

INFLUÊNCIA DA CADEIA PRODUTIVA NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL

Kathiussia Severgnini*

Resumo

O biodiesel é um combustível renovável, definido como monoalquil éster de ácidos graxos derivado de óleos vegetais e/ou gordura animal, obtido por meio do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos, apresentando características semelhantes às do *diesel* mineral. É uma alternativa à substituição parcial ou total dos derivados de petróleo. As condições do cenário nacional de combustíveis impulsionam a um crescimento exponencial do setor de biodiesel no país. Contudo, tem-se a preocupação de garantir que o biocombustível tenha aceitação competitiva no mercado, mantendo padrões de qualidade. Para garantir a qualidade do biodiesel é de fundamental importância estabelecer propriedades físicas e químicas, em acordo às normas de especificação vigentes, objetivando fixar teores e limites de contaminantes que não venham prejudicar seu desempenho como combustível, atendendo às exigências nacionais e/ou internacionais para ser utilizado em motores de combustão interna e em misturas ao óleo *diesel*. As propriedades físico-químicas, bem como as características do biodiesel, são decorrentes das etapas operacionais de sua cadeia produtiva, estando presentes na matéria-prima, produção, armazenamento, transporte e comercialização.

Palavras-chave: Biodiesel. Cadeia produtiva. Características físico-químicas.

1 INTRODUÇÃO

A contínua elevação do preço do barril de petróleo e as questões ambientais associadas à queima dos derivados do petróleo têm contribuído para colocar a humanidade frente à necessidade de novas fontes energéticas que possam substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (TREVISANI et al., 2007). Rudolph Diesel, na Exposição de Paris em 1900, demonstrou o funcionamento de um pequeno motor *diesel* com óleo de amendoim. O motor que havia sido construído para consumir petróleo operou com óleo vegetal sem qualquer modificação (KNOTHE et al., 2006).

Segundo Knothe (2001), os óleos vegetais apresentavam dificuldades em obter uma boa combustão, atribuídas à sua elevada viscosidade. Dessa forma, a reação de transesterificação é utilizada para a redução da viscosidade dos óleos vegetais, em que ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos, apresentando características semelhantes às do *diesel* mineral.

O biodiesel é um combustível renovável definido como monoalquil éster de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais e/ou gordura animal, obtido mediante o processo de transesterificação; pode ser empregado na substituição total ou parcial do *diesel* de petróleo em motores do ciclo *diesel*. O biodiesel é biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003; MOURA, 2008).

O biodiesel é miscível com o *diesel* mineral em qualquer proporção. Em muitos países, essa propriedade incentivou o uso de misturas binárias *diesel*/biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determina a adição voluntária de 2% (B2) de biodiesel ao óleo *diesel* comercializado ao consumidor final até 2007; já a partir de 2008, esta adição de 2% foi obrigatória. A mistura de 5% (B5) de biodiesel ao óleo *diesel* foi voluntária no período de 2008 a 2012, passando a ser compulsória a partir de 2013.

* Acadêmica do Curso de Engenharia Bioenergética da Universidade do Oeste de Santa Catarina de Xanxerê; kathiussiasevergnini@gmail.com

Para se obter um biodiesel com qualidade e competitividade no mercado, tanto as características técnicas quanto as propriedades físico-químicas devem atender às normas de padronização do biodiesel, objetivando fixar teores e limites de contaminantes que não venham prejudicar seu desempenho como combustível, a integridade do motor e a qualidade das emissões decorrentes da combustão, além de monitorar, também, possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

A especificação do biodiesel é estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas de ensaios analíticos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN).

As condições do cenário nacional de combustíveis impulsionam um crescimento exponencial do setor de biodiesel no país. Contudo, tem-se a preocupação de garantir que o biocombustível tenha aceitação no mercado mantendo rigorosos padrões de qualidade. Os aspectos relacionados à qualidade do biodiesel estão presentes em toda a cadeia produtiva, desde a obtenção da matéria-prima, produção, armazenamento, transporte e comercialização. A partir das etapas da cadeia produtiva pode-se obter informações importantes a respeito das propriedades físico-químicas do biodiesel.

