações estacionárias caracteriza-se essencialmente por instalações de geração de energia elétrica, e representam casos específicos e regionalizados.

Tipicamente, pode-se considerar a geração de energia nas localidades não supridas pelo sistema regular nas regiões remotas do País, que em termos dos volumes envolvidos não são significativos, mas podem representar reduções

significativas com os custos de transporte e, principalmente, a inclusão social e o resgate da cidadania dessas comunidades (GTI – BIODIESEL).

O mercado automotivo pode ser subdividido em dois grupos, sendo um composto por grandes consumidores com circulação geograficamente restrita, tais como empresas de transportes urbanos, de prestação de serviços municipais, transporte ferroviário e hidroviário entre outras. A segunda parcela do mercado automotivo caracteriza-se pelo consumo a varejo, com a venda do combustível nos postos de revenda tradicionais. Neste grupo estão incluídos os transportes interestaduais de cargas e passageiros, veículos leves e consumidores em geral (GTI– BIODIESEL).

A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração:

- Puro (B100);
- Misturas (B20 B30);
- Aditivo (B5);
- Aditivo de lubricidade (B2).

O setor agropecuário é responsável por 15% do consumo de óleo diesel, aproximadamente 5.600 mil m³. Para este setor a aplicação da alternativa B100 para motores estacionários e máquinas agrícolas pode acarretar significativas reduções de custos, que se viabilizadas poderão representar pesados incrementos no consumo de biodiesel, se comparados com as estimativas de consumo para o setor de transportes (GTI – BIODIESEL).

As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura B5, não é necessário nenhuma adaptação dos motores. Segundo informações de alguns especialistas, percentuais superiores a 20% requerem avaliações mais elaboradas do desempenho dos motores (GTI–BIODIESEL).

3.1.6. Mercado para glicerina co-produto do biodiesel

A quantidade de glicerina co-produto da reação de transesterificação é cerca de 10% sobre o peso do óleo utilizado (MIC/STI, 1985). Para atender a demanda de biodiesel apregoada pelo PNPB, o acréscimo da disponibilidade de glicerina no mercado brasileiro, com a implantação do B2, deverá ser da ordem de 60 a 80 mil toneladas/ano e com a introdução do B5, em 2013, a previsão é de esta produção aumente para 150 mil toneladas por ano (SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL, 2005).

A produção e consumo brasileiros de glicerina são, hoje em dia, da ordem de 30 mil toneladas por ano e o mercado mundial da glicerina gira em torno de um a 1,5 milhão de toneladas por ano. Fato importante é que o preço da glicerina vem caindo substancialmente em função do desenvolvimento internacional do biodiesel, e que valores muito abaixo de US\$ 1 mil por tonelada já vêm sendo observados em vários mercados (SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL, 2005).

Embora sejam inúmeras as aplicações industriais da glicerina, principalmente na manufatura de drogas, cosméticos, uretanos, resinas alquídicas, celofane e explosivos, a demanda internacional do produto, provavelmente, não absorverá grandes aumentos na oferta do produto. No entanto, não se pode desprezar que essa maior oferta venha a gerar pesquisas de sua transformação em inúmeros intermediários químicos de largo emprego industrial, os quais são obtidos atualmente a partir de derivados do petróleo (MIC/STI, 1985).

O Seminário de Co-produtos do Processo de Produção do Biodiesel, realizado em maio de 2005, Rio de Janeiro, contando com a participação de Universidades, Centros de Pesquisa, Empresas, Associações Civis e Governo, discutiu aplicações e potenciais mercados para a glicerina. No evento foram apresentados trabalhos que mostram a possibilidade de utilização da glicerina:

 Na produção de aditivos oxigenados para combustíveis, em especial gasolina, em substituição ao MTBE (metil-t-butil-éter);

- Em rotas para produção de acrilatos e outros derivados o que deslocaria o propeno, que é um produto de demanda crescente no mercado brasileiro;
- Na produção de acrilatos e carbonato de glicerina;
- Na hidrogenólise da glicerina a etilenoglicol, um anti-congelante;
- Como plastificante para PVC e outros polímeros como o amido e a celulose;
- Em fluidos de perfuração para poços de petróleo, que têm grande demanda no mercado e precisam ser biodegradáveis (SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL, 2005).

Outra possibilidade que deve ser analisada é a provável utilização da glicerina como uma nova e importante alternativa para a economia do óleo combustível. Os excedentes de glicerina não aproveitáveis para o mercado internacional podem ser utilizados no mercado nacional de óleos combustíveis e insumos energéticos já que seu poder calorífico é considerável (MIC/STI, 1985), como pode ser visto na TABELA 2.

TABELA 2. Poder calorífico da glicerina bruta.

TIPO DE GLICERINA*	PODER CALORÍFICO SUPERIOR MÉDIO (kcal/kg)
Glicerina de mamona	6998,1
Glicerina de soja	4421,9
Glicerina de óleos e gorduras residuais (OGR)	5838,7

^{*} glicerina bruta decantada do processo de transesterificação.

Fonte: (CORRÊA JUNIOR, 2005 - UNIFEI).

3.2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são, primariamente, substâncias não solúveis em água, (hidrofóbicas) presentes em plantas e animais, mesmo micróbios, e compostas de

^{**} Medido com Calorímetro Ika - C-2000.

um mol de glicerol e três moles de ácidos graxos, comumente chamados triglicérides (MORETTO & ALVES, 1986).

A diferença entre óleos e gorduras está na aparência física. Óleos são líquidos e gorduras sólidas a temperatura ambiente. Contudo, ambos apresentam como componentes substâncias divididas em: glicerídeos e não-glicerídeos (MORETTO & ALVES, 1986).

Glicerídeos são produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácidos graxos como na FIGURA 2. A reação no sentido direto (→) é chamada Esterificação e a no sentido inverso (←) é dita Hidrólise. Assim, ácidos graxos são produtos da hidrólise dos glicerídeos (MORETTO & ALVES, 1986).

Glicerol		Monoglicerídeo	Diglicerideo	Triglicerídeo		
$H_2C - OH$	RCOOH	H ₂ C - OOCR	$H_2C - OOCR$	H ₂ C - OOCR		
H-C - OH	\rightarrow	н-с - он	H-C - 00CR	H-C - 00CR		
H ₂ C - OH	H ₂ O	H ₂ C – OH	н ₂ с – он	H2C - OOCR		

FIGURA 2: Glicerídeos. Fonte: Modificado de MORETTO & ALVES, 1986.

Como não-glicerídeos, os óleos e gorduras contêm ácidos graxos livres, fosfatídeos, carotenóides, terpenos, tocoferóis, água, substâncias que causam odor e outras impurezas, somando quantidades quase superiores a 5%. Na refinação, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que persistem no óleo acabado ainda que em traços, podem afetar as características das gorduras devido a alguma propriedade peculiar (MORETTO & ALVES, 1986).

Os ácidos graxos representam, então, 96% do peso total das moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos. Assim, contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras. Os ácidos graxos possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal,

chamado "grupo carboxila", característico dos ácidos orgânicos (MORETTO & ALVES, 1986).

Os ácidos graxos variam no tamanho da cadeia carbônica, ao possuir de 4 a até mais de 20 átomos de carbono; e no número e posição de ligações insaturadas, geralmente duplas ligações. Os diferentes ácidos graxos podem ser representados por símbolos numéricos, tais como: ácido láurico C12:0; onde o numero justaposto ao símbolo C indica o número de átomos de carbono e o segundo número a quantidade de duplas ligações. Na TABELA 3, estão os principais ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras e a FIGURA 3 ilustra a estrutura típica de um ácido graxo (MORETTO & ALVES, 1986).

TABELA 3. Ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras animais e vegetais.

SÍMBOLO NUMÉRICO	NOME TRIVIAL	PONTO DE FUSÃO (℃)		
ÁC	CIDOS GRAXOS SATURADO	os		
C 4:0	Butírico	-5,3		
C 6:0	Capróico	-3,2		
C 8:0	Caprílico	16,5		
C 10:0	Cáprico	31,6		
C 12:0	Láurico	44,8		
C 14:0	Mirístico	54,4		
C 16:0	Palmítico	62,9		
C 18:0	Esteárico	70,1		
ÁCI	DOS GRAXOS INSATURAL	oos		
C 16:1	Palmitoléico	0		
C 18:1	Oléico	16,3		
C 18:2	Linoléico	5,0		
C 18:3	Linolênico	11,0		
	E . 14 PC			

Fonte: Modificado de MORETTO & ALVES, 1986.

Os ácidos graxos de ocorrência natural com poucas exceções contêm número par de átomos de carbono e possuem cadeia reta (sem ramificações). São chamados "ácidos graxos incomuns" aqueles com número ímpar de carbono ou de

cadeia ramificada, ou ainda com certos grupos funcionais (-OH, -C=C, -CO...), encontrados em determinadas variedades vegetais ou em microrganismos, raramente excedendo a 1-2% em gorduras animais. Exemplo é o ácido ricinoléico, que apresenta um grupo hidroxila no carbono 12, presente no óleo de mamona em alta proporção (MORETTO & ALVES, 1986).

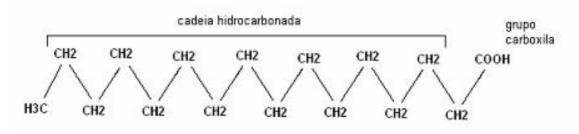


FIGURA 3: Estrutura do ácido palmítico. Fonte: MORETTO & ALVES, 1986.

Dependendo de sua proporção de ácidos graxos saturados e insaturados, os óleos vegetais podem classificar-se em três grupos principais:

Óleos do tipo saturado – extraídos principalmente das amêndoas de palmáceas como babaçu, tucum, indaiá e macaúba; constituindo-se de glicerídeos derivados do ácido láurico, e por isso, em geral, são sólidos a temperatura ambiente. Os índices de iodo (indicador do número de ligações duplas e, portanto, do nível de insaturação do biodiesel) e de saponificação caracterizam a incidência pouco significativa de grupos insaturados nas moléculas desses glicerídeos (MIC/STI, 1985).

Óleos de insaturação intermediária — englobam principalmente os glicerídeos derivados do ácido oléico e do ácido palmítico, ambos representando mais de 55% da mistura. Enquanto o índice de saponificação raramente excede a 200, o índice de iodo varia na faixa de 50 a 100. De modo geral, são líquidos nas condições normais de temperatura, não obstante alguns óleos desse grupo possam apresentar uma constituição pastosa (MIC/STI, 1985). No caso do sebo bovino, a proporção de ácidos graxos saturados responde por quase 50% do total de ácidos graxos. O conteúdo maior de ácido esteárico e palmítico dá ao sebo

bovino propriedades únicas: alto ponto de fusão e alta viscosidade (MA & HANNA, 1999).

Óleos polinsaturados – são pouco resistentes à oxidação, constituindo-se predominantemente, de glicerídeos do ácido linoléico e do ácido linolênico (respectivamente com duas e três triplas ligações carbono –carbono), o que resulta em altos índices de iodo (MIC/STI, 1985). São líquidos à temperatura ambiente porque, segundo MORETTO & ALVES (1986), a dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono, gerando uma cadeia fortemente dobrada.

Algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais, colocam-se como as mais importantes fontes de óleos. Entre as gorduras e óleos de origem animal, as fontes mais importantes são: suínos, bovinos, ovinos e alguns animais aquáticos, como sardinhas, arenques e baleias. A quantidade de óleo e gordura presente em porcentagem em algumas dessas fontes é mostrada na TABELA 4.

TABELA 4. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo.

MATERIAL OLEOGINOSO	CONTEÚDO DE ÓLEO %				
Babaçu	60-65				
Gergelim	50-55				
Polpa de palma (dendê)	45-50				
Caroço de palma	45-50				
Amendoim	45-50				
Colza	40-45				
Girassol	35-45				
Açafrão	30-35				
Oliva	25-30				
Algodão	18-20				
soja	18-20				

Fonte: MORETO & ALVES, 1986.

A TABELA 5 traz a composição típica de ácidos graxos das principais fontes de óleo e gordura.

 TABELA 5: Composição típica dos principais fontes de oleaginosas (modificado de MIC/STI, 1985).

Ácido graxo	ÓLEO TIPO SATURADO			ÓLEO TIPO INSATURADO					ÓLEO TIPO POLINSATURADO			
	Macaúba (Amêndoa)	Palmiste (Amêndoa)	Babaçu (Amêndoa)	Toucinho	Sebo	Macaúba (Polpa)	Palma (Polpa)	piqui	Pinhão manso	linhaça	soja	algodão
Caprílico	6,2	2,7	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cáprico	5,3	7,0	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Láurico	43,6	47	41,0	1,1	-	0,5	-	-	-	-	-	0,1
Mirístico	8,5	14	16,2	2,4	1	-	1,1	-	-	-		0,7
Palmítico	5,3	8,8	9,4	24,6	20,5	18,7	39,7	34,4	14,3	5,0	11,0	20,6
Palmitoléico	-	-	-	-	3	4,2	0,3	2,1	1,3	0,1	-	-
Esteárico	2,4	1,3	3,4	15,2	32	2,8	4,5	1,8	5,1	3,5	2,4	2,6
Óléico	25,5	18,5	14,4	44,2	41,5	53,6	43,5	57,4	41,1	13,0	23,5	20,2
Linoléico	3,2	0,7	2,5	11,7	2	18,7	10,9	2,8	38,0	17,5	51,2	55,2
Linolênico	-	-	-	0,8	-	1,5	-	1,0	0,2	60,7	8,5	0,6
outros	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	3,4	-
Ácidos saturados	71,3	80,8	83,1	43,3	46,5	22	45,3	36,2	19,4	8,5	13,4	24
Ácidos insaturados	28,7	19,2	16,9	56,7	53,5	78	54,7	63,8	80,6	91,5	86,6	76
Índice de saponificação	221	248	249	193	196	192	197	202	189	192	195	-
Índice de iodo	20	18	16	35	48	84	58	54	97	185	136	-

3.3. USO DE ÓLEOS E GORDURAS COMO COMBUSTÍVEL

Foi a partir da invenção do motor diesel, pelo engenheiro francês de origem alemã Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913) no final do século 19, que se vislumbrou, pela primeira vez, a possibilidade de se usar óleos vegetais como combustível. Mas no início do séc XIX, grandes descobertas de jazidas de petróleo tornaram viável o seu refino para produção de combustíveis e, assim, o óleo diesel e os motores a diesel evoluíram juntos (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

Mais tarde, anos de 1930 e 1940, óleos vegetais foram usados como combustível de tempos em tempos em situações de emergência. Recentemente, devido ao aumento no preço do petróleo, à existência limitada de reservas e a preocupações ambientais, surgiu um aumento no interesse da produção de combustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal (MA & HANNA, 1999).

Apesar de energeticamente favorável (índice de cetano e poder calorífico próximo ao do diesel), o uso direto de óleos vegetais em motores a diesel atuais é problemático por causa de suas propriedades físico-químicas referentes à viscosidade, ponto de névoa e taxa de resíduo de carbono (MIC/STI, 1985).

Com óleo vegetal, a partida a frio do motor é mais difícil exigindo-se o préaquecimento do óleo. Há também a formação de depósitos de carbono ao redor dos bicos injetores que impede a perfeita atomização do jato de combustível com diminuição da potência do motor (MIC/STI, 1985). Além disso, acroleína (uma substância altamente tóxica) é formada através da decomposição térmica do glicerol (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

É importante comentar que tais dificuldades podem ser reduzidas com o aperfeiçoamento ou adequação dos motores ao uso de óleos vegetais *in natura* (MIC/STI, 1985). No entanto, para que isso não seja necessário, diferentes processos têm sido testados para se reduzir à alta viscosidade dos óleos vegetais:

- Diluição de 25 partes de óleo vegetal com 75 partes de combustível diesel;
- Microemulsões com álcoois de cadeia curta (etanol ou metanol);
- Decomposição térmica que produz alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos;

- Craqueamento catalítico, que produz alcanos, cicloalcanos e alquilbenzenos;
- Transesterificação com etanol ou metanol (SCHUCHARDT et al, 1998).

Entre todas as alternativas, a transesterificação parece ser a melhor escolha por ser um processo relativamente simples. Dela obtêm-se o biodiesel, um combustível diesel alternativo biodegradável, não tóxico e composto de metil ou etil ésteres com características físicas muito próximas das do diesel. Dessa forma, os metil e etil ésteres podem ser queimados diretamente sem modificação dos atuais motores diesel, com baixa formação de depósito (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

TABELA 6. Características físico-químicas do biodiesel de várias espécies vegetais e do diesel.

		ÓLEO			
CARACTERÍSTICAS	MAMONA	BABAÇU	DENDÊ	ALGODÃO	DIESEL TIPO C
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	Nd	1
Índice de cetano	Nd	65	Nd	57,5	45,8
Densidade a 20°C (g/cm³)	0,9190	0,8865	0,8597	0,8750	0,8497
Viscosidade a 37,8° C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	Nd	Nd	184	55
Ponto de fuidez (°C)	-30	Nd	Nd	-3	Nd
Destilação a 50% (°C)	301	291	333	340	278
Destilação a 90% (°C)	318	333	338	342	373
Corrosividade ao cobre	0	0	0	0	£2
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	0	Nd	Nd	0	0,24
Cor (ASTM)	1,0	0	0,5	0,1	2,0
Resíduo de carbono conradson (%)*	0,09	0,03	0,02	nd	0,35

^{*}Resíduo de caborno conradson sobre 10% do resíduo seco (%)

Fonte: COSTA NETO et al., 2000.