2 CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL

2.1 MATÉRIA-PRIMA

Segundo Garcia (2006) e Knothe et al. (2006), o triglicerídeo é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol, podendo ser saturados ou insaturados. Tipicamente, os triglicerídeos de óleos e gorduras contêm diversos tipos de ácidos graxos, de forma que cada óleo e gordura tem um perfil ou composição distinta, uma vez que possui diferentes propriedades físicas e químicas; o perfil de ácidos graxos é possivelmente o principal parâmetro a influenciar as propriedades dos óleos e gorduras.

O biodiesel mantém as características de saturação e insaturação dos ácidos graxos associados. Os ácidos graxos diferem quanto ao tamanho da cadeia, ao número e à posição das duplas ligações (PINTO et al., 2005; VILLELA, 2009).

De acordo com Garcia (2006), o ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações em seus ácidos graxos. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevado; os sólidos ou pastosos são referidos como gorduras e nestas há a predominância de ácidos graxos saturados.

O biodiesel oriundo de óleos vegetais com elevada quantidade de ácidos graxos saturados apresenta maior número de cetano, maior lubrificidade e maior estabilidade química em relação aos óleos vegetais insaturados. A presença de cadeias insaturadas na maioria dos óleos vegetais causa problemas de instabilidade oxidativa. Por outro lado, as propriedades relacionadas à estabilidade ao frio e à viscosidade cinemática do biodiesel com maior presença de insaturações são melhores do que as do biodiesel saturado (GARCIA, 2006; PINTO et al., 2005).

A escala de cetano esclarece o porquê do uso de triglicerídeos serem alternativas ao *diesel* mineral. O segredo está na cadeia longa, linear e não ramificada dos ácidos graxos, que é quimicamente similar às características existentes no óleo *diesel* (KNOTHE et al., 2006).

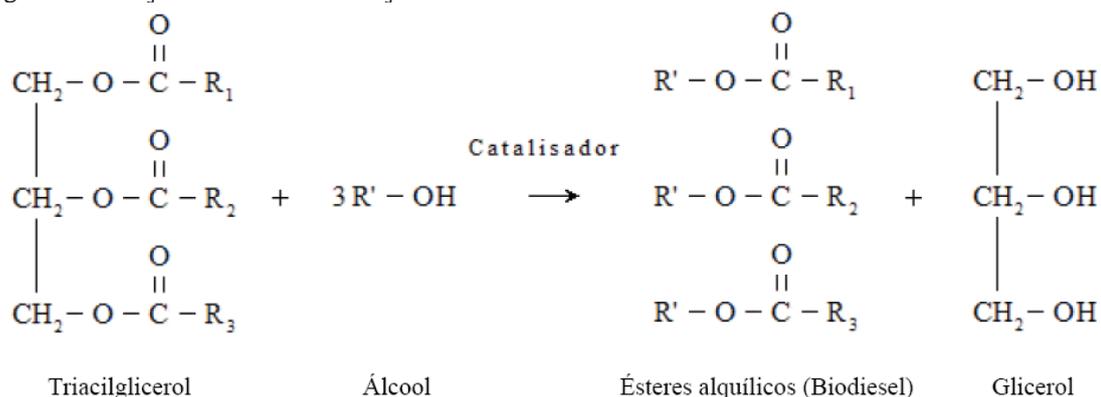
É necessário que a matéria-prima tenha o mínimo teor de umidade, de acidez e de ácidos graxos livres. Os óleos vegetais devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois durante o processo de transesterificação pode ocorrer a formação de produtos saponificados, diminuindo a eficiência de conversão (BRITO, 2008).

2.2 PRODUÇÃO

O uso de óleos vegetais *in natura* como combustíveis gera problemas operacionais, como a formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, a combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação e obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometendo a durabilidade do motor em razão da sua alta viscosidade (KNOTHE et al., 2006).

Segundo Urioste (2004), “A transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcoóxidos.” Ou seja, a etapa da conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (Figura 1), na qual o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.

Figura 1 – Reação de transesterificação



Fonte: Dib (2010).

A reação de transesterificação ocorre em três etapas sequenciais. Inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como coproduto (ZHANG et al., 2003).

O álcool reagente mais comumente empregado no processo em escala comercial é o metanol (rota metílica), por garantir uma emulsão facilmente dispersada e imediata separação da glicerina e, também, por ser mais reativo (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A transesterificação pode ocorrer por catálise ácida ou básica, sendo catalisadores alcalinos os hidróxidos de sódio e potássio ou alcoóxidos, podendo ser também por catálise homogênea ou heterogênea, que recupera o catalisador e elimina a possibilidade de formação de sabão.

Os óleos vegetais são matérias-primas com menores teores de ácidos graxos livres e, neste caso, tanto a transesterificação por catálise básica quanto por catálise ácida podem ser utilizadas. Porém, os hidróxidos são os catalisadores mais recomendados para a conversão de matérias-primas com baixo índice de acidez, contribuindo com menores períodos de conversão. Já as gorduras animais contêm um teor considerável de acidez, que reage com catalisadores alcalinos, formando sabões e prejudicando a obtenção dos ésteres. Em alguns casos, é necessário um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor de ácidos graxos livres (DIB, 2010).

Soluções de alcoóxidos (soluções prontas e previamente desidratadas) apresentam vantagens sobre os catalisadores hidróxidos, pois não há ocorrência de formação de água no processo de reação e, também, resulta em uma fração glicerínica de maior pureza ao final do processo (KNOTHE et al., 2006; GERPEN et al., 2004).

Após a reação de transesterificação, a glicerina é removida, em decorrência da sua baixa solubilidade. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Sua presença apresenta problemas com deposição de glicerol em tanques de armazenamento, criando uma mistura viscosa que pode entupir filtros de combustível e causar problemas na combustão deste (KNOTHE et al., 2006).

Glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível, reduzindo, assim, a eficiência da combustão e a formação de depósitos em partes do motor (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Na purificação ocorre a remoção de impurezas, como materiais polares, resíduos de catalisadores e outras e ao término dessa operação, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada. A água, além de promover a hidrólise dos ésteres, também está associada à proliferação de micro-organismos (LÔBO; FERREIRA, 2009).

De acordo com Freedman (1984 apud PAULA et al., 2011), ao considerar as diversas impurezas no biodiesel, oriundas da matéria-prima ou do processo de transesterificação, fica evidente que, para se obter um biocombustível com qualidade competitiva, algumas características técnicas são imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e os ésteres devem ser de alta pureza, contendo apenas traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool. Caso contrário, esses contaminantes podem alterar as propriedades físicas e químicas do biodiesel, tornando-o impróprio para a utilização em motores ciclo *diesel*.

2.3 ARMAZENAMENTO

O biodiesel confere uma degradação mais rápida e menor tempo de armazenamento, em comparação com o óleo *diesel*, pelo fato de apresentar como característica uma higroscopia maior e menor estabilidade à oxidação (VECHIATTO et al., 2011).

A estabilidade à oxidação afeta a qualidade do biodiesel em decorrência de longos períodos de armazenamento. A influência de fatores como presença de ar, calor, umidade, luz, traços de metais, resíduos do processo de transesterificação como álcool, catalisador, glicerina, temperaturas elevadas, natureza do tanque de armazenamento, entre outros, promove a oxidação do biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Segundo Knothe et al. (2006), a oxidação é geralmente acompanhada do escurecimento do biodiesel. Na presença de água, os ésteres podem hidrolisar a ácidos graxos de cadeia longa causando um aumento de acidez.