A matéria-prima para a produção do biodiesel pode ser óleo vegetal derivado de sementes de plantas oleaginosas (soja, girassol, colza, etc.), óleo de fritura usado (resíduos de restaurantes) ou gordura animal (sebo bovino, toucinho, etc.). Somado ao biodiesel o processo de produção típico rende como co-produtos farelo (torta seca), usada como ração animal, e glicerina (IEA/EET, 2004).

No Brasil, a princípio, tanto gordura animal, quanto várias espécies de oleaginosas podem ser usados como matéria-prima. Mas a escolha deve considerar as características físico-químicas da gordura e, por conseqüência, do biodiesel obtido (TABELA 6) e a disponibilidade da mesma. Em relação aos óleos vegetais soma-se a aptidão agrícola, os índices de produtividade por unidade de área plantada (Tabela 7), o ciclo produtivo, o manejo agrícola e a estabilidade química dos frutos e sementes oleaginosas durante a armazenagem (MIC/STI, 1985).

TABELA 7. Índices de produtividade de algumas oleaginosas.

ESPÉCIE	PRODUTIVIDADE (LITROS DE ÓLEO/HECTARE)
Soja	400
Girassol	800
Mamona	1.200
Babaçu	1.600
Dendê	5.950
Pequi	3.100
Milho	160
Algodão	280
Macaúba	4.000
Amendoim cultivares BR-1 e BRS-151 L-7	750 (sem irrigação) e 2.100 (com irrigação)

Fonte: Revista Pesquisa Fapesp, Ed.94 -12/2003.

3.4. SEBO BOVINO: CARACTERÍSTICAS E OBTENÇÃO

Genericamente o termo sebo é utilizado para denominar qualquer gordura animal, entretanto podemos destacar dentro desta categoria o sebo propriamente dito e as graxas. Basicamente as diferenças entre os dois são o ponto de fusão ou título dos ácidos graxos derivados das triglicérides das gorduras animais. Quarenta graus centígrados é o ponto de equilíbrio, para gorduras com título acima de 40°C é usado o termo graxa (http://www.aboissa.com.br/sebo/, 2006).

As gorduras dos animais vivos usualmente são brancas ou sem cor e são quimicamente formadas de triglicerídeos, possuindo quantidades de ácidos graxos livres extremamente baixas ou praticamente inexistentes. Portanto, nesse caso tem-se um sebo de qualidade. A partir do momento do abate, naturalmente, tem início a decomposição. Com a morte do animal a ação de enzimas e bactérias inicia mudanças tanto na cor como no teor de ácidos graxos livres. Deste modo, o controle enzimático e bacteriológico antes do abate é fator essencial para obtenção de um sebo de qualidade. A seleção das matérias-primas para o abate e o controle natural da tendência à degradação são também importantes para a qualidade (http://www.aboissa.com.br/sebo/, 2006).

O sebo bovino de qualidade atende aos padrões físico-químicos expressos na TABELA 8 e compõe-se dos ácidos graxos descritos na TABELA 9.

TABELA 8. Características Físico-Químicas do sebo.

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25℃)	g/cm³	0,903 - 0,907
Índice de Refração (40℃)	•	1,450 - 1,458
Índice de Iodo	gl/100g	33 - 47
Índice de Saponificação	mg KOH/g	190 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 0,5%
Ponto de Fusão	°C	45 - 48

Fonte: http://www.aboissa.com.br/sebo/, 2006.

TABELA 9. Composição de Ácidos Graxos.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	1,0 - 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0

Fonte: http://www.aboissa.com.br/sebo/,2006.

Então um passo importante para a preservação da qualidade do sebo é o uso dos melhores e mais modernos processos para abate, separando a gordura da proteína sólida e a água contida no material cru. Também para minimizar ou eliminar a degradação da qualidade antes da utilização da gordura é necessária à adoção de boas práticas de carregamento, estocagem e manuseio (http://www.aboissa.com.br/sebo/, 2006).

Quanto à produção do sebo, pode-se dizer que ele provém dos resíduos que procedem da sala de matança e demais dependências onde são manipulados os subprodutos do abate, bem como as vísceras condenadas nas linhas de inspeção, as aparas resultantes da limpeza de contusões e as carcaças retalhadas condenadas à desnaturação pelo calor. Todos esses resíduos são enviados a uma sala especial, por meio de condutores tubulares.

Esta sala especial, chamada sala de recepção de resíduos, para onde converge a matéria-prima das diferentes subseções, é dotada de um ou mais trituradores, construídos de aço laminado, com grande resistência e capacidade para triturar cerca de quatro mil quilos de ossos e resíduos por hora.

Tal triturador de ossos e resíduos é utilizado para tornar a mistura mais homogênea e aumentar a superfície que entrará em contato com as paredes aquecidas dos digestores e com seu eixo central, de forma a abreviar e uniformizar o cozimento (http://www.aboissa.com.br/sebo/, 2006).

A matéria-prima triturada, então, é transportada para a dependência dos digestores por meio de uma transportadora mecanizada, onde é acumulada em um reservatório dosador para o carregamento dos digestores, cuja capacidade pode variar de três a cinco mil litros.

Quando os digestores, por uma questão de conveniência, estão localizados a uma grande distância da sala de recepção de resíduos, utiliza-se o "blow-tank", que é um equipamento acionado a vapor ou ar comprimido, destinado a lançar a matéria-prima triturada e homogeneizada diretamente para os digestores.

O digestor é constituído por um sistema de dupla-camisa, em cujo interior circula vapor seco. Possui forma cilíndrica e eixo central com palhetas homogeneizadoras, onde também passa vapor seco. Um sistema de purgadores e filtros possibilitam a eliminação de todo o vapor condensado do equipamento, e as válvulas reguladoras mantêm constante a pressão interna da câmara do cozimento e das camisas (http://www.aboissa.com.br/sebo/,2006).

O tempo de cozimento de cada carga é de aproximadamente duas horas e a temperatura interna dos digestores atinge 120° C, sob pressão de 5 a 6 kg/cm².

Após o término do cozimento, a câmara é despressurizada e promove-se a descarga invertendo a rotação do eixo central. Este procedimento impulsiona a matéria-prima cozida para a abertura dianteira do digestor, caindo diretamente no percolador.

O sebo separado no cozimento é acumulado em um reservatório aquecido por serpentinas, sob o percolador. O material restante segue para o moinho intermediário, transportado mecanicamente, onde é reduzido a partículas ainda menores para ser aproveitado para fabricação de ração animal, por exemplo. (http://www.aboissa.com.br/sebo/,2006).

A principal utilização do sebo é na fabricação de sabão. Tanto os mais simples, para uso em limpeza, até os mais sofisticados sabonetes. O sebo também pode ser utilizado na fabricação de ração, por ser uma boa fonte de energia para os animais e ser a gordura essencial ao bom funcionamento do organismo animal (http://www.campestre.com.br/sebo.shtml, 2006).

Além das utilizações acima, o sebo também pode ser usado para outras finalidades como: lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros (http://www.campestre.com.br/sebo.shtml, 2006).

3.5. O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações onde um éster é transformado em um outro através da troca de uma porção alcóxi. Quando o éster original reage com um álcool, a transesterificação é chamada alcoólise. A transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre essencialmente pela mistura dos reagentes. A presença do catalisador apenas acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio (SCHUCHARDT et al, 1998).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido ou base forte, produzindo uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação estequiométrica requer um mol de triglicéride e três mols de álcool. No entanto, um excesso de álcool é usado para melhorar o rendimento do alquil éster e permitir a sua fase de separação do glicerol formado (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Entre os álcoois que podem ser utilizados estão o metanol, etanol, propanol e butanol. Mas, metanol e etanol são usados com mais freqüência, especialmente o metanol na Europa e EUA, onde é mais barato (embora seja contraditório, o Brasil também apresenta esta tendência, apesar de ser o maior produtor mundial de etanol). O metanol também possui algumas vantagens químicas e físicas por ter uma cadeia mais curta e polar (MA & HANNA, 1999).

A reação pode ser catalisada por bases, ácidos, enzimas ou alcolatos e, segundo a literatura científica, muitos fatores influenciam na reação de transesterificação: temperatura, tempo, pureza dos reagentes (principalmente quanto ao conteúdo de água), conteúdo de ácidos graxos livres (AGL), razão molar álcool:óleo e tipo de catalisador.

Temperatura – a transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas dependendo do tipo de óleo usado. Por exemplo, para a transesterificação do óleo de soja com 1% de NaOH os rendimentos após 0,1 hora foram de 94, 87 e 64% para 60, 45 e 32° C, respectivamente. Depois de 1 hora a quantidade de éster formado foi praticamente a mesma para 60 e 45 ℃ e ligeiramente menor para 32° C. Isso mostra que a temperatura claramente influencia a velocidade da reação e o rendimento de éster (MA & HANNA, 1999).

Na transesterificação de gordura animal, a temperatura também tem grande influência na solubilidade do metanol e etanol no sebo bovino. Um estudo de Ma et al (1998) mostrou que a 15 °C a solubilidade do metan ol foi cerca de 8% (em massa) e com o aumento da temperatura a solubilidade aumentou na taxa de 2 a 3% a cada 10° °C, alcançando 19% (em massa) a 100°C. Na temperatura geralmente recomendada para a reação de transesterificação, 65 – 80 °C, a solubilidade foi de 11-13% (em massa). Isto ocorre porque o metanol possuindo um grupo hidroxila é polar e o sebo bovino sendo um triglicerideo é apolar. Já o etanol foi altamente solúvel no sebo bovino. A 15 °C sua solubilidade foi cerca de 21% (em massa) aumentando rapidamente a temperaturas acima de 60°C. A 68 °C a solubilidade do etanol no sebo foi 100%. O eta nol tem um carbono a mais e isto o faz menos polar do que o metanol e mais solúvel no sebo bovino.

Segundo Ma et al (1998 e 1999) para aumentar a solubilidade do metanol no sebo bovino é necessária agitação. Sem a mistura dos reagentes a reação ocorre somente na interface das duas camadas (sebo e solução de metanol/NaOH) e é muito lenta para ser praticável. Durante o processo da reação os dois líquidos imiscíveis formam uma emulsão relativamente estável. Deste ponto em diante, a agitação pode ser interrompida para permitir que o glicerol e a fase éster se separem, enquanto a reação de transesterificação continua ocorrendo. Resultados experimentais mostraram que o rendimento de ésteres neste processo não foi significativamente diferente do obtido com agitação contínua durante a reação.

Como o etanol se dissolve completamente a 68°C a a gitação não é necessária para reações próximas a esta temperatura. Evitar a agitação não só reduz o consumo de energia, como também, aumenta o rendimento de etil ésteres. Como

o glicerol produzido é mais denso, ele se separa do sistema da reação deslocando o equilíbrio para o lado dos produtos (Ma *et al*, 1998).

Tempo – a taxa de conversão aumenta com o tempo de reação. Na transesterificação de óleo de soja e girassol com metanol na razão molar 6:1 utilizando 0,5% de metilato de sódio o rendimento foi de 80% depois de 1 minuto e de mais de 90% após 1 hora. Para a transesterificação de sebo bovino com metanol a reação foi muito lenta durante o primeiro minuto devido ao tempo de mistura e dispersão do metanol no sebo; em seguida, de 1 a 5 minutos a reação foi muito rápida, sendo que a produção de éster desacelerou e alcançou o valor máximo em aproximadamente 15 minutos (MA & HANNA, 1999).

Conteúdo de água e ácidos graxos livres – na transesterificação usando catalisadores básicos o óleo ou gordura deve ter um valor ácido (porcentagem de ácidos graxos livres) menor que 1 e todos os materiais devem ser anidro. Valores ácidos maiores que 1 requerem uma quantidade maior de catalisador para neutralizar os ácidos graxos livres. Já a água causa hidrólise de parte do éster produzido e formação de sabão, consumindo mais catalisador e assim reduzindo sua eficiência. Os sabões resultantes causam aumento da viscosidade, formação de gel e tornam a separação da glicerina muito difícil.

Segundo MA & HANNA (1999), pesquisas dos efeitos de ácidos graxos livres e água sobre a transesterificação do sebo bovino com metanol mostraram que o conteúdo de água deve ser mantido abaixo de 0,06% (massa de água/massa do sebo) e o conteúdo de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% (massa de AGL/massa sebo) para que se obtenha a melhor conversão do sebo em ésteres. Também segundo MA & HANNA (1999), a variável mais crítica é o conteúdo de água.

Razão molar de álcool para triglicerídeos – é uma das variáveis mais importantes. A reação estequiométrica requer três mols de álcool para um mol de triglicerideo para produzir três mols de éster e um de glicerol. A razão molar está associada ao tipo de catalisador usado. Razões molares maiores resultam em maior conversão em menor tempo. Estudos sobre o efeito da razão molar de 1:1 a 6:1 na transesterificação do óleo de soja, colza, algodão e girassol, encontraram a melhor conversão (93-98%) para a razão molar 6:1. Para a transesterificação do

sebo bovino com metanol conseguiu-se 80% de conversão utilizando a razão molar 6:1 (MA & HANNA, 1999).

Catálise ácida – os catalisadores freqüentemente usados são ácidos sulfônicos e sulfúricos. Esses catalisadores dão altos rendimentos em alquil ésteres, mas requerem temperaturas acima de 100 °C, mais de 3h para a reação se completar e alta razão molar álcool/óleo. O excesso de álcool necessário à formação dos produtos torna a recuperação por gravidade do glicerol difícil. Então, a razão molar álcool/óleo ideal tem que ser estabelecida de modo empírico. Bons rendimentos com a catálise ácida foram obtidos com razão molar 30:1 (SCHUCHARDT et al, 1998).

Catálise básica – a transesterificação com catalisador básico ocorre muito mais rapidamente que a reação catalisada por ácido. Além disso, os catalisadores alcalinos são menos corrosivos do que os ácidos, sendo mais favoráveis para os processos industriais. Os catalisadores básicos usados são: alcóxidos (também chamados alcolatos) e hidróxidos de metais alcalinos (NaOH e KOH), assim como carbonatos de sódio e potássio. Alcóxidos de metais alcalinos (como NaOCH₃ e kOCH₃) são os catalisadores mais ativos, por darem altos rendimentos (>98%) em curtos períodos de reação (30 min), mesmo sendo aplicados em baixas concentrações molares (0,5 mol%). Hidróxidos de metais alcalinos são menos ativos, mas mais baratos. Podem dar alto rendimento se usados na concentração de 1 a 2 mol% (SCHUCHARDT *et al*, 1998). A desvantagem é que mesmo se for usada uma mistura álcool/óleo livre de água, alguma água é formada no sistema pela reação do hidróxido com o álcool, como pode ser visto na equação abaixo:

$$^{\text{-}}\text{OH}$$
 + $\text{H}_3\text{CO-H}$ \leftrightarrow $\text{H}_3\text{CO}^{\text{-}}$ + H_2O metóxido água

Na equação química acima, o elétron do ânion hidróxido ataca o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação O-H, produzindo água e o ânion metóxido. O metóxido, por sua vez, é o catalisador propriamente dito de produção dos ésteres lineares (biodiesel). Seu elétron em excesso ataca as moléculas do óleo vegetal, deslocando a glicerina. Paralelamente, a hidroxila em equilíbrio e o metóxido competem entre si, forçando uma reação indesejada de saponificação.

No caso de substituir o metanol por etanol (nesse caso, tem-se o ânion etóxido), a ligação O-H do etanol é mais forte do que a do metanol, já que o efeito indutivo de repulsão de elétrons é maior no grupamento etila. Isso faz com que a disponibilidade de catalisador para a reação na rota etílica seja bem menor do que na rota metílica. Então, há a necessidade de se utilizar maior quantidade de catalisador com maior risco de formação de água (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

Outra questão é que tanto o hidróxido de sódio quanto o metilato de sódio reage com a umidade e o gás carbônico do ar diminuindo sua efetividade. Mas, a transesterificação não requer um envoltório de nitrogênio, apesar da afirmação de pesquisadores como Grose (1949), Gauglitz e Lehman (1963) (MA & HANNA, 1999).

Mesmo com esses inconvenientes, a catálise básica é a via de produção de biodiesel mais utilizada no mundo. Na indústria, emprega-se, geralmente, uma razão molar álcool/óleo de 6:1, concentração de catalisador de 0,4 a 2% (SCHUCHARDT *et al*, 1998), temperatura entre 45 e 60°C e 1 hora de tempo de reação (MA & HANNA, 1999).