O processo de degradação oxidativa do biodiesel ocorre quando as ligações duplas de moléculas insaturadas reagem com oxigênio do ar ou da água formando peróxidos, os quais polimerizam o óleo de forma irreversível (VILLELA, 2009).

Uma das consequências da oxidação do biodiesel é o aumento da sua viscosidade, resultado das reações de condensação envolvendo as duplas ligações, levando à formação de gomas e sedimentos (KNOTHE, 2007).

O biodiesel apresenta uma grande afinidade com a água, essa propriedade higroscópica eleva consideravelmente seu teor de água simplesmente ao entrar em contato com a umidade do ar. Água em suspensão representa problemas para os sistemas de injeção, ocasionando, também, o crescimento microbiano no combustível. A atividade microbiana contribui para o aumento da instabilidade química, acelerando reações que produzem a formação de gomas (PASSMANN, 2003; VIEIRA et al., 2006; KNOTHE et al., 2006).

“A eventual degradação do biodiesel durante o tempo de estocagem pode acarretar no aumento de sua acidez, tornando o produto mais corrosivo, podendo ocasionar uma série de problemas aos motores que o utilizam.” (VECHIATTO et al., 2011).

2.4 TRANSPORTE

A água presente em um tanque de armazenamento pode estar acompanhada do combustível durante seu transporte, ou pode penetrar durante as operações de carga e descarga do biodiesel (BUCKER, 2009).

Por ter uma propriedade higroscópica, o biodiesel, em contato com a água, promove sua contaminação por micro-organismos. Dessa forma, o caminhão-tanque que transporta biodiesel deve estar limpo e drenado, pois, se este transportou outro material e não houve limpeza, vai ocorrer contaminação.

Biodieselbr (2012, p. 55) relata que o biodiesel tem características peculiares e não é qualquer caminhão que pode transportá-lo. O transporte de biodiesel exige licença ambiental em dia e motoristas qualificados.

As impurezas normalmente estão associadas a desvios no processo de purificação do biodiesel durante a sua produção ou durante o manuseio e transporte do biocombustível (VECCHIATTO et al., 2011).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2010), além do contato com a água, o contato do biodiesel com materiais à base de cobre, chumbo, titânio, zinco, aços revestidos, bronze e latões presentes na natureza do tanque deve ser evitado, a fim de controlar a formação de sedimentos decorrentes das reações de oxidação.

2.5 COMERCIALIZAÇÃO

Com a inclusão do biodiesel na matriz energética nacional, as distribuidoras passaram a comercializar a mistura óleo *diesel*/biodiesel, cuja venda ao consumidor, em percentual, é definida pelo Conselho Nacional de Política Energética, sendo atualmente comercializada a mistura de 5% (B5), em volume, de biodiesel em mistura ao óleo *diesel*.

Por meio dos leilões da ANP, a compra de biodiesel é realizada conforme o estoque de *diesel* mineral das distribuidoras, ou seja, a compra de biodiesel deve ser feita em relação à quantidade de *diesel* mineral, para o atendimento da adição da porcentagem de mistura óleo *diesel*/biodiesel da resolução vigente.

Portanto, há a ocorrência de fraudes relativas aos teores de biodiesel para a compensação da economia em logística. De acordo com Biodieselbr (2010, p. 51), as empresas compram biodiesel de um produtor e, em vez de levarem o biodiesel puro para todas as suas bases, concentram a armazenagem do biodiesel nas bases próximas dos produtores. Assim, as porcentagens da mistura do biodiesel chegam a ser maiores que 5% em postos próximos à usina e menores que 5% em postos distantes.

O uso de biodiesel fora da especificação e/ou adulterado gera consequências ao seu desempenho como combustível, inviabilizando o seu uso em motores.

3 CONCLUSÃO

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou em decorrência da presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel (LÔBO; FERREIRA, 2009).

O biodiesel mantém as características físico-químicas da matéria-prima que lhe originou e elas são influenciadas pelos processos de produção, estocagem e adulteração da adição de biodiesel ao óleo *diesel*. Essas influências podem comprometer sua qualidade, gerando consequências ao seu desempenho como combustível. Portanto, a matéria-prima utilizada deve ser tratada adquirindo característica para a conversão em éster de ácidos graxos. A reação de transesterificação deve ser completa, com máxima conversão. A purificação do biodiesel deve ser eficiente, para que não haja impurezas decorrentes da matéria-prima e da produção. O contato com ar, luz, água, umidade, temperaturas elevadas e alguns tipos de metais deve ser evitado no armazenamento de biodiesel, bem como em seu transporte.

As propriedades físico-químicas do biodiesel devem atender às normas de padronização do biodiesel estimadas pela especificação vigente objetivando fixar teores e limites de contaminantes oriundos da cadeia produtiva, a fim de garantir a qualidade do biocombustível para a sua comercialização.

Quando as especificações referentes à qualidade do biodiesel são atendidas, ele pode ser utilizado na maioria dos motores modernos, sem exigir qualquer modificação e sem comprometer a durabilidade e a confiabilidade do motor. Mesmo quando utilizado em misturas com o *diesel* de petróleo, o biodiesel deve atender às especificações (KNOTHE et al., 2006).

Influence of production chain in physical and chemical characteristics of biodiesel

Abstract

Biodiesel is a renewable fuel, defined as mono-alkyl ester of fatty acids derived from vegetable oils and / or animal fat. Obtained by the process of transesterification, which occurs in the transformation of triglycerides into smaller molecules of esters of fatty acids, having characteristics similar to mineral diesel. It is an alternative to partial or total substitution of petroleum derivatives. The conditions on the national scene boost the fuel exponential growth of the biodiesel industry in the country. However, there is the concern to ensure that biofuel has accepted competitive market while maintaining quality standards. To ensure the quality of biodiesel is fundamentally important to establish physical and chemical properties, in accordance with prevailing standards of specification, objectifying set limits and levels of contaminants that will not harm its performance as fuel to meet the national and/or international requirements to be used in internal combustion engines and diesel oil mixtures. The physico-chemical properties as well as the characteristics of biodiesel are derived from operational stages of the production chain they, are present in the raw material, production, storage, transportation and marketing.

Keywords: Biodiesel. Production chain. Physicochemical characteristics.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Orientações e procedimentos para o manuseio e armazenagem de óleo diesel B. 2010. Disponível em: <<http://sindipetroleo.com.br/wp-content/uploads/2012/02/Manual-do-biodiesel.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2012.

BIODIESELBR. **Algo errado?** Curitiba, ano 3, n. 17, p. 51, jun./jul. 2010.

_____. **Transporte de risco.** Curitiba, ano 5, n. 28, p. 55, abr./maio 2012.

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

BUCKER, F. **Biodeterioração de misturas de diesel e biodiesel e seu controle com biocidas.** 2009. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** 2010. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica)–Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)–Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GERPEN, J. V. et al. **Biodiesel production technology.** Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2004.

KNTOHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas dos combustíveis baseados em óleos vegetais. **Revista A&G**, v. 47, n. 2, 2001.

_____. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, 2009.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. Tese (Doutorado em Química)–Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PASSMANN, F. J. **Fuel and fuel system microbiology: fundamentals, diagnosis and contamination control**. West Conshohocken, 2003.

PAULA, A. J. A. de; et al. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Quím. Nova**, v. 34, n. 1, 2011.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, 2005.

TREVISANI, L. et al. **Energy convers. Manage**, 2007.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química)–Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

VECHIATTO, Wellington W. D. et al. Monitoramento da qualidade do biodiesel nos tanques de armazenamento. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 6., 2011, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2011.

VIEIRA, T. M. et al. Determinação e quantificação da degradação bacteriana de biodiesel de óleo de palma. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF, 2006. **Anais...** Brasília, DF: RBTB, 2006.

VILLELA, A. A. **O dendê como alternativa energética sustentável em áreas degradadas da Amazônia**. 2009. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