Lípase como catalisador – a lipase é uma enzima de origem animal ou vegetal ou microbiana. Ela foi durante muito tempo extraída do pâncreas de animais e, atualmente, novas tecnologias do DNA têm permitido aos fabricantes de enzimas colocar no mercado lipases microbianas com atividades bem elevadas. Uma publicação recente listou enzimas de 34 diferentes fontes, incluindo 18 a partir de fungos e sete de bactérias. Lipases são usualmente estáveis em soluções aquosas, neutras à temperatura ambiente, e apresentam em sua maioria, uma atividade ótima na faixa de temperatura entre 30 e 40°C. Contudo, sua termoestabilidade varia consideravelmente em função da origem, sendo as lipases microbianas as que possuem maior estabilidade térmica (CASTRO et al, 2004). Por serem facilmente manuseáveis, tolerantes a solventes orgânicos e terem potencial para síntese seletiva, as lipases são ferramentas valiosas em síntese orgânica, mas seu uso no processo de transesterificação não

está comercialmente desenvolvido e estudos recentes se voltam para a otimização desse processo (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

Base não iônica – várias bases orgânicas têm sido desenvolvidas e usadas como catalisadores ou reagentes em síntese orgânica. SCHUCHARDT *et al* (1998) estudou a atividade e eficiência de algumas bases não-iônicas como catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais e os resultados mostraram que a guanidina (1,5,7 – triazabiciclo [4.4.0] 5 - deceno) TBD foi a mais eficiente, com um rendimento acima de 90% em 1 hora de reação numa concentração de 1mol%. A atividade catalítica da TBD também foi semelhante ao do NaOH e de outros catalisadores industriais típicos, com a vantagem de não formar sabão (Tabela 10). As guanidinas podem ser heterogeinizadas em polímeros orgânicos que apesar de serem menos ativos podem ser utilizados em vários ciclos consecutivos e podem ser facilmente removidos. No futuro, a catálise heterogênea pode vir a substituir a catálise homogênea tornando a operação de purificação dos produtos (metil ou etil éster e glicerol) muito mais simples (VICENTE *et al*, 1998).

TABELA 10. Comparação entre TBD e catalisadores inorgânicos convencionais.

CATALISADOR	RENDIMENTO % DEPOIS DE 1H
NaOH (1 mol%)	98.7
K ₂ CO ₃ (1 mol%)	84.0
K ₂ CO ₃ (2 mol%)	90.3
K ₂ CO ₃ (3 mol%)	92.4
TBD (1 mol%)	89.0
TBD (2 mol%)	91.4
TBD (3 mol%)	93.0

Condições: 8.00g (27.2mmol) de óleo, 2.00g (62.5 mmol) de metanol, 1h, 70°C.

Fonte: Schuchardt et al, 1998.

3.5.1. Comparação entre as rotas metílica e etílica.

Metanol (CH₃OH), ou álcool metílico, era produzido a partir da destilação da madeira. Atualmente é industrialmente produzido através da redução catalítica do monóxido e dióxido de carbono. A matéria-prima desses reagentes é o gás natural abundante e barato para a maioria dos países. É um líquido incolor, de baixa viscosidade, inflamável à temperatura ambiente, tóxico por ingestão, inalação e contato prolongado com a pele (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

Já o etanol ou álcool etílico é uma substância limpa, sem cor, que diluído em água apresenta sabor adocicado. Na forma concentrada é um poderoso combustível, perfeitamente miscível em água assim como em glicerina, gasolina, etc. O etanol pode ser obtido por via fermentativa a partir de qualquer vegetal rico em açúcar. No Brasil ele é produzido quase que totalmente a partir da cana-deaçúcar (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

Ambos podem ser usados na produção do biodiesel, entretanto, a rota etílica é muito mais lenta que a metílica e o rendimento também é menor (Tabela 11), já que o etanol é um agente solubilizante do biodiesel e da glicerina (principalmente quando se utiliza catalisadores básicos, como visto no item 3.5 sobre alcolatos). Esse fato também faz com que a purificação dos produtos seja mais difícil e onerosa (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

TABELA 11. Comparação entre éster metílico e etílico.

PROPRIEDADE	ÈSTER METÍLICO	ÉSTER ETÍLICO
Conversão (óleo-biodiesel)	97,5%	94,3%
Glicerina total no biodiesel	0,87%	1,4%
viscosidade	3,9 – 5,6 cSt a 40°C	7,2% superior ao éster metílico
Δ% Potência frente ao óleo diesel	2,5% menor	4% menor
Δ% Consumo frente ao óleo diesel	10% maior	12% maior

Fonte: Australian Standard for Biodiesel Report, 2003.

O álcool colocado em excesso na reação química, depois de recuperado, tem de ser desidratado antes de ser reutilizado. O etanol possui uma característica

peculiar de formar um azeótropo, quando misturado à água a concentrações maiores que 95%, o que impossibilita sua desidratação por destilação simples e torna necessária uma etapa de destilação extrativa (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

A viscosidade do biodiesel de etanol também é ligeiramente maior que do biodiesel de metanol, mas não chega a prejudicar seu desempenho nos motores. Já os pontos de névoa e de entupimento são menores para o biodiesel de etanol, uma vantagem em lugares mais frios. Por outro lado o biodiesel de etanol tem menor estabilidade à oxidação degradando-se mais facilmente. Testes em motores mostram que o consumo de biodiesel de etanol é ligeiramente superior ao de metanol e a queima do mesmo provoca maior formação de resíduos de carbono nos bicos injetores (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

No entanto, é importante destacar que essas diferenças são imperceptíveis quando se pensa em misturas com diesel mineral em ordens de 98-95% de diesel e 2-5% de biodiesel (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

De qualquer forma, do ponto de vista ambiental, a rota etílica leva vantagem sobre a metílica por seus reagentes serem totalmente renováveis, e o álcool etílico ser mais abundante no Brasil (PARENTE Jr. & BRANCO, 2004).

3.5.2. A fabricação do biodiesel em escala industrial

A produção de Biodiesel vem crescendo substancialmente, porém em diferentes estágios. Dados da Fundação Getúlio Vargas - FGV, conforme mostrados na FIGURA 4 indicam os diferentes estágios de utilização do biodiesel em julho de 2003 (GTI – BIODIESEL).

Na União Européia a matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel restringe-se, basicamente a colza e nos Estados Unidos da América o desenvolvimento se deu a partir da soja (GTI – BIODIESEL).

Quanto à questão tecnológica, a experiência mundial utilizada no processo de fabricação do biodiesel a partir de óleos vegetais é a transesterificação alcoólica (FIGURAS 5 e 6), rota alcalina, com a obtenção do éster metílico. No atual estágio

de desenvolvimento tecnológico, esse é o processo de produção de melhor relação entre economicidade e eficiência (GTI – BIODIESEL).

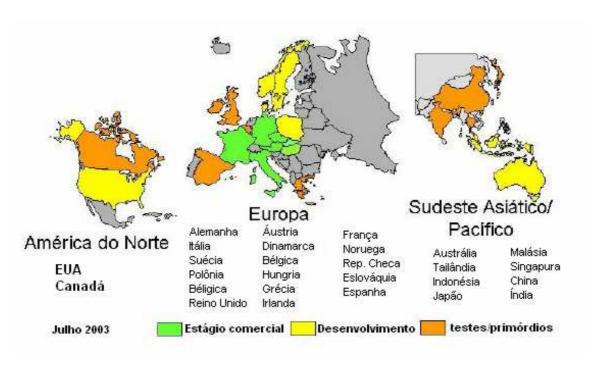


FIGURA 4. Estágio atual da produção mundial de biodiesel. Fonte: (GTI-Biodiesel)

Tal processo é conduzido a 60° C utilizando hidróxido de sódio (ou hidróxido de potássio) como catalisador. Éster metílico e glicerol formam duas camadas distintas permitindo a separação do éster por decantação. O excesso de metanol e de catalisador alcalino permanece na camada de glicerol. O metanol pode ser coletado para reuso por destilação. O destino do catalisador alcalino depende da extensão na qual o glicerol é refinado. Ácido fosfórico pode ser adicionado para neutralizar o catalisador, produzindo sais de fósforo que podem ser separados, secos e vendidos como fertilizantes, mas a quantidade produzida é muito pequena. O metil éster pode ser lavado para remover qualquer vestígio de metanol e seco a vácuo (BATCHELOR *et al*, 1995) ou destilado, atingindo assim alto grau de purificação.

Considerando-se a obtenção de ésteres etílicos, a forma de processamento mais adequada também é a transesterificação via catalisador básico onde se obtém, alem do éster como produto principal, o glicerol e sabões ou ácidos graxos líquidos como subprodutos (FIGURAS 5 e 6). No entanto, as instalações de recuperação de ácidos graxos e de glicerina custam muito mais caro do que a própria instalação de transterificação semicontínua ou descontínua (GTI–BIODIESEL).

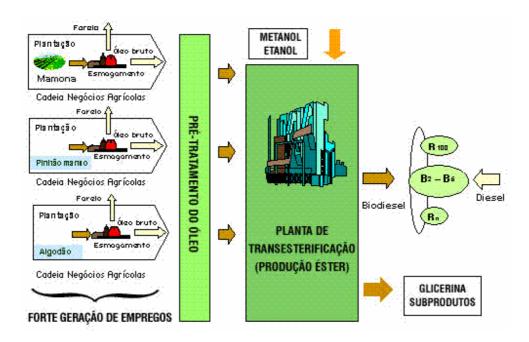


FIGURA 5. Cadeia de produção do biodiesel, mostrando a planta de transesterificação (fonte: www.petrobras.com.br).

Uma alternativa tecnológica bastante promissora é a que está sendo desenvolvida pela Petrobrás em uma unidade industrial no Rio Grande do Norte, que operará com 10 toneladas de mamona por dia, produzindo 5,6 metros cúbicos de biodiesel, transesterificado a partir da semente da mamona, sem passar pela produção do óleo (GTI– BIODIESEL).

Produção do óleo vegetal

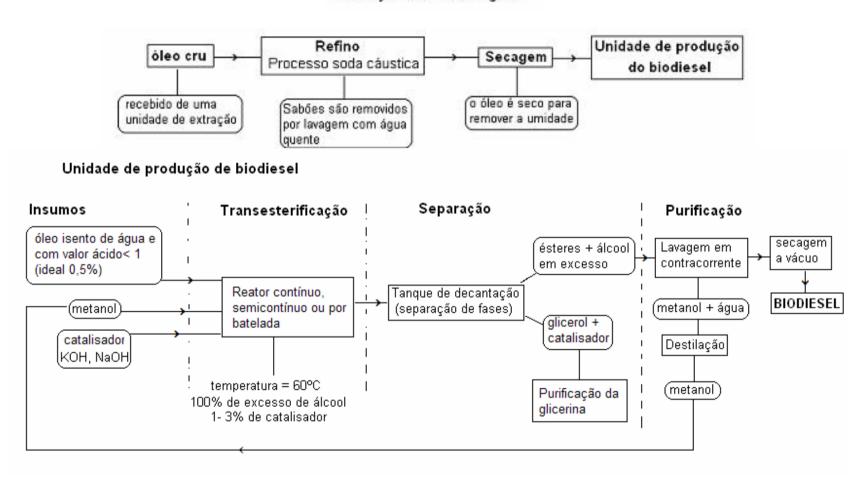


FIGURA 6. Etapas do processamento do óleo cru e da produção de biodiesel via rota metílica. Fonte: SHEEHAN et al, 1998.

3.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os métodos de otimização de experimentos surgiram em função da necessidade de aprimorarmos o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano. Literalmente, otimização corresponde a tornar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação.

Cientificamente estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada função objetivo ou resposta (http://www.chemkeys.com/bra, 2006).

Um exemplo simples é o interesse na síntese de uma determinada substância. Nestas circunstâncias, a escolha para uma propriedade a ser otimizada ou função objetivo recairá naturalmente sobre a quantidade de substância a ser produzida, em específico a massa ou a concentração de material produzido. Entretanto, a produção desse material dependerá de diversos fatores ou propriedades, tais como: concentração dos reagentes que participam da síntese, temperatura, pressão, pH, etc. Para se obter o rendimento máximo deve-se levar em consideração todas as propriedades necessárias para descrever o sistema e procurar ajustá-las até a obtenção da maior massa ou concentração da substância de interesse. No entanto, para se obter resultados significativos mais rapidamente, pode-se considerar apenas um conjunto restrito de propriedades que são mais significativas para a maior ou menor obtenção do produto desejado.

Neste exemplo típico, a função objetivo foi definida rapidamente já que O aspecto de interesse era obter um único resultado final, no caso, a maior quantidade do produto desejado possível. Mas a escolha desta função pode ser mais complexa, quando se considera também minimizar os custos de produção.

Tais custos dependem do preço dos reagentes a serem utilizados na síntese, do custo da energia elétrica utilizada, do transporte da matéria prima da fonte até a indústria, do tempo de preparação do produto, etc. A correlação de todos estes fatores através de uma expressão matemática pode constituir uma função objetivo, mas não é fácil relacionar todos estes parâmetros em uma única expressão.

Desta forma, em diversas circunstâncias não é possível representar inequivocamente todos os fatores que controlam os interesses envolvidos em um processo de otimização, sendo apenas viável indicar a região onde, na prática, encontra-se a situação desejada.

Dessa forma, a otimização pode ser dividida em estágios que se caracterizam por:

- a) definição da função objetivo que pode ser um ou mais critérios a serem observados:
- b) determinação dos fatores (variáveis) que apresentam influências significativas;
- c) otimização propriamente dita, isto é, procurar a combinação dos valores dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização).

Um procedimento criterioso para a otimização de um sistema químico deve envolver as seguintes etapas:

- a) realização de experimentos de varredura para caracterizar as variáveis do sistema, usando um planejamento fatorial;
 - b) localização da região ótima ou ideal usando o método simplex;
- c) certificação da região ótima ou ideal usando planejamento fatorial e/ou superfície de respostas, dependendo de quão apurados se desejam os resultados;

3.6.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as

variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se quais serão as variáveis de interesse e até quais níveis elas serão estudadas. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados.

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^a , onde "a" é o número de fatores "b" é o número de níveis escolhidos. Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^a são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos, no entanto com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Neste caso pode-se apenas observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores

Embora no exemplo do planejamento do tipo 2^a, variáveis são estudadas com o mesmo número de níveis, podem-se ter planejamentos fatoriais em que seja interessante explorar uma ou mais variáveis com números de níveis diferentes das demais. Desta forma a representação do fatorial passa a ser, por exemplo, 2¹ x 3¹ x 5¹, isto é, 2, 3 e 5 são níveis para as variáveis b₁, b₂ e b₃, respectivamente.

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas (http://www.chemkeys.com/bra, 2006).

3.7. BALANÇO ENERGÉTICO – ANÁLISE INPUT-OUTPUT

3.7.1. Conceituação

Dois fatores principais determinam à viabilidade de qualquer combustível: o custo econômico e o balanço energético (BATCHELOR *et al,* 1995).

O balanço energético de um combustível, realizado por meio da análise *Input-Output*, pode ser definido como a proporção de energia não renovável usada na produção de uma unidade energética do combustível e seus subprodutos utilizados. Para um biocombustível ser sustentável é essencial que a relação *Input-Output* seja 1 : > 1. Se o balanço energético dado por essa relação for 1: < 1 ocorrerá uma perda de energia na produção do combustível, de modo a negar o seu *status* como uma fonte de energia renovável (BATCHELOR *et al*, 1995). Por exemplo, estudos realizados, por NOGUEIRA (1987) e GOLDEMBERG (2004), para o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar no Brasil, mostraram que para cada unidade de energia total investida na agroindústria canavieira são produzidas 8,3 unidades de energia renovável.

Assim, para se chegar ao resultado da relação *Input-Output* é necessário fazer a análise sistemática dos fluxos de energia através dos processos produtivos envolvidos a fim de obter a quantidade de insumos energéticos requeridos para a produção do combustível (NOGUEIRA, 1987).

A análise dos fluxos energéticos fornece informações importantes para:

- Avaliar as consequências energéticas do emprego de novas fontes de energia e da política energética;
- Identificar áreas onde a aplicação de técnicas de conservação de energia é mais interessante;
- Estimar o efeito da elevação de preços de combustíveis;
- Avaliar as consequências energéticas de diferentes políticas de transporte;
- Estudar o uso de energia no setor agrícola (NOGUEIRA, 1987).

Ao se fazer à análise energética de um sistema de produção a fronteira do mesmo deve ser definida, pois é dentro dela que os fluxos de energia serão avaliados (NOGUEIRA, 1987). Por exemplo, a análise energética pode ficar restrita apenas a etapa industrial de fabricação do biodiesel onde os insumos básicos são: óleo, álcool, catalisador, energia elétrica e calor. Não estaria sendo considerada a energia (insumos) gasta na etapa agrícola de produção do óleo vegetal e álcool. Para incluir a parte agrícola é necessário ampliar a fronteira do sistema.

Outra extensão é considerar a energia gasta na montagem das instalações agrícolas e industriais e na fabricação de equipamentos, daí verificar a energia gasta na fabricação do aço, nos materiais de construção, etc... Resumindo, os limites dos fluxos de energia do sistema podem ser estendidos indefinidamente (NOGUEIRA, 1987).

Entretanto, é comum considerar três níveis de fluxos de energia, tornando mais fácil a comparação com outros balanços de energia:

<u>Nível 1</u>: somente o consumo direto de combustíveis externos e eletricidade (entrada direta de energia) são considerados.

<u>Nível 2:</u> essa é a energia adicional requerida para a produção dos produtos químicos e materiais utilizados na agricultura e nos processos industriais (fertilizantes, calcário, sementes, herbicidas, fungicidas, lubrificantes, etc...).

<u>Nível 3</u>: essa é a energia adicional necessária para a manufatura, construção e manutenção dos equipamentos e construções (MACEDO *et al*, 2004).

A análise dos fluxos de energia nesses três níveis pode ser feita para cada uma das etapas de produção do combustível (SHEEHAN *et al*, 1998). No caso da produção do biodiesel a partir de óleos vegetais, em geral, as principais etapas são:

- Produção da oleaginosa;
- Transporte da oleaginosa para uma esmagadora de grãos;
- Recuperação do óleo vegetal do processo de esmagamento;
- Transporte do óleo vegetal para uma fábrica de biodiesel;
- Conversão do óleo vegetal em biodiesel (SHEEHAN et al, 1998).

Para o biodiesel produzido a partir de óleo usado ou sebo (gordura animal) não existe a etapa agrícola, pois estes são considerados resíduos que passam a ser aproveitados (SHEEHAN *et al*, 1998).

Outra questão importante a ser considerada no estudo do balanço energético e da relação *Input-Output*, é que, assim como na Análise do Ciclo de Vida (ACV), cada uma das etapas da produção do biodiesel está inserida num espaço geográfico e numa estrutura de tempo de onde serão colhidas as informações sobre os fluxos energéticos (SHEEHAN *et al*, 1998).

O escopo geográfico do estudo do balanço energético depende de informações particulares: localização atual das plantas de processo, da origem das matérias-primas, das fontes de eletricidade e do uso final dos produtos. Freqüentemente, a escolha de usar informações de um sítio específico, por exemplo, uma determinada indústria, ou média nacional, é limitada pela qualidade e confiabilidade da informação disponível. Devido às informações da maioria das firmas e indústrias serem patenteadas, estudos de balanço energético (e principalmente ACV) são freqüentemente limitados a informações públicas nacionais, regionais ou médias industriais (SHEEHAN *et al*, 1998).

Quanto á estrutura de tempo para o estudo do balanço energético, esta inclui duas opções: analisar tecnologias e mercados modelados como são hoje; ou analisar um modelo de um cenário futurístico baseado na tecnologia e em mercados projetados. A primeira opção ignora os avanços futuros na eficiência da produção e na tecnologia do motor de uso final (SHEEHAN *et al*, 1998).

3.7.2. Métodos aplicados a estudos de balanço energético

A energia própria e/ou consumida na manufatura, por unidade de produto é definida como Consumo Energético Específico. Desse conceito conclui-se que num processo de produção as exigências energéticas de todos os insumos mais as perdas inerentes é igual à soma das exigências energéticas dos produtos resultantes. Quando do processo resulta apenas um produto, o Consumo Energético Específico do mesmo é a soma das exigências energéticas de todos os

insumos, dividida pela quantidade de unidades produzidas. No entanto, quando se tem mais de um produto, a divisão das exigências energéticas é mais complexa. Geralmente, pode-se (NOGUEIRA, 1987):

- atribuir toda a exigência energética ao produto de interesse e dar aos outros produtos uma exigência nula;
- distribuir as exigências em função do valor monetário de cada produto produzido;
- ponderar as exigências energéticas dos produtos em função de uma propriedade física, volume, massa, poder calorífico, etc;
- alocar exigências energéticas substitutas para os subprodutos (NOGUEIRA, 1987).

Para o produto principal é mais correto adotar a terceira convenção, possivelmente em função do poder calorífico, no caso de combustível. Para os subprodutos, para se ter uma base aceitável para comparações, é melhor atribuir exigências energéticas substitutas em função da utilização potencial de maior interesse (NOGUEIRA, 1987).

Visando obter os valores das exigências energéticas dos produtos, três métodos podem ser empregados: análise de processos, análise estatística e análise por matrizes insumos-produção. Os dois últimos são métodos bastante aproximados e servem de ajuda no método de análise de processos (NOGUEIRA, 1987).

Método de análise de estatística – emprega levantamentos estatísticos para obtenção das exigências energéticas, e dependendo do universo considerado pode dar desvios consideráveis. Quando resultados aproximados forem aceitáveis poderá ser usado. Exemplo: para se obter as exigências energéticas de insumos e lubrificantes (NOGUEIRA, 1987).

Método de análise insumos-produção – adaptado das matrizes para análise macroeconômica, este método elegante e matematicamente correto, determina a quantidade de energia que flui nas indústrias e a contribuição relativa de cada ramo de atividade. A desvantagem é a excessiva generalização (NOGUEIRA, 1987).

Método de análise de processo – segue as seguintes etapas:

- selecionar o limite em torno do sistema, processo industrial, operação, etc., a ser analisado;
- identificar e quantificar, em relação ao tempo ou às unidades produzidas, todos os insumos do sistema;
- atribuir às exigências energéticas a todos os insumos;
- identificar e quantificar todos os produtos e subprodutos;
- empregando alguma convenção, fazer a divisão das exigências energéticas entre produtos e subprodutos;
- aplicar os resultados da análise energética à finalidade em questão: comparar alternativas, determinar a viabilidade de uma nova fonte energética, calcular os efeitos de uma alteração política de preços, etc (NOGUEIRA, 1987).

As dificuldades desse método estão, dependendo do sistema analisado, na definição adequada dos limites do sistema, na identificação e quantificação dos insumos e na obtenção de valores confiáveis paras as exigências energéticas dos mesmos (NOGUEIRA, 1987).

3.7.3. Balanços energéticos do Biodiesel realizados no Brasil e em outros países

Os ésteres metílicos são fabricados em escala industrial e utilizados em muitos países, como por exemplo, Áustria, França, Itália e Alemanha com várias experiências sobre o seu desempenho em outros países (BATCHELOR *et al,* 1995). Dessa forma, já existem estudos que apontam o balanço energético realizado por meio da análise *Input-Output* para o biodiesel produzido nesses locais a partir de metanol e também alguns estudos no Brasil.

Por exemplo, o balanço energético do éster metílico do óleo de soja para os Estados Unidos (EUA), apontou que o biodiesel fornece 3,2 unidades de energia combustível para cada unidade da energia fóssil consumida. Tal estudo baseou-se

em informações médias nacionais para tecnologias atuais de produção bem conhecidas e difundidas na Europa e EUA (SHEEHAN *et al*, 1998).

Outro estudo realizado por BATCHELOR *et al* (1995), no Reino Unido, para diferentes cenários de produção agrícola do óleo de colza, verificou que a energia fornecida pelo éster metílico de óleo de colza depende muito da produtividade agrícola alcançada. Tal estudo é mostrado na TABELA 12.

TABELA 12. Balanço de energia para produções de metil éster de colza no inverno.

SAÍDAS DE ENERGIA	CENÁRIOS: BALANÇO ENERGÉTICO				
-	Melhor caso	Caso intermediário	Caso intermediário	Pior caso	
	(4,2 ton/ha)	bom (3,5 ton/ha)	pobre (2,8 ton/ha)	(< 2,8 ton/ha)	
1	1: 2,23	1: 1,58	1: 1,12	1: 0,674	
2	1: 3,83	1: 2,22	1: 1,60	1; 1,88	
3	1: 3,95	1: 2,30	1: 1,65	1: 0,91	
4	1: 9,18	1: 5,46	1: 3,92	1: 2,22	

^{1 =} métil éster somente; 2 = metil estér + torta e farelo; 3 = metil éster + torta e farelo + glicerol; 4 = metil éster + torta e farelo + glicerol + palha.

Fonte: BATCHELOR et al, 1995.

Para as condições de produção de biodiesel no Brasil, alguns estudos precursores de balanço energético foram realizados nos anos 80.

Goldemberg, em 1982, avaliou a produção de biodiesel de óleo de soja e chegou a uma relação produção/consumo de energia de 1,42, o que evidencia a baixa eficiência energética desta cultura. Nesse caso, quase 70% da energia obtida na formação de ésteres é consumida nas várias etapas do processamento do combustível alternativo, incluindo a fase agrícola cuja demanda energética é equivalente a 68% do consumo total de energia (MIC/STI, 1985).

Em contraste às culturas de ciclo anual, o saldo energético de espécies oleaginosas perenes, como dendê, macaúba pinhão manso e indaiá, é bastante

favorável, sendo o dispêndio energético inferior a 35% da energia produzida (MIC/STI, 1985). Dessa forma, Martins e Teixeira, em 1985, avaliaram o uso da macaúba e dendê obtendo relações produção/consumo de, respectivamente, 4,20 e 5,63, mostrando o imenso potencial das palmáceas para produção de biodiesel. Isso porque, a exceção do pinhão-manso, essas espécies fornecem dois tipos de óleos, além de cascas, fibras, raques, endocarpo e torta, os quais são separados durante processamento do fruto oleaginoso e o aproveitamento desses resíduos como fonte geradora de energia térmica e elétrica para os processos de extração e transesterificação otimiza a eficiência energética dessas culturas (MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Recentemente, um outro trabalho realizado pela Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) em Ilhéus, Bahia, concluiu que o balanço energético do biodiesel de mamona é positivo em ambas as rotas de produção (metílica e etílica), independente da alternativa de alocação de uso dos co-produtos. A relação entre produção/consumo de energia calculada para o biodiesel de mamona (1,3-2.9) foi superior ao de colza (1,2-1,9) e inferior ao de soja (3,2-3,4), independente da rota e da alocação de subproduto utilizada, como pode ser visto na TABELA 13.

TABELA 13. Comparação entre balanços energéticos do biodiesel de mamona, óleos e gorduras residuais -OGR (Brasil) e soja (EUA).

FONTE	ROTA	BALANÇO ENERGÉTICO (PRODUÇÃO/CONSUMO)	PRODUTIVIDADE DE ÓLEO***(L/HA)
Biodiesel de mamona*	metílica	2,0-2,7	700-1300
Biodiesel de mamona*	etílica	2,1-2,9	700-1300
Biodiesel de OGR**	metílica	5,0-5,5	-
Biodiesel de soja (EUA)	metílica	3,2-3,4	350-500

^{*}Dados para a produção de biodiesel em todo o Brasil.

Fonte: ALMEIDA NETO et al, 2004.

^{**}Dados para a produção na planta piloto da UESC. OGR – óleos e gorduras residuais.

^{***} Produtividade com base em três cenários: 1500 kg/ha (consórcio com feijão), 1800 kg/ha (solteiro) e 3000 kg/ha (alta produtividade), com rendimento em biodiesel de 43%m.

Os valores encontrados sugerem a viabilidade energética e ambiental do biodiesel de mamona, desde que se garantam produtividades agrícolas elevadas (acima de 1.500 kg/ha ano). Como conclusão, esse trabalho da UESC, apontou que a potencialização dos efeitos ambientais e energéticos positivos depende do aproveitamento adequado dos co-produtos e resíduos do processo, da melhoria da eficiência energética no processamento da mamona e do biodiesel, e da implementação de manejos eficientes no uso dos insumos químicos (especialmente o N), responsáveis por até 65% do consumo total de energia no sistema analisado (ALMEIDA NETO et al, 2004).

PARTE I - EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

Sebo - cedido pelo Matadouro e Frigorífico de Itajubá (MAFITA), localizado no sul de Minas Gerais, foi transportado em saco plástico para o laboratório a temperatura ambiente, onde foi armazenado em refrigerador.

Álcool etílico anidro 99 %.

Hidróxido de potássio (KOH).

Hidróxido de sódio (NaOH).

Sulfato de sódio anidro.

Acido clorídrico (HCL).

Água destilada.

Metilato de sódio em pó BASF.

Metilato de potássio em pó (CH₃OK) BASF.

Metilato de sódio em solução 30% DEGUSA.

Etilato de sódio em pó BASF.

Etilato de sódio em solução 21% (CH₃ONa) DEGUSA.

Vidrarias diversas: béquer, pipeta, proveta, bureta, funil, balão volumétrico e outros.

Balança Marte modelo AS 5500 C.

Balança analítica Quimis modelo QIAE 210 C.

Chapa aquecedora Tecnal modelo TE038.

Agitador magnético Fisatom modelo 752.

Densímetro Incoterm 0,8-0,9.

Karl-Fisher Mettler Modelo D37 KF Coloumeter.

4.2. CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO

O primeiro passo foi a caracterização do sebo bovino, depois se definiu as condições do experimento.

Para a produção do éster etílico a partir de sebo bovino foi escolhido o processo de transesterificação alcalina com diferentes tipos de catalisadores, em diferentes concentrações (as variações estão especificadas no Delineamento Experimental). Dessa forma, foram utilizados: sebo aquecido à temperatura de 55° C, álcool etílico anidro (99%), razão molar álcool:sebo 6:1 no primeiro planejamento e 9:1 no segundo planejamento, agitação constante e tempo da reação igual a 15 minutos.

Todas as reações foram feitas em batelada e circuito aberto á pressão ambiente. Por isso a temperatura adotada foi 55 $^{\circ}$ C, uma vez que a temperatura de fusão do sebo é em torno de 40 $^{\circ}$ C e acima de 55 $^{\circ}$ C o álcool etílico começa a evaporar, diminuindo sua disponibilidade na reação.

Quanto ao tempo, 15 minutos foram considerados suficientes para que ocorresse a reação, já que a revisão bibliográfica mostra que para bases fortes a conversão é superior a 80% dentro dos primeiros 5 minutos.

4.3. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para verificar a viabilidade da produção de ésteres etílicos a partir de sebo bovino foram realizados dois planejamentos fatoriais. No primeiro planejamento, adotou-se a razão molar álcool:sebo igual a 6:1 e no segundo, com base nos resultados do primeiro, a razão molar 9:1.

Em ambos os planejamentos as variáveis foram:

- O tipo de catalisador;
- A concentração do catalisador (% em relação ao peso de sebo);

Os níveis de cada variável são apresentados nas TABELAS 15 e 16. O resultado de interesse nos dois planejamentos foi detectar se ocorreria ou não a reação e determinar o seu rendimento.

Desse modo, o número de experimentos foi obtido pela multiplicação entre o número de níveis das variáveis, no caso, 7¹ x 3¹, que foi igual a 21 experimentos. Feitos em duplicata foram 42 experimentos.

TABELA 14. Níveis das variáveis do primeiro planejamento com razão molar álcool:sebo 6:1.

VARIÁVEL	NÍVEIS
Tipo de catalisador	Hidróxido de sódio (NaOH) Hidróxido de potássio (KOH) Metilato de sódio em pó e Metilato de sódio em solução 30% Metilato de potássio em pó Etilato de potássio em pó e Etilato de sódio em solução 21%
Concentração de catalisador	1% 1,5% 2%

TABELA 15. Níveis das variáveis do segundo planejamento com razão molar álcool:sebo 9:1.

VARIÁVEL	NÍVEIS
Tipo de catalisador	Hidróxido de potássio (KOH) Metilato de potássio em pó
Concentração de catalisador	1% 1,5% 2%

Em todos, as massas do sebo e do álcool foram medidas na balança Marte modelo AS 5500 C com precisão de 0,01/0,1g e as massas de catalisador foram medidas na balança analítica Quimis modelo QIAE 210 C. O sebo, sempre depois de pesado, era transferido para um béquer e aquecido até 55 ° C na chapa aquecedora Tecnal modelo TE038. Em seguida, o catalisador pré-dissolvido ou pré-misturado ao álcool era adicionado à massa de sebo mantida sob agitação com agitador magnético Fisatom modelo 752, durante 15 minutos.

Ocorrida à reação, os produtos eram transferidos para balões volumétricos para decantação da glicerina por um período médio de 24 horas.

Depois de retirada à glicerina decantada, os ésteres eram lavados com 100mL de água destilada acidificada (água mais 0,5% de ácido clorídrico - HCL) a 80 °C. O objetivo da lavagem era neutralizar o catalisador (fato confirmado com a análise da água de lavagem com indicador fenolftaleína 1%) e arrastar o excesso de álcool e glicerina remanescentes, uma vez que estes apresentam maior afinidade química com água.

Em seguida, a fase aquosa era separada do éster após uma hora de decantação e os traços de umidade eram eliminados pela posterior filtração com sulfato de sódio anidro.

Mediu-se a massa da glicerina decantada, as massas dos ésteres antes e após a lavagem e a massa da água de lavagem em todos os experimentos para que o rendimento da reação fosse calculado pela expressão:

Rendimento (%) = massa real da fração de ésteres obtida x (100) massa teórica

Nessa expressão, a massa teórica é a massa de éster esperada para a reação estequiométrica, em que todo 1 mol de sebo reage com 3 mols de álcool produzindo 3 mols de éster etílico. Como esta fração de éster etílico, na verdade, é uma mistura de ésteres derivados de diferentes ácidos graxos, o peso molecular

do éster foi calculado com base nas proporções médias dos ácidos graxos que constituem o sebo bovino ilustrado na TABELA 9.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SEBO

Na caracterização do sebo foram recolhidas três amostras para medição do índice de acidez, densidade e conteúdo de água, conforme a TABELA 14.

TABELA 16. Caracterização do sebo.

PARÂMETROS	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	MÉDIA	APARELHO UTILIZADO NA MEDIÇÃO
Índice de acidez mg KOH/g	3,86	4,20	3,81	3,957	Titulação*
% de ácidos graxos livres (AGL) **	1,94	2,11	1,91	1,987	-
Densidade (45℃)	0,83	0,83	0,83	0,83	Densímetro Incoterm 0,8-0,9
Conteúdo de água %	0,0415	0,000	0,000	0,0138	Karl-Fisher Mettler Modelo D37 KF Coloumeter

^{*}Para determinar o índice de acidez, aproximadamente dois gramas de cada amostra foram medidas na balança analítica Quimis Modelo IAE 210-C. A estes dois gramas de sebo foram adicionados 25 mL de solução de éter etílico mais álcool (2+1) neutra e 2 gotas de fenolftaleína. Então cada amostra foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padronizada até a coloração rósea.

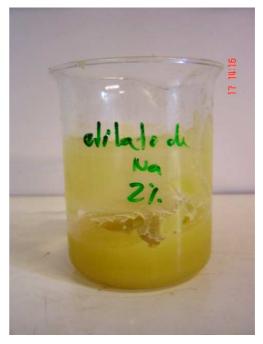
^{**}Para determinar a porcentagem de ácidos graxos livres supôs-se que o peso molecular médio desses ácidos é equivalente ao do ácido oléico (282), calculando-se então o índice de acidez como % de ácidos graxos livres (AGL).

[%] AGL = 0,503 x índice de acidez

5.2. RESULTADOS

Analisando os resultados dos experimentos do primeiro planejamento fatorial, verificou-se que ao serem adicionados os catalisadores metilato de sódio, etilato de sódio e hidróxido de sódio nas concentrações de 1%, 1,5% e 2%, imediatamente, o sebo reagiu formando um gel, uma massa semi-sólida difícil de ser recuperada. Isso pode ser visto nas FIGURAS 7 e 8.





FIGURAS 7. Fotos dos experimentos realizados com 1,5% e 2% do catalisador etilato de sódio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos.

Uma provável explicação para esse fato foi à excessiva formação de sabão, uma vez que, o sabão de ácidos graxos saturados tende a se solidificar a temperatura ambiente. A reação de saponificação é muito rápida e se completa antes do início de qualquer reação de esterificação. Dessa forma, como o índice de acidez médio do sebo bovino utilizado era igual 1,987%, o dobro do que é recomendado principalmente para gordura animal, o catalisador (uma base forte) reagiu rapidamente com os ácidos graxos livres formando muito sabão.



FIGURA 8. Foto dos experimentos realizados com 2% de etilato de sódio e NaOH, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos.

Entretanto, quando se utilizou metilato de potássio ou hidróxido de potássio, o mesmo não aconteceu. Não houve a formação de emulsão e a ocorrência ou não da reação dependeu da concentração utilizada de catalisador.

Os experimentos mostraram que a utilização de 1%, dos catalisadores metilato e hidróxido de potássio, não foi o suficiente para provocar a reação de transesterificação, como pode ser visto na FIGURA 9, onde é visível que parte do sebo não reagiu. Provavelmente, esse resultado deveu-se, também, ao elevado índice de acidez do sebo, pois todo ou a maior parte do catalisador adicionado foi consumido na neutralização dos ácidos graxos livres. O mesmo aconteceu com o uso de 1,5 % de KOH como catalisador.

Já para o uso de 1,5% de metilato de potássio e de 2% de KOH (FIGURA 10), houve a reação, constatada pelo escurecimento brusco dos reagentes seguido do retorno à coloração inicial. Mas mesmo assim, não ocorreu a separação espontânea (por decantação) da glicerina, nem mesmo com a lavagem



FIGURA 9. Fotos dos experimentos realizados com 1% do catalisador metilato de potássio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de reação igual há 15 minutos.

Já para o uso de 1,5% de metilato de potássio e de 2% de KOH (FIGURA 10), houve a reação, constatada pelo escurecimento brusco dos reagentes seguido do retorno à coloração inicial. Mas mesmo assim, não ocorreu a separação espontânea (por decantação) da glicerina, nem mesmo com a lavagem.

Para o uso de 2% de metilato de potássio ocorreu a reação (também constatada pela mudança de cor dos reagentes) e a glicerina separou-se espontaneamente logo após o fim da agitação. A separação entre as fases do éster e da glicerina é vista na FIGURA 11. Após 24 horas a fase da glicerina foi retirada e o biodiesel foi lavado. Para calcular o rendimento da reação esse experimento (com 2% de metilato de potássio) foi repetido mais uma vez. A TABELA 17 mostra esses resultados e os detalhes de todos os experimentos mencionados podem ser encontrados em tabelas nos anexos.

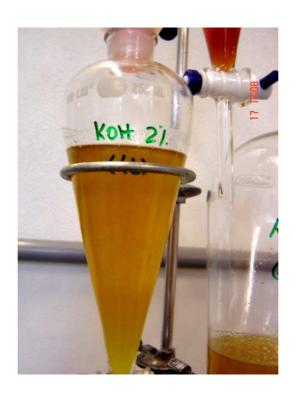


FIGURA 10. Foto do experimento realizado com 2% do catalisador KOH, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos.

TABELA 17. Resultados obtidos com o uso de 2% do catalisador metilato de potássio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo da rea ção igual há 15 minutos.

N° EXP.	TIPO E PORCENTAGEM DE CATALISADOR	TEMPO DE REAÇÃO (MIN)	TEMP.	MASSA GLICERINA DECANTADA (g)	RENDIMENTO %
2-a	Metilato de potássio – 2%	15	55	11,46	96,5
2-b	Metilato de potássio – 2%	15	55	8,30	88,5
2-c	Metilato de potássio – 2%	15	55	19,95	86,2





FIGURAS 11. Fotos dos experimentos realizados com 2% do catalisador metilato de potássio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55℃ e tempo de 15 minutos.

Observando a TABELA 17, nota-se que a quantidade de glicerina decantada foi diferente para os três experimentos. Neles, a quantidade de sebo reagido foi a mesma, portanto a mesma quantidade de glicerina deveria ter decantado no final da reação. Entretanto, vemos que praticamente toda a glicerina decantou no experimento 2-c, mas no 2-a e 2-b parte decantou e parte saiu com a água de lavagem. O rendimento dos três experimentos também foi diferente por causa da formação de um pouco de emulsão na hora da lavagem no caso dos experimentos 2-b e 2-c, o que acarretou em alguma perda da fase de éster.

Assim, para a transesterificação do sebo bovino com etanol utilizando 2% de metilato de potássio como catalisador tem-se:

RENDIMENTO MÉDIO = 90,4%

Com base nesses primeiros resultados, testou-se o aumento da razão molar álcool:sebo de 6:1 para 9:1, nos experimentos do primeiro planejamento em que houve a reação sem separação espontânea da glicerina (ou seja para 1% e 1,5%

de metilato de potássio e para 2% de KOH). Uma maior proporção de álcool em excesso poderia deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos levando a uma maior taxa de conversão e assim provocar a decantação da glicerina formada.

Mas, mesmo com a razão molar álcool:sebo igual a 9:1 não houve separação da glicerina com o uso de 1% de metilato de potássio nem com 2% de KOH. Apenas com 1,5 % de metilato de potássio ocorreu a reação com separação espontânea da glicerina só que lentamente, após 48 horas. A TABELA 18 mostra parte desses resultados.

TABELA 18. Resultados obtidos usando razão molar álcool:sebo 9:1.

Nº EXP.	TIPO E PORCENTAGEM DE CATALISADOR	TEMPO DE REAÇÃO (MIN)	TEMP.	MASSA GLICERINA OBTIDA (G)	RENDIMENTO %
1-a	Metilato de potássio – 1,5%	15	55	12,7	94,0
1-b	Metilato de potássio – 1,5%	15	55	12,09	89,0
2-a	Metilato de potássio – 1%	15	55	_*	-
2-b	Metilato de potássio – 1%	15	55	_*	-
3-a	KOH – 2%	15	55	_*	-
3-b	KOH – 2%	15	55	- *	-

a glicerina não separou e por isso não foi possível calcular o rendimento.

Não é de se surpreender a obtenção deste resultado, já que, se por um lado uma concentração maior de álcool em relação ao sebo desloca o equilíbrio para uma maior produção de biodiesel, por outro, o excesso de álcool etílico se dissolve muito bem, tanto em glicerina, como em éster, devido ao seu carbono extra em relação ao álcool metílico, dificultando assim a separação da glicerina e do biodiesel formado. Neste caso, parece que a influência deste segundo fator foi mais preponderante.

PARTE II – ANÁLISE ENERGÉTICA

6. METODOLOGIA

A segunda parte desse trabalho buscou realizar o balanço energético da produção de biodiesel metílico de sebo bovino, já que o sebo é uma matéria prima acessível do ponto de vista econômico quando comparado com outros tipos de óleos e gorduras. Além disso, a viabilidade da produção de biodiesel de sebo dará um fim mais nobre a esta matéria prima, hoje considerado resíduo na cadeia de produção bovina.

A partir de informações já apresentadas na revisão bibliográfica, foi definida uma configuração da planta de produção de biodiesel que teve por base uma unidade de produção existente no município de Charqueada, interior de São Paulo. Por meio de uma visita, foi possível conhecer os principais parâmetros do processo de conversão e os principais equipamentos utilizados nessa instalação. Mas, é importante ressaltar que essa planta serviu apenas como referência para o modelo de estudo, o qual não reflete a realidade exata da planta de Charqueada.

Sendo o balanço energético obtido pela relação *Input-Output* definida como a proporção entre a energia investida na produção de um combustível e a energia obtida na sua combustão, depois de definido o modelo da unidade de produção, foram identificadas e quantificadas:

- todas as operações realizadas no transporte e estocagem da matériaprima, na conversão do sebo bovino a biodiesel, na purificação do biodiesel e na estocagem e transporte do biodiesel até o mercado consumidor:
- todos os insumos (matéria-prima, energia) utilizados;
- todos os subprodutos produzidos e suas correspondentes exigências energéticas expressas em MJ por quilo de biodiesel produzido.

Uma observação importante é que apenas foram consideradas as energias diretas (consumo direto de combustíveis externos e eletricidade) e indiretas (energia adicional requerida na produção dos produtos químicos e materiais utilizados nos processos industriais) em todas as etapas da produção do biodiesel

de sebo bovino. A energia adicional necessária para a manufatura, construção e manutenção dos equipamentos e construções não foi considerada assim como não foi considerada a energia da mão-de-obra, pela dificuldade de ser quantificada com precisão e por não representar uma parcela grande do gasto energético. Ou seja, nossa análise de balanço energético estará restrita aos níveis 1 e 2 citados na revisão bibliográfica.

A energia gasta na obtenção do sebo também não foi considerada, visto esse ser um subproduto secundário da produção de carne nos matadouros, produzido independentemente da finalidade dada ao mesmo.

Após serem obtidas todas as informações mencionadas, calculou-se a relação Input-Output (O/I) e a eficiência energética (EE) do biodiesel de sebo bovino pelas expressões:

RELAÇÃO OUTPUT/INPUT (O/I) = Energia do combustível / Entrada de Energia de combustível fóssil

EFICIÊNCIA ENERGÉTICA (EE) = Energia do combustível / Total de Energia Primária

Cabe aqui mencionar que eficiência energética é uma medida da energia que entra no ciclo de vida do combustível, capaz de indicar perdas de energia e processos de adição da mesma, necessárias para se fazer o combustível. Por isso é também muito útil na avaliação da viabilidade energética do biodiesel.

6.1. TRANSPORTE DA MATÉRIA PRIMA

O sebo nos matadouros é acumulado em um reservatório aquecido por serpentinas, sendo utilizado o mesmo sistema para o seu transporte. Isto faz com que ele seja transportado na forma líquida até a planta de produção de biodiesel. Nesta etapa, foi utilizado o transporte por caminhões-tanque, com capacidade aproximada de 10.000 litros, especialmente adaptado para manter o sebo no

estado líquido até o seu destino final. Os consumos médios de combustível e de óleo lubrificante do caminhão estão na TABELA 19.

Para a distância do fornecedor de sebo até a planta de biodiesel foram feitas várias simulações, considerando desde uma distância de 100 km até 1000 km. Isso para se analisar a influência da localização da planta de produção em relação ao frigorífico, fornecedor da matéria prima, no balanço energético do biodiesel de sebo bovino.

TABELA 19. Consumo de combustível e de óleo lubrificante adotados para o transporte do sebo bovino do frigorífico à planta de produção do biodiesel.

CAMINHÃO TANQUE 10000 LITROS					
Consumo de combustível (km/L)	3,5				
Consumo óleo lubrificante:					
Motor	1L /400 km				
Câmbio	1L/1000 km				
Diferencial	1L/1250 km				

Fonte: http://www.cnt.org.br/cnt/cartilhalnstrucoes.doc.

6.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Para análise dos fluxos de energia na fabricação do biodiesel, como mencionado anteriormente, foi tomada como modelo a configuração de uma planta de biodiesel existente no município de Charqueada – SP, onde o metanol, a solução de catalisador e o sebo bovino ficam armazenados em tanques verticais.

O sebo bovino chega na planta de produção, no estado líquido e fica armazenado em tanques aquecidos por serpentinas contendo vapor saturado. Ficou definido no modelo que o vapor provém de uma caldeira que queima óleo combustível. A caldeira também fornece calor para manter a temperatura adequada no reator durante a conversão e recuperação do metanol.

A estequiometria da reação de transesterificação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. No modelo, dentro do reator, a cada batelada entram 17430 kg de sebo bovino junto com metanol na razão molar 6:1 (100% de

excesso para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos) e 2% (em relação à massa de sebo bovino) do catalisador metilato de sódio na forma de solução 30%. As condições do reator assumidas foram:

- temperatura de 45° C para evitar a evaporação do m etanol durante a conversão;
- tempo da reação de uma hora com agitação decrescente, para permitir boa mistura entre as fases de sebo e metanol e ao mesmo tempo facilitar a separação da glicerina no final da reação;
- rendimento médio da reação igual a 85%. Sendo feitas também simulações para rendimentos de 80, 90 e 95%, uma vez que isso depende muito da qualidade do sebo utilizado. O uso de sebo com alto índice de acidez ou água, leva a um menor rendimento da reação, com grande formação de sabão e emulsões.

Imediatamente após a reação, no mesmo reator, o excesso de metanol é recuperado aquecendo-se toda a mistura até a temperatura de ebulição do metanol (64° C a 760 mmHg). O metanol recuperado passa por um condensador e é armazenado, num tanque, para posterior utilização.

O produto (mistura biodiesel/glicerina) é bombeado do reator para um tanque de decantação para separação da glicerina por diferença de densidade entre as fases de éster e glicerol. A glicerina mais pesada é removida por uma saída no fundo do tanque e armazenada. Então, a fase de ésteres é enviada para a etapa de purificação.

Na maioria das fábricas de produção de biodiesel, instaladas na Europa e nos EUA, a purificação do biodiesel é feita por lavagem da fase éster com água quente acidificada (70 a 90°C) em proporções que variam de 30% até 100% em relação à massa de éster. Em seguida, o biodiesel é seco a vácuo para remover a água residual. Nesse tipo de processo tem-se um grande volume de efluente para ser tratado.

Entretanto, nesse estudo, de acordo com a planta modelo, ilustrada de modo simplificado na FIGURA 14, foi adotada a destilação a vácuo para purificação do biodiesel. Dessa forma, após a decantação e separação da glicerina, o biodiesel é

bombeado para o destilador onde chega a atingir a temperatura de 230°C sob 50 mmHg de vácuo. A essa temperatura e pressão a mistura de ésteres evapora deixando como resíduo da destilação impurezas, catalisador, traços de glicerina e tri, di e monoglicerídeos que não reagiram. Esse resíduo da destilação tem alta viscosidade e cor escura sendo bombeado para um tanque de armazenamento.

A destilação necessita de um maior fornecimento de energia, mas evita o grande consumo de água e a produção de efluentes do processo de lavagem. O calor necessário na destilação é fornecido por um aquecedor de óleo térmico.

Outro ponto de destaque é que nos cálculos do balanço energético não foram consideradas instalações para recuperação da glicerina nem o aproveitamento energético dos resíduos da destilação. A glicerina fica armazenada para ser vendida em seu estado bruto.

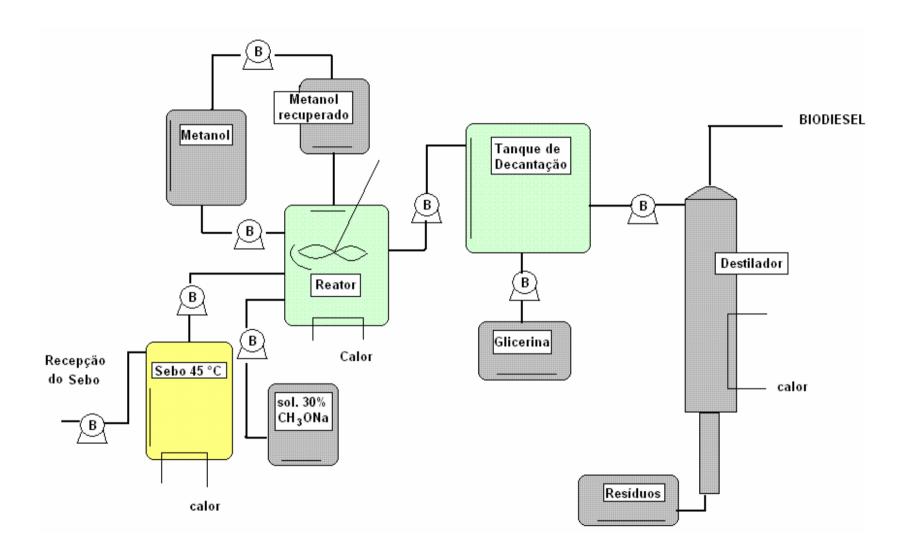


FIGURA 12. Esquema simplificado do processo por batelada para a produção de biodiesel de sebo bovino.

6.3. TRANSPORTE DO BIODIESEL ATÉ O MERCADO CONSUMIDOR

Foi estipulado que o transporte do biodiesel da planta de produção até o mercado consumidor é feito por caminhões-tanque com capacidade de 22.000 litros. Os consumos médios de combustível e de óleo lubrificante desse caminhão estão na TABELA 20.

Do mesmo modo que para a distância do fornecedor de sebo até a planta de biodiesel foram feitas várias simulações, para o transporte do biodiesel até o mercado consumidor considerando distâncias de 100 km até 1000 km.

TABELA 20. Consumos de combustível e de óleo lubrificante no transporte do biodiesel até o mercado consumidor/distribuidora.

CAMINHÃO TANQUE 22000 LITROS					
Consumo de combustível (km/L)	2,1				
Consumo óleo lubrificante:					
Motor	1L /400 km				
Câmbio	1L/1000 km				
Diferencial	1L/1250 km				

Fonte: http://www.cnt.org.br/cnt/cartilhalnstrucoes.doc

6.4. ALOCAÇÃO DE MASSA PARA DETERMINAÇÃO DA EXIGÊNCIA ENERGÉTICA DO BIODIESEL

A planta de produção de biodiesel além de produzir tal combustível produz também glicerina e, no caso do modelo estudado, resíduos da destilação. No entanto, no balanço energético do biodiesel o que mais interessa é a parcela de energia consumida na sua produção. Por isso é necessário fazer uma alocação de massa, ou seja, destacar a energia usada para produzir o biodiesel da energia usada na produção dos subprodutos, por meio da proporção de biodiesel produzido. Sem essa ponderação, está se atribuindo toda a exigência energética ao biodiesel e dando a glicerina exigência nula.

Para isso, primeiro foram determinados os vários fluxos de materiais e energia no processo de conversão do sebo bovino a biodiesel, como mostra o exemplo da TABELA 21.

TABELA 21: Fluxos de materiais e energia no processo de conversão do sebo bovino a biodiesel para rendimento da reação de 85%.

	FLUXOS	UNIDADE	VALOR
	sebo	kg	1,17
	metanol	kg	0,130
	Solução 30% de metilato de sódio	kg	0,023
Entra:	eletricidade	MJ	0,0186
	vapor	kg	0,12
	Energia do óleo térmico	MJ	0,964
	Biodiesel	kg	1,00
Sai:	glicerina crua	kg	0,148
	resíduo dest.	kg	0,176

Em seguida foi calculada a porcentagem produzida de cada produto, como mostra a TABELA 22.

TABELA 22: Quantidade proporcional de cada produto produzido na planta de produção de biodiesel para rendimento da reação de 85%.

PRODUTO	kg	% MASSA
Biodiesel	1,00	75,51
glicerina	0,148	13,32
Resíduo da destilação	0,176	11,17

Depois os fluxos de materiais e energia foram distribuídos de acordo com a proporção de biodiesel produzida, como na TABELA 23.

TABELA 23: Alocação de massa para o biodiesel para rendimento da reação de 85%.

FLUXOS		UNID.	VALOR	ALOCAÇÃO BIODIESEL	RESULTADO BIODIESEL
	sebo	kg	1,17	0,755	0,884
	metanol	kg	0,130	0,755	0,098
	sol. Met. de sódio	kg	0,023	0,755	0,018
entra:	eletricidade	MJ	0,186	0,755	0,140
	vapor	kg	0,12	0,755	0,091
	Energia do óleo térmico	MJ	0,964	0,755	0,728
	biodiesel	kg	1	1	1,000
sai:	glicerina crua kg		0,148	0	0,000
	resíduo destilação	kg	0,176	0	0,000

O mesmo foi feito, na planilha do Microsoft Excel, para os rendimentos da reação de conversão do sebo bovino a biodiesel de 80%, 90% e 95%.

Para a alocação de massa não existe uma regra rígida definida, outras formas de distribuir a energia num processo que gera vários produtos podem ser utilizadas. No entanto, para esse trabalho essa foi a regra eleita.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da escolha do modelo de produção do biodiesel e dos meios de transporte para a matéria-prima e para o produto final, algumas simulações foram feitas em planilha do Microsoft Excel (Anexo E), para se chegar aos resultados sobre a viabilidade energética da produção do biodiesel metílico de sebo bovino.

Assim, utilizando os valores da TABELA 24 e considerando:

- a eficiência da caldeira, dos trocadores de calor, dos motores e bombas centrífugas igual a 80%;
- a eficiência do destilador igual a 48%;

- a porcentagem de energia elétrica proveniente de geração hidrelétrica igual a 86 %;
- as energias do óleo diesel e óleo lubrificante gastos no transporte, mais porcentagem da energia elétrica de fonte não renovável, mais energia embutida nos insumos (metanol e catalisador) e a energia térmica gasta no processo de conversão como sendo fontes combustíveis de origem fóssil.

TABELA 24. Consumo energético de diversos produtos utilizados para o cálculo do balanço energético e eficiência energética do biodiesel metílico de sebo bovino.

ITEM	CONSUMO ENERGÉTICO	UNIDADE
Óleo diesel ¹	42,32	MJ/kg
Óleo lubrificante ¹	41,9	MJ/kg
Sebo bovino ⁵	32	MJ/kg
Metanol ¹	22,71	MJ/kg
Metilato de sódio solução 30% ²	39,06	MJ/kg
caminhão tanque diesel 10.000 L ³	0,146	MJ/kg de sebo por 100 km rodados
caminhão tanque diesel 22.000 L ³	0,089	MJ/kg de biodiesel por 100 km rodados
Glicerina ⁵	24,441	MJ/kg
Éster metílico de sebo bovino ⁴	37,49	MJ/kg

Fonte: ¹BEN (2004). ²SHEEHAN *et al*, (1998). ³ http://www.cnt.org.br/cnt/serv_caminhao _planilhaNL10340.asp e fabricante. ⁴Medido com Calorímetro Ika – C- 2000 (CORRÊA JUNIOR, 2005 - UNIFEI). ⁵ Handbook of Chemistry and Physics (LIDE,1991).

Calculou-se:

a) a relação O/I e a eficiência energética (EE) com e sem alocação de massa e a eficiência energética para rendimento da reação igual a 85% (FIGURAS 15 e 16), considerando a distância média do fornecedor de sebo bovino até a planta de produção do biodiesel e a distância média da planta de produção até o mercado consumidor, ambas, iguais a 500 km.

Balanço de Energia Primária para o ciclo de vida do biodiesel (sem alocação de massa) Energia do sebo 0,71650 MJ 37,5 MJ óleo Diesel Transporte da matéria-prima Metanol 2,949 MJ óleo lubrificante 0,130 kg 1,17 kg Metóxido de Sódio 0,915 MJ 0.011 MJ 0,0234 kg 0,1857 MJ 0,420 MJ Eletricidade Conversão do 1,498 MJ sebo bovino Vapor Energia térmica 3,614 MJ óleo térmico glicerina 1,078 MJ kg 0,148 kg 1,00 resíduo destilação 3,27 MJ 1,088E-04 MJ 0,1765 kg Eletricidade Carregamento do caminhão **1,00** kg 0,4422 MJ 37,485 MJ óleo Diesel Transporte para consumidor 1 kg óleo lubrificante 4,12E-03 MJ Eficiência energética 84,8% Relação O/ľ 5,70

FIGURA 13. Relação O/I e EE para rendimento de 85%, distâncias de 500 km sem alocação de massa.

Balanço de Energia Primária para o ciclo de vida do biodiesel (com alocação de massa)

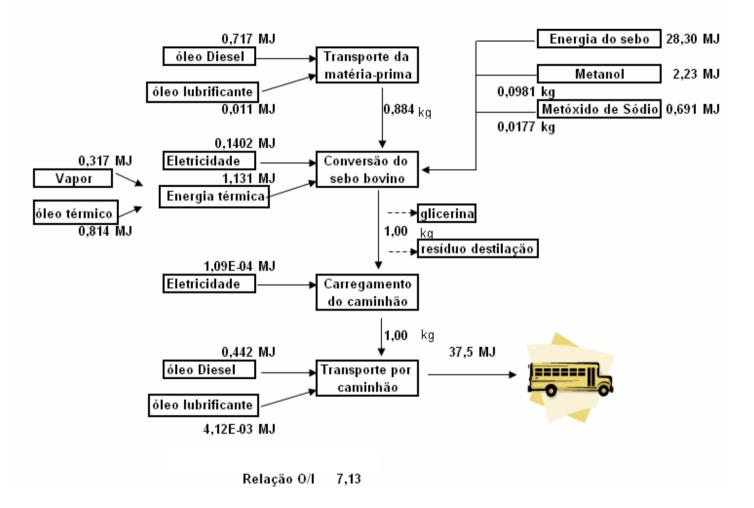


FIGURA 14. Relação O/I para rendimento de 85%, distâncias de 500 km com alocação de massa.

b) a distribuição percentual do consumo de energia entre as várias etapas e processos do ciclo de produção do biodiesel de sebo para as mesmas condições do item a (FIGURA 17). O que mostrou que o maior consumo de energia está na etapa de destilação do biodiesel, por isso a importância do adequado ajuste dos parâmetros de operação desse processo para a economia de energia.

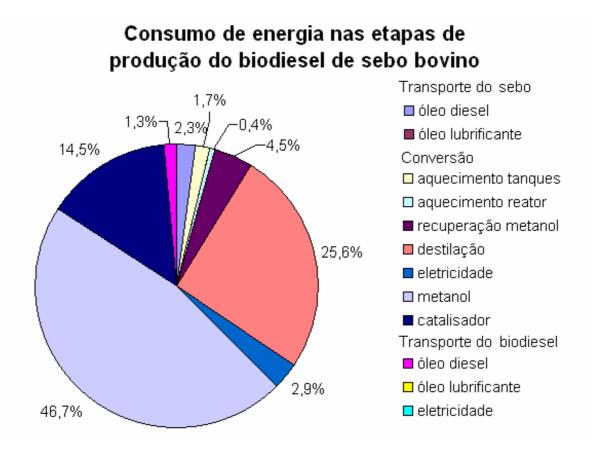


FIGURA 15. Distribuição do consumo de energia usada em cada processo das principais etapas do ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (considerando rendimento da reação de 85%).

c) a relação O/I e a eficiência energética (EE) para rendimentos da reação de 80%, 90% e 95%, considerando também 500 km para as distâncias de transporte da matéria-prima e do biodiesel. Esses resultados mostrados na TABELA 25 indicam que essas alterações no rendimento da reação não significaram um grande aumento ou diminuição no BE e nem na EE.

TABELA 25. Valores encontrados para o balanço energético e eficiência energética para diferentes valores de rendimento da reação.

RENDIMENTO DA REAÇÃO	SEM ALOCAÇÃO DE MASSA PARA O BIODIESEL		COM ALOCAÇÃO DE MASSA PARA O BIODIESEL	
	O/I	EE	O/I	
80%	5,38	79,7	7,07	
85%	5,70	84,8	7,13	
90%	6,01	89,8	7,19	
95%	6,32	94,7	7,24	

d) a relação O/I para diferentes distâncias percorridas para o transporte da matéria-prima (sebo) e do biodiesel, mantendo o rendimento em 85%. Para facilitar os cálculos, ambas as distâncias foram consideradas iguais. Dessa forma, pode-se verificar o peso do consumo de óleo diesel no consumo total de energia (FIGURAS 18 e 19) e a influência da localização da planta de produção no balanço energético (TABELA 26).

TABELA 26. Relação O/I para diferentes distâncias percorridas nas etapas de transporte do sebo bovino e do biodiesel.

DISTÂNCIAS PERCORRIDAS NO	O/I (sem locação de	O/I (com locação de
TRANSPORTE DO SEBO E DO	massa para o	massa para o
BIODIESEL (km)	biodiesel)	biodiesel)
100	6,65	8,68
200	6,38	8,24
300	6,14	7,83
400	5,91	7,47
500	5,7	7,13
600	5,5	6,83
700	5,32	6,55
800	5,15	6,29
900	4,99	6,05
1000	4,83	5,83

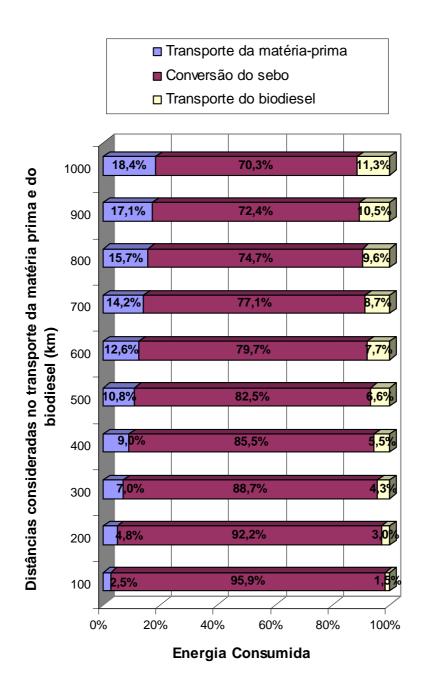


FIGURA 16. Distribuição do consumo de energia entre as diferentes etapas do ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (sem considerar a alocação de massa para o biodiesel) para as distâncias consideradas na TABELA 26.

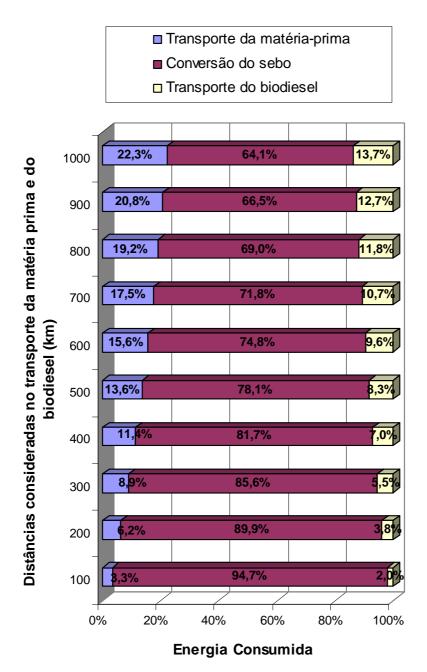


FIGURA 17. Distribuição do consumo de energia entre as diferentes etapas do ciclo de produção do biodiesel de sebo bovino (considerando a alocação de massa para o biodiesel) para as distâncias consideradas na TABELA 26.

Ao se observar os resultados das FIGURAS 18 e 19, nota-se que o consumo de energia com transporte da matéria-prima ou do produto final pode significar um

peso grande no consumo total de energia e conseqüentemente no valor obtido para a relação O/I apesar dessa continuar positiva, principalmente quando se faz a alocação de massa antes de calcular esse balanço energético.

Por fim, como uma forma de se avaliar a sensibilidade do modelo de produção adotado para o biodiesel de sebo bovino, procurou-se variar outros parâmetros além do rendimento da reação e das distâncias para o transporte do sebo e do biodiesel.

Como a energia consumida no destilador mostrou ter um grande peso no consumo total de energia, testou-se o impacto de diferentes valores de desempenho do destilador (TABELA 27) nos resultados do balanço energético obtido pela relação O/I.

TABELA 27. Variação da relação O/I (sem locação de massa) para diferentes valores de eficiência do destilador.

RELAÇÃO O/I*						
EFICIÊNCIA DO DESTILADOR	RENDIMENTO DA REAÇÃO = 85%	RENDIMENTO DA REAÇÃO = 90%	RENDIMENTO DA REAÇÃO = 95%			
64%	5,94	6,26	6,58			
56%	5,83	6,15	6,47			
48%	5,70	6,01	6,32			
40%	5,52	5,82	6,12			
32%	5,27	5,56	5,84			

^{*}sem alocação de massa para o biodiesel, e distâncias médias até o fornecedor de sebo e o mercado consumidor iguais a 500 km.

Analisando a TABELA 27 é fácil perceber que mesmo para uma eficiência baixa do processo de destilação não há grandes alterações na relação *Output/Input* do balanço energético, por exemplo, para uma eficiência de 64% o balanço foi de 5,94 (85% de rendimento) e para a metade desse valor (32%), o balanço passou a ser 5,27. A diminuição foi pouco significante.

Também o calor específico do sebo bovino e do biodiesel foi alterado para mais e para menos 20%, para testar se ocorreriam grandes mudanças no valor do balanço energético (O/I) em função de diferenças nesse parâmetro, uma vez que, esse valor não foi obtido por experimento prático. Os resultados nesse caso (TABELA 28) apontaram que uma variação de 20% para mais ou para menos no calor específico do sebo bovino e do biodiesel representaram uma variação de +/-3,8% no balanço energético. Variação que pode ser considerada pequena.

TABELA 28. Variação do BE em função da variação do calor específico do sebo bovino.

CALOR ESPECÍFICO (kcal/kgºC)	BE (SEM ALOCAÇÃO DE MASSA PARA O BIODIESEL)*	BE (COM ALOCAÇÃO DE MASSA PARA O BIODIESEL)*
0,4	5,92	7,40
0,5	5,70	7,13
0,6	5,49	6,88

^{*} para rendimento da reação de 85%

Então, de um modo geral, todos os resultados mencionados podem se agrupar em diferentes cenários que vão da melhor a pior situação, passando por casos intermediários (FIGURA 20), como os cenários descritos abaixo:

a) Cenário 1 (pior caso):

- rendimento da reação 80%,
- eficiência destilador 32%,
- distância do fornecedor de matéria-prima igual a 1000 km, distância do mercado consumidor 1000 km,
- calor específico sebo 0,6 kcal/kg℃;

b) Cenário 2:

- rendimento da reação de 80%,
- eficiência destilador 32%, distância do fornecedor de matéria-prima igual a 100 km,
- distância do mercado consumidor 100 km,
- calor específico sebo 0,5 kcal/kg℃;

c) Cenário 3:

- rendimento da reação de 85%,
- eficiência destilador 48%, distância do fornecedor de matéria-prima igual a 500 km,
- distância do mercado consumidor 500 km,
- calor específico sebo 0,5 kcal/kg℃;

c) Cenário 4:

- rendimento da reação de 90%,
- eficiência destilador 48%,
- distância do fornecedor de matéria-prima igual a 400 km, distância do mercado consumidor 400 km,
- calor específico sebo 0,5 kcal/kg°C;

d) Cenário 5:

- rendimento da reação de 90%,
- eficiência destilador 56%,
- distância do fornecedor de matéria-prima igual a 300 km, distância do mercado consumidor 300 km,
- calor específico sebo 0,5 kcal/kg℃;

e) Cenário 6 (melhor caso possível):

- rendimento da reação 95%,
- eficiência destilador 64%,
- distância do fornecedor de matéria-prima igual a 100 km, distância do mercado consumidor 100 km,
- calor específico sebo 0,4 kcal/kg℃;

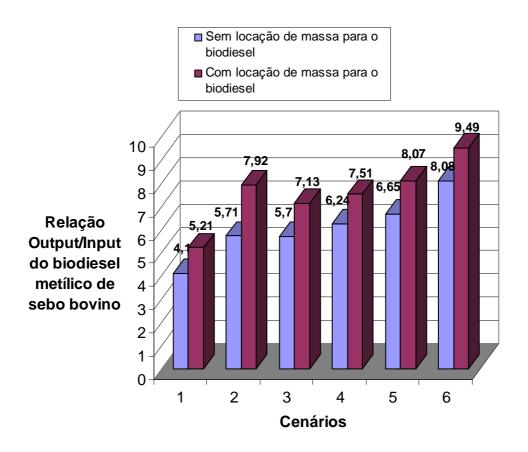


FIGURA 18. Comparação do BE para os seis cenários propostos.

8. CONCLUSÕES

Sobre os experimentos realizados no laboratório para produção de biodiesel etílico de sebo bovino utilizando diferentes tipos de catalisadores, é importante deixar claro que não se teve a pretensão de estudar a fundo a cinética da reação para criação de um modelo otimizado de produção. Para isso são necessários estudos e experimentos futuros mais aprofundados. A intenção foi apenas verificar e discutir a viabilidade da produção do biodiesel etílico de gordura animal a partir de catálise básica.

Assim, diante dos resultados obtidos com os catalisadores testados, pode-se dizer que apenas se conseguiu a reação do sebo com o etanol para produção de éster com certa separação espontânea da glicerina quando foi utilizado 2% do catalisador metilato de potássio, razão molar álcool:sebo 6:1, temperatura de 55 °C e 15 minutos de reação sob agitação.

A partir desse ponto conclui-se que é viável tecnicamente produzir biodiesel de sebo bovino utilizando etanol apesar da maior dificuldade de separação da glicerina, desde que o sebo utilizado tenha certa qualidade: baixo conteúdo de água e baixo índice de acidez. Outra questão é que a lavagem como método de purificação do biodiesel etílico de sebo bovino não se mostrou muito eficiente para retirar o álcool e a glicerina remanescentes na fase de éster. Isso porque a quantidade de água quente necessária é muito grande quando se pensa em escala comercial de produção.

Quanto ao potencial energético da utilização de sebo bovino para a produção de biodiesel via rota metílica, apesar das aproximações adotadas no modelo de produção analisado nesse trabalho, os resultados encontrados apontam que essa é uma boa opção do ponto de vista energético.

O balanço de energia, obtido por meio da relação O/I, para os cenários propostos variou de 4,1 (5,21) a 8,08 (9,49) unidades de energia renovável produzidas para cada unidade de energia fóssil consumida. Dentro desse intervalo, as condições estipuladas que podem ser consideradas mais

representativas de uma situação média são as do cenário 3 de balanço energético igual a 1:5,7 (7,13).

Esses resultados mostraram que o balanço energético, para os fatores de produção considerados, foi bastante positivo, independe da locação da unidade de produção do biodiesel em relação ao fornecedor de matéria-prima e ao mercado consumidor.

No entanto, é importante ressaltar que os gastos com combustível para o transporte, tanto da matéria-prima quanto do biodiesel podem influenciar muito o consumo energético final como mostraram os cálculos de sensibilidade. A localização das unidades produtoras de biodiesel deve ser bem estudada e avaliada com cuidado. O processo de destilação também de acordo com a análise de sensibilidade tem uma influência considerável na relação O/I, que deve refletir em possíveis melhorias nesse sistema.

Outra questão é que o valor do balanço energético para o biodiesel de sebo está bem acima dos encontrados para estudos energéticos de biodiesel produzido a partir de outras matérias-primas. Mas, uma comparação direta com os balanços energéticos encontrados para o biodiesel de óleo de soja (3,2), colza (3,9) ou mamona (1,3-2,9) mencionados anteriormente, deve considerar que, no caso dos óleos vegetais, há a energia consumida na etapa agrícola de produção da oleaginosa e processamento do óleo vegetal e que, no caso do sebo, sendo esse considerado um "resíduo" (subproduto secundário) da produção de carne, a energia gasta na sua produção foi desconsiderada.

Já, quando se comparam os resultados do balanço energético do biodiesel de sebo bovino com os resultados do biodiesel de óleos residuais que é de 5,0-5,5, nota-se que eles são muito similares.

Desse modo, pode-se afirmar que havendo disponibilidade da matéria-prima, o biodiesel de sebo bovino apresenta-se bastante vantajoso do ponto de vista energético para ser usado como aditivo do diesel de petróleo, desde que atenda as especificações de qualidade ditadas pela ANP. Assim, o uso do sebo como matéria-prima para combustível pode ser uma saída rentável para o aproveitamento desse resíduo.

9. RECOMENDAÇÕES

É importante destacar que apesar de constatada a reação com obtenção de um rendimento médio de 90,4%, não se pode afirmar que essa rota seja a mais adequada para a produção de ésteres etílicos, porque nenhum parâmetro de qualidade do biodiesel obtido foi analisado, por não se possuir os equipamentos necessários e exigidos pelas normas. Então também é indispensável à realização de estudos posteriores nesse sentido para se ter certeza da qualidade do biodiesel produzido via essas condições de reação.

Também outros métodos de separação da glicerina e do álcool em excesso devem ser testados em outros trabalhos, como o aprimoramento da destilação (analisando diferentes condições de vácuo) ou o uso de centrífugas desenvolvidas especialmente para esse fim. A lavagem como método de separação dos produtos consome muita água, e gera um grande volume de efluente que se não for adequadamente tratado pode gerar sérios problemas de poluição. Além disso, é essencial atualmente a adoção de tecnologias que consumam a menor quantidade possível de água, já que esta é um recurso finito, dotado de valor econômico que precisa ser preservado para usos mais nobres.

Em relação aos resultados da análise energética, apesar da relação Output/Input do balanço energético ter sido muito favorável, outros trabalhos podem verificar o impacto no consumo de energia no caso:

- da adoção de centrífugas para aceleração do processo de separação das fases éster e glicerol;
- do aumento das condições de vácuo do destilador;
- e do acréscimo de um sistema de purificação da glicerina.

Além disso, futuros estudos podem avaliar se o biodiesel de sebo bovino também é vantajoso do ponto de vista econômico. Para isso pode-se quantificar o mercado de sebo no Brasil e, inclusive, analisar qual a área necessária para a produção de determinada quantidade de sebo bovino, para se ter conhecimento dos custos de oportunidade envolvidos.

Nesse caso, estudos mais profundos, como por exemplo, o contemplado pela Análise de Ciclo de Vida (ACV), podem ajudar no monitoramento de toda a cadeia de produção do biodiesel de sebo bovino, mostrando conflitos no uso da matéria-prima (concorrências) e esclarecendo quais seus impactos sobre o uso dos recursos naturais e sobre as emissões de gases do efeito estufa, uma vez que os rebanhos bovinos são apontados como grandes emissores de metano.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Agência Nacional do Petróleo Portaria ANP 255 de 2003. Especificação Preliminar do Biodiesel.
- Agência Nacional do Petróleo Resolução Nº. 42 de 24 de novembro de 2004. Especificação do Biodiesel.
- ALMEIDA NETO, J. A.; CRUZ, R. S.; ALVES, J. M.; PIRES, M. M.; ROBRA, S.; PARENTE, E. Jr. Balanço energético de ésteres metílicos e etílicos de óleo de mamona. I Congresso Brasileiro de Mamona – Energia e Sustentabilidade. Campina Grande, 2004.
- Apostila: Óleos Combustíveis. Departamento de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Minas Gerais UFMG. Obtida no site: http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/oleocomb/indec.htm.
- BATCHELOR, S. E.; BOOTH, E. J.; WALKER, K. R. Energy analysis of rape methyl ester (RME) production from winter oilseed rape. Industrial Crops and Products, 1995, 9, 193-202.
- BNDES Programa de Apoio Financeiro a Investimentos em Biodiesel. http://www.bndes.gov.br/programas/infra/biodiesel.asp. Site visitado em 10/05/2005
- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Química Nova 2004, 27, 146-156.
- Conservação de energia: eficiência energética de instalações e equipamentos. Itajubá: FUPAI, 2001. 467 p.
- CORRÊA JUNIOR, 2005 UNIFEI Medição do poder calorífico do biodiesel de sebo e glicerinas.

- Decreto Federal 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..."
- Decreto Federal nº 5.298, de 6 de dezembro de 2004, "altera a alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados incidente sobre o produto que menciona".
- Environment Australia, 2003. Setting National Fuel Quality Standards. Paper 6 National Standard for Biodiesel Discussion Paper. Downloaded on August 8 2005 from http://www.ea.gov.au/atmosphere/transport/biodiesel/index.html.
- Ministério de Minas e Energia Governo autoriza uso comercial do biodiesel. http://www.mme.gov.br/site/news/ selectNews. *Site* visitado em 01/10/2005.
- GRUPO DE TRABALHO INTERMINISTERIAL (GTI) –BIODIESEL. RELATÓRIO FINAL. Obtido no website: http://www.biodiesel.gov.br/docs/anexo1.pdf.
- HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social, Caderno do Conselho de Altos Estudos da Câmara dos Deputados, 2004.

http://www.aboissa.com.br/sebo/. Site visitado em 12/01/2006.

http://www.campestre.com.br/sebo.shtml. Site visitado em 12/01/2006.

http://www.chemkeys.com/bra. Site visitado em 12/01/2006.

http://www.cnt.org.br/cnt/serv_caminhao_planilhaNL10340.asp. Site visitado em 05/02/2006.

http://www.petrobras.com.br. Site visitado em 12/01/2006.

IEA/EET. Biofuels for Transport: An International Perspective. March, 2004.

- KERN, D. Q. Processos de transmissão de calor/ Donald Q. Kern; traduzido por Adir M. Luiz Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1982.
- Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, "dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira...".
- LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71. Boston: CRC Press, 1991.
- LONGA, et al. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: uma análise dos aspectos regulatórios sob a ótica da inclusão social. Congresso Brasileiro de Planejamento Energético Brasília DF, 31/maio a 02/junho, 2006.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M.A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary Studies on transesterification of beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37, 3768-3771.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M.A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. Bioresource Technoloy, 1999, vol.69, 289-293.
- MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel productin: a review. Bioresource Technoloy, 1999, vol.70, 1-15.
- MACEDO, I. C. & NOGUEIRA, L. A. H. Cadernos NAE/ Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República - Nº. 2 (jan. 2004). – Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004.
- MACEDO, I. C.; VERDE LEAL, M. R. L.; SILVA, J. E. A. R. Assessment of greenhouse gas emissions in the production and use fuel ethanol in Brazil. Prepared for the Secretariat of the Environment, Government of the State of São Paulo, 2004.

- Medida Provisória N° 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...".
- Ministério da Agricultura. Website: http://www.agricultura.gov.br/. Site visitado em 25/06/2006
- Ministério da Ciência e Tecnologia Portaria 702, de 30/10/2002, institui o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel PROBIODIESEL.
- Ministério da Indústria e do Comércio MIC. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília, STI/CIT, 1985.
- Ministério de Minas e Energia Governo autoriza uso comercial do biodiesel. http://www.mme.gov.br/site/news/ selectnews. *Site* visitado em 01/10/2005.
- MORETTO, E.; ALVES, R. F. Óleos e gorduras vegetais (Processamento e Análises). Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- NOGUEIRA, L. A. H. Análise da utilização de energia na produção de álcool de cana de açúcar. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- PARENTE Jr. E. & BRANCO, P. T. C. Análise comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção de biodiesel. Artigo encontrado em: Biodiesel e inclusão social/ Ariosto Holanda. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.
- Revista Pesquisa Fapesp, Ed.94 -12/2003.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. Braz. Chem. Soc. 1998, vol. 9, 199-210.

- SEMINÁRIO CO-PRODUTOS DO BIODIESEL. Website: http://www.biodiesel. gov.br/docs/resumo.PDF. *Site* visitado em 04/08/2005.
- SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus:Final Report. s.n.t.p. 1998 (Relatório NREL/SR 580-24089, Golden EUA).
- SOUZA, M. A. Arcabouço Regulatório do Biodiesel Especificações. ANP, RECOMTEC, 2005.
- VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. August 2002 –January 2004 (Relatório NREL/SR-510-36244, Golden EUA).
- VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Industrial Crops and Products. 1998, 8, 29-35.

ANEXOS

ANEXO A

Experimentos realizados no laboratório, para produção de biodiesel de sebo via rota etílica, utilizando razão molar álcool: sebo 6:1 e 1% de catalisador.

Exp.	sebo (g)	álcool (g)	catalisador (g)	% catlisador	tipo de catalisador	tempo de reação	temperatura ℃	comentário
1-a	50,53	15,03	0,5034	1	metilato de Na	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
1-b	50,55	15,05	0,503	1	metilato de Na	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
2-a	100,64	30,24	1,0147	1	metilato de k	15 min	55	não reagiu*
2-b	100,14	30,23	1,0120	1	metilato de k	15 min	55	não reagiu*
3-a	50,35	15,01	0,5114	1	etilato de Na	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
3-b	50,76	15,04	0,5072	1	etilato de Na	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
4-a	50,28	15,04	0,5141	1	NaOH	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
4-b	50,45	15,01	0,506	1	NaOH	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
5-a	50,53	15,15	0,5041	1	кон	15 min	55	não reagiu*
5-b	50,35	15,09	0,5199	1	кон	15 min	55	não reagiu*
6-a	50,44	15,16	1,7391	1	metilato de Na solução 30%	15 min	55	emulcionou (virou sabão)
6-b	50,7	15,11	1,718	1	metilato de Na solução 30%	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
7-a	50,4	15,03	2,4078	1	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
7-b	50,52	15,06	2,4293	1	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	emulsionou (virou sabão)

^{*} ao esfriar o sebo solidificou-se novamente

ANEXO B

Experimentos realizados no laboratório, para produção de biodiesel de sebo via rota etílica, utilizando razão molar álcool: sebo 6:1 e 1,5% de catalisador.

Exp.	sebo (g)	álcool (g)	catalisador (g)	% catlisador	tipo de catalisador	tempo de reação	temperatura ℃	comentário
1-a	50,1	15,13	0,7522	1,5	metilato de Na	etilato de Na 15 min 55		emulsionou (virou sabão)
1-b	50,18	15,03	0,7508	1,5	metilato de Na 15 min		55	emulsionou (virou sabão)
2-a	100,3	30,55	1,5	1,5	metilato de k 15 min		55	reagiu mas não separou glicerina
2-b	100,84	30,18	1,511	1,5	metilato de k	15 min 55		reagiu mas não separou glicerina
3-a	50,64	15,09	0,7544	1,5	etilato de Na	15 min 55		emulsionou (virou sabão)
3-b	50,19	15,03	0,757	1,5	etilato de Na	15 min 55		emulsionou (virou sabão)
4-a	50,18	15,01	0,75	1,5	NaOH	H 15 min		emulsionou (virou sabão)
4-b	50,3	15	0,75	1,5	NaOH 15 min		55	emulsionou (virou sabão)
5-a	50,64	15,07	0,7511	1,5	кон	15 min	55	não reagiu (ao esfriar o sebo solidificou-se novamente)
5-b	50,4	15,02	0,7505	1,5	кон	15 min	55	não reagiu (ao esfriar o sebo solidificou-se novamente)
6-a	50,66	15,06	2,5153	1,5	metilato de Na solução 30%		55	emulsionou (virou sabão)
6-b	50,51	15,02	2,5645	1,5	metilato de Na solução 30%		55	emulsionou (virou sabão)
7-a	50,18	15,09	3,641	1,5	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	emulsionou (virou sabão)
7-b	50,72	15,4	3,615	1,5	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	emulsionou (virou sabão)

ANEXO C

Experimentos realizados no laboratório, para produção de biodiesel de sebo via rota etílica, utilizando razão molar álcool: sebo 6:1 e 2% de catalisador.

Exp.	sebo (g)	álcool (g)	catalisador (g)	% catlisador	tipo de catalisador	tempo de reação	temperatura ℃	massa glicerina (g)	comentário
1-a	50,4	15,24	1,0046	2	metilato de Na	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
1-b	50,5	15,1	1,003	2	metilato de Na	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
2-a	100,1	30,23	2,0024	2	metilato de k	15 min	55	11,46	separou glicerina
2-b	100,35	30,93	2,0277	2	metilato de k	15 min	55	8,2953	separou glicerina
3-a	50,6	15,26	1,0101	2	etilato de Na	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
3-b	50,7	15,52	1,0113	2	etilato de Na	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
4-a	100,17	30,24	2,15	2	КОН	15 min	55	-	não reagiu completamente*
4-b	100,81	30,55	2,04	2	КОН	15 min	55	-	não reagiu completamente*
5-a	50,3	15,1	1,0106	2	NaOH	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
5-b	50,03	15,38	1,0262	2	NaOH	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
6-a	50,09	15,47	3,461	2	metilato de Na solução 30%	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
6-b	50,08	15,09	3,4	2	metilato de Na solução 30%	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
7-a	50,51	15,3	4,816	2	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)
7-b	50,4	15,36	4,814	2	etilato de Na solução 21 %	15 min	55	-	emulsionou (virou sabão)

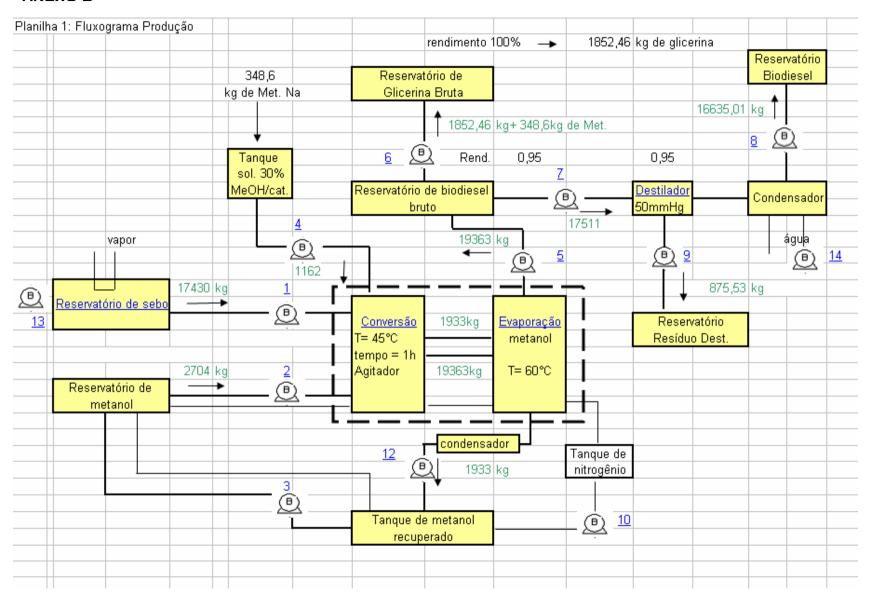
^{*} ao esfriar a maior parte voltou a ficar sólido (sebo que não reagiu)

Anexo D

Repetição do experimento de razão molar álcool:sebo 6:1 e 2% de metilato de potássio para cálculo do rendimento médio da reação.

Exp.	sebo (g)	álcool (g)	catalisador (g)	% catlisador	tipo de catalisador	tempo de reação	temperatura ℃	massa glicerina (g)	comentário
2-с	100,03	30,43	2,0029	2	metilato de k	15 min	55	19,95	separou glicerina

ANEXO E



Planilha 1: Fluxograma Produção

Entrada

material	kg	kg/ kg de biodiesel produzido
sebo bovino	17430	1,047789984
metanol	1933	0,116200691
Met Na.	348,6	0,0209558
vapor	1.799	0,10815647

Saída

Produto	kg	kg/ kg de biodiesel produzido
Biodiesel	16635,01	1
Resíduo		
destilação	875,53	0,052631579
glicerina	2201,06	0,132314895

Saída em Porcentagem

Produto	kg	% massa
Biodiesel	16635,01	84,392
Resíduo		
destilação	875,527	4,442
glicerina	2201,06	11,166

Alocação de Massa

Alocação de Massa						
fluxos		unid.	valor	alocação	Resultado	
				biodiesel	biodiesel	
entra:	sebo	kg	1,05	0,844	0,884251	
	metanol	kg	0,116	0,844	0,098064	
	sol. Met. de sódio	kg	0,021	0,844	0,017685	
	eletricidade	MJ	0,166	0,844	0,140208	
	vapor	kg	0,11	0,844	0,091275	
	calor óleo térmico	MJ	0,863	0,844	0,728092	
	En. primária					
	(vapor)	MJ	0,375	0,844	0,316783	
	En. primária (óleo)	MJ	0,965	0,844	0,814216	
	En. térmica total	MJ	1,340	0,844	1,130999	
sai:	biodiesel	kg	1	1	1,000000	
	glicerina crua	kg	0,132	0	0,000000	
	resíduo dest.	kg	0,053	0	0,000000	

Planilha 2: Energia Térmica Para 1 Batelada

Reservatório de sebo				
Manter o sebo aquecido				
T (℃)ambiente	20			
massa de sebo (kg)	17430			
T (°C)	45			
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095			
Q necessário (kJ)	9,129E+05			
	9128962,5			
P/ derreter o sebo:				
calor latente de fusão				
(kJ/kg)	0			
Q necessário (kJ)	0,000E+00			
	0			
Q necessário (kJ)	9,129E+05			
717,523273	1,141E+07			
Dissipação Térmica	, 			
Tanques				
Informações: 2 tanques de 105	m³			
(estoque para 5 dias)				
h (m)=				
r (m)=	2,6			
Área lateral (m²)=				
Área superior (m²)=	perdas			
tipo de Isolamento:	(kW/m²)			
1" de lã de vidro no costado	,			
1/2" de hidrosilicato de	0,2			
	0,2			
cálcio no teto	00 57000			
total (kW)	20,57328			
total (kJ/h)	74063,808			
Energia necessária (kJ/h)	20410 1,011E+06			
η (trocador de calor)	0,8			
Energia vapor (kJ/h)				
. J				
	1,263E+06			
hv (kcal/kg) a 177,5°C				
fluxo de vapor (kg/h)	1,263E+06 662,65 455,033			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulaçã	1,263E+06 662,65 455,033			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação	1,263E+06 662,65 455,033 es			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m)	1,263E+06 662,65 455,033 es			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação	1,263E+06 662,65 455,033 es 200 6"			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m) diâmetro tubulação	1,263E+06 662,65 455,033 es			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m)	1,263E+06 662,65 455,033 es 200 6" perdas			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m) diâmetro tubulação tipo de Isolamento:	1,263E+06 662,65 455,033 es 200 6" perdas (kW/m)			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m) diâmetro tubulação tipo de Isolamento: 1" de lã de vidro	1,263E+06 662,65 455,033 es 200 6" perdas (kW/m) 0,033			
fluxo de vapor (kg/h) Dissipação Térmica tubulação comprimento da tubulação (m) diâmetro tubulação tipo de Isolamento:	1,263E+06 662,65 455,033 es 200 6" perdas (kW/m)			

Para 1 Batelada					
Reator Energia para					
conversão:					
Entra:					
massa sebo (kg)	17430				
T (℃)	45				
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095				
densidade	0,83				
	,				
massa metanol	2704				
calor esp. (kJ/kg℃)	2,50981				
T (℃)	20				
densidade	0,7932				
mana aduaão	1160				
massa solução calor esp. (kJ/kg℃)	1162 2,50981				
T (\mathbb{C})	2,50961				
densidade	0,7932				
Sai:	5,1 55=				
massa biodiesel	19363				
T (℃)	45				
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095				
densidade	0,87				
massa metanol (kg)	1933				
T (℃)	45				
densidade	0,787				
	-, -				
Q necessário (kJ/h)	2,422E+05				
Dissipação Térmica					
Informações: volume 26					
m ³					
h (m)=					
r (m)=					
Área lateral (m²)=					
Área superior (m²)=					
tipo de Isolamento:	perdas (kW/m²)				
1" de lã de vidro no	(KVV/III-)				
costado					
1/2" de hidrosilicato de	0,2				
cálcio no teto					
total (kW)	7,8685888				
total (kJ/h)	28326,91968				
Energia necessária (kJ/h)	2 7055 . 05				
,	2,705E+05				
η (trocador de calor) Energia vapor (kJ/h)	0,8 3,381E+05				
hv (kcal/kg) a 177,5°C	662,65				
fluxo de vapor (kg/h)	121,775				
inano do vapor (ng/ri/	121,110				

Caldeira (rend.80%)

Energia total forma de vapor

4,995E+06 kJ/batelada 1.799 kg/h

fluxo de vapor total Energia primária

(combustível) 6,244E+06 kJ/batelada

Energia térmica total 2,229E+07 kJ/batelada

Planilha 2: Energia

Térmica

Para 1 Batelada

Evaporação do metanol					
Elevação da temperatur					
Entra					
massa metanol (kg)	1933				
T (℃)	45				
densidade	0,787				
massa biodiesel	19363				
T (℃)	45				
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095				
densidade	0,87				
Sai:					
massa biodiesel	19363				
T (℃)	60				
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095				
densidade	0,87				
massa metanol (kg)	1933				
T (℃)	60				
densidade	60				
Q necessário (kJ/h)	586651,097				
evaporação do					
metanol					
calor latente cal/g	262,8				
Q necessário (kJ/h)	2128488,16				
~					
Dissipação Térmica					
Informações: volume 26					
m³	•				
h (m)=	3				
r (m)=	1,64				
Área lateral (m²)=					
Área superior (m²)=	8,445344				
tipo de Isolamento:	perdas				
	(kW/m²)				
1" de lã de vidro no	0,2				
costado	- , <u>-</u>				
1/2" de hidrosilicato de					
cálcio no teto					
total (kW)	7,8685888				
total (kJ/h) 1 hora de					
funcion.	28326,9197				
Energia necessária					
(kJ/h)	2,715E+06				

Para 1 Batelada				
Destilador /50mi	mHg			
massa biodiesel	17510,54 230			
calor esp. (kJ/kg℃)	2,095			
Energia necessária (kJ)	7,704E+06			
Energia primária (kJ)	1,605E+07			
η % (aquecedor) η % (evaporador) η % Total	80 60 0,48	90 60		
Energia do óleo térmico (kcal)	1,284E+07			
Energia do combustível (kcal)	1,605E+07			
Come per die exe 2				
Como por dia são 2 bateladas Energia do óleo térmico (kca/hl)	25550 0080			

modelo do Aquecedor 0800

η (trocador de calor)	0,8
Energia vapor (kJ/h)	3,394E+06
hv (kcal/kg) a 177,5°C	662,65
fluxo de vapor (kg/h)	1222,377

kg de biodiesel/h 16635,013

,	
Energia biodiesel (kJ/h)	6,236E+08
Processo	% energia
Reservatório de sebo	0,203%
Conversão	0,054%
Evaporação metanol	0,000%
Destilador /50mmHg	2,574%
Total	2,831%

Planilha 3: Transporte

Transporte do sebo bovino até a planta de produção de biodiesel Senário 1: o biodiesel é produzido no mesmo local onde o sebo é obtido. Energia primária 0 Senário 2: o sebo é transportado para a planta de produção de biodiesel em algum lugar entre o produtor de sebo e a distribuidora de combustível Modelos caminhão tanque 10.000 litros L-1214 Consumo (km/L) Energia (kJ) Energia (MJ/kg de biodiesel) Cap. kg Distância (km) gasto (L) 28,57143 3,5 0,128216167 8300 100 1015656 8300 3,5 200 57,14286 2031312 0,256432333 8300 3,5 300 85,71429 3046968 0.3846485 8300 3,5 400 4062624 114,2857 0,512864667 8300 3,5 500 142,8571 5078280 0.641080834 8300 3,5 600 171,4286 6093936 0,769297 8300 3,5 700 200 7109592 0,897513167 8300 3,5 800 228,5714 8125248 1,025729334 8300 3,5 900 257,1429 9140904 1,1539455 8300 3,5 1000 285,7143 10156560 1,282161667 14000 5 100 20 710959,2 0,053209709 4.2 100 23,80952 846380 0,095357902 9300

Consumo óleo lubrificante: motor + câmbio + diferencial

	Consumo (L/1000				
Cap. Kg	km)	Distância (km)	gasto (L)	Energia (kJ)	Energia (MJ/kg de biodiesel)
8300	4,3	100	0,43	15782,892	0,001992428
8300	4,3	200	0,86	31565,784	0,003984857
8300	4,3	300	1,29	47348,676	0,005977285
8300	4,3	400	1,72	63131,568	0,007969714
8300	4,3	500	2,15	78914,46	0,009962142
8300	4,3	600	2,58	94697,352	0,011954571
8300	4,3	700	3,01	110480,244	0,013946999
8300	4,3	800	3,44	126263,136	0,015939428
8300	4,3	900	3,87	142046,028	0,017931856
8300	4,3	1000	4,3	157828,92	0,019924285

Planilha 3: Transporte

Planiina 3: Transporte							
	Transporte do biodiesel/diesel até o Distribuidora/consumidor						
Senário 2:	O biodiesel é produzido próximo ao centro consumidor Energia primária						
Senário 1:	O biodiesel é produzido próxima a matéria-prima, mas longe do mercado consumidor						
Mada			Caminhão tanque 1	14.000lts M. BEN	IS 2217		
Mode	OS		Caminhão tanque 1				
Cap. Kg	Consumo (km/L)	Distância (km)	gasto (L)	Energia (kJ)	Energia (MJ/kg de biodiesel)		
19140	2,1	100	47,61904762	1692760	0,088440961		
19140	2,1	200	95,23809524	3385520	0,176881923		
19140	2,1	300	142,8571429	5078280	0,265322884		
19140	2,1	400	190,4761905	6771040	0,353763845		
19140	2,1	500	238,0952381	8463800	0,442204807		
19140	2,1	600	285,7142857	10156560	0,530645768		
19140	2,1	700	333,3333333	11849320	0,619086729		
19140	2,1	800	380,952381	13542080	0,707527691		
19140	2,1						
19140	2,1						
8700	5	100	20	710959,2	0,081719448		
12180	3,1	100	32,25806452	1146708,387	0,09414683		

Consumo óleo lubrificante: motor + câmbio + diferencial

	Consumo (L/1000				Energia (MJ/kg de
Cap. kg	km)	Distância (km)	gasto (L)	Energia (kJ)	biodiesel)
19140	4,3	100	0,43	15782,892	0,000824603
19140	4,3	200	0,86	31565,784	0,001649205
19140	4,3	300	1,29	47348,676	0,002473808
19140	4,3	400	1,72	63131,568	0,00329841
19140	4,3	500	2,15	78914,46	0,004123013
19140	4,3	600	2,58	94697,352	0,004947615
19140	4,3	700	3,01	110480,244	0,005772218
19140	4,3	800	3,44	126263,136	0,00659682
19140	4,3	900	3,87	142046,028	0,007421423
19140	4,3	1000	4,3	157828,92	0,008246025

Planilha 4: Bombas e Motores

	Bombas								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Altura (m)	3	3	3	3	3	3	5	3	2
Distância (m)	200	200	190	10	10	10	10	200	10
Fluido de trabalho	sebo ^{45℃}	metanol ^{25°C}	metanol ^{25°C}	solução 30% de met. Na	biodiesel b. ^{25°}	glicerina	biodiesel b. ^{25°C}	biodiesel	Res. Dest.
densidade (g/mL)	0,83	0,787	0,787	0,787	0,88	1,05	0,87	0,87	1,26
viscosidade (cSt)	-	-	-	-	5,5		5	5	
vazão (kg/h)	17430	2704	1933	3,9 (kg/s)	19363	1852	1460	1387	73
vazão (m³/h)	21	3,5	2,5	18	22	1,54	2	2	0,06
Potência (W)	10000	1000	1000	10000	10000	1000	1000	1000	1000
Energia J	3,6E+07	3600000	3600000	36000000	36000000	1800000	86400000	86400000	86400000
Pot. Calculada W	181,563	28,69270833	20,4947917	146,25	199,4316479	16,84375	25,34722222	14,4479167	0,506944

funcionam 24 horas por 7, 8,e,9 dia

	10	12	13	14
Altura (m)	1	1	3	-
Distância (m)	3	-	5	-
Fluido de trabalho	Nitrogênio	água	sebo ^{45℃}	água
densidade (g/mL)		1	0,83	1
viscosidade (cSt)			-	
vazão (kg/h)	-	-	-	-
vazão (m³/h)	-	-	22	-
Potência (W)	100	10000	10000	20000
Energia J	8640000	36000000	36000000	1728000000

1,0,0,0	did	
Etapa: Carregamento		
Para abastecer o caminhão: 2000 L/h	n a até 10 m de	altura
Pot	60,4166667	
energia J	1809057,66	
energia MJ	1,80905766	
energia MJ/kg de		
biodiesel	1,09E-04	

Planilha 4: Bombas e Motores

Aquecedor de fluido térmico		Energia MJ
motor da bomba kW	5,6	483,84
motor do queimador		
kW	1,1	95,04

Energia elétrica total	
(MJ/batelada)	2763,72

	7.1. 1. 11.1	
Matriz energ		
86% hidreletricidade	2376,7992	2376,7992
14% termelétrica	386,9208	644,868

Total 3021,6672