

PROPRIEDADES QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Josineide Pereira de Sousa¹

Joenes Mucci Peluzio²

Glêndara Aparecida de Souza Martins³

Alessandra Maria de Lima Naoe⁴

Deborah Polini Andrade de Oliveira Costa⁵

RESUMO

A agricultura teve início no período neolítico, no qual o homem já usava sementes ricas em óleo, acreditando que tivessem grande valor nutricional. Ao longo da história, essas sementes vêm sendo utilizadas na alimentação, iluminação, calefação, na produção de biocombustíveis e aquecimento. A produção de combustíveis alternativos ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. Nesse contexto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, à qualidade do produto final para fins combustíveis. Uma vez que várias matérias primas oriundas das oleaginosas podem produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos, necessários à produção de biodiesel. Essa matéria-prima, se adequadamente manuseada, possui grande potencial para uso em motores do ciclo Diesel, como substituto aos combustíveis fósseis.

PALAVRAS-CHAVE: Desenvolvimento. Oleaginosa. Biocombustível.

ABSTRACT

The agriculture began in the Neolithic period, in which the man was using seeds rich in oil, believing that they had great nutritional value. Throughout history, these seeds have been used in food, lighting, heating, production of biofuels and heating. The production of alternative diesel fuels from vegetable oils, has been the subject of several studies in recent decades. In this context, it is important to note that the chemical and physical properties of the raw material are directly related to technology and efficiency of the conversion process and therefore the quality of the final product for fuel purposes. Since various raw materials derived from oil can produce alkyl esters of fatty acids needed for the production of biodiesel, this raw material is handled properly has great potential for use in Diesel cycle engines, as a substitute to fossil fuels.

KEYWORDS: Development. Oilseed. Biofuels.

¹Pós-graduada em Química do Petróleo da Universidade Federal de Lavras. E-mail: jps@uft.edu.br.

² Professor Adjunto, Doutor em Genética e Melhoramento pela Universidade Federal de Viçosa.

³Professora Adjunta, Doutora em Biotecnologia pela Rede de Biodiversidade e Biotecnologia do Norte-Bionorte..

⁴Mestre em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins. E-mail: alima@uft.edu.br.

⁵Graduada em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Tocantins. E-mail: deborahpcosta@hotmail.com

INTRODUÇÃO

O “óleo vegetal é a energia solar acumulada bioquimicamente em densidade máxima. Em comparação com matérias biológicas sólidas (madeira, palha) e com o biogás, o óleo vegetal representa a forma mais densa de energia da fotossíntese” (SCHRIMPF, 2006) apresentando cerca de 9,2 kWh por litro. Schrimppff (2006) ressalta ainda que uma vez que é formado apenas pelos elementos Carbono (C), Hidrogênio (H) e um pouco de Oxigênio (O), numa proporção balanceada de $C_{60}H_{120}O_6$, é regenerativo, ficando livre de metais pesados, de enxofre e neutro à emissão de CO_2 , bem como à radioatividade.

O óleo vegetal é uma gordura obtida de plantas, sendo extraído, na maioria das vezes, das sementes ou grãos de oleaginosas. Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes como: ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos. (MORETTO; FEET, 1998).

Segundo Guerra e Fuchs (2010), o uso de óleo vegetal em motores é uma alternativa viável e vantajosa, devido o menor custo e a inexistência de perdas nos processos químicos de craqueamento e transesterificação, apresentando assim vantagens principalmente no que concerne ao desenvolvimento sustentável e ambiental. Contudo, deixa claro que por falta de políticas favoráveis os testes com óleo vegetal são fragmentados e pouco sistematizados, encontrados pelo país de forma isolada e em poucos centros de pesquisa.

Zagonel (2000, p.21), expõe que o uso de óleos vegetais como combustível:

[...] não é um conceito exatamente novo e o interesse por esta alternativa quase sempre esteve relacionado com momentos políticos e econômicos que interferiram na oferta de petróleo no mercado mundial. Assim, periodicamente, o conceito do uso de óleos vegetais como combustível alternativo tem voltado à tona, mas, sua aplicação se vê seguidamente fragilizada pelo retorno da produção e oferta de óleo cru aos patamares anteriores. Desse modo, ao menos em nível nacional, óleos vegetais e seus derivados nunca foram devidamente desenvolvidos à condição de combustíveis automotivos, nem tiveram suas propriedades físico-químicas devidamente otimizadas de modo a tornar-lhes aceitáveis como fonte energética.

Assim, o presente trabalho tem por objetivo uma breve revisão bibliográfica acerca dos óleos vegetais e as características que impactam diretamente em sua composição química para utilização como fonte energética alternativa.

ÓLEOS VEGETAIS E SUA COMPOSIÇÃO

Os óleos vegetais são insolúveis em água, hidrofóbicos, formados predominantemente do produto da condensação entre glicerol e triacilglicerídeos, três moléculas de ácido graxo (AcG) com uma molécula de glicerol, (MORETTO; FEET, 1998). São classificados como óleos fixos e essenciais ou voláteis. A diferença

primordial consiste na constituição de misturas de terpenos e fenóis, dentre outras substâncias aromáticas presentes apenas na categoria de óleos essenciais (CANDEIA, 2008).

As unidades acila são os principais constituintes dos óleos vegetais, representando cerca de 95% da massa molecular dos triacilglicerídeos. Em pequena quantidade, aparecem mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, glicolipídeos, proteínas, fosfolipídeos, esteróis entre outras substâncias (MORETTO; FEET, 1998).

As moléculas de triacilglicerol são diferenciadas em função das cadeias carbônicas dos ácidos graxos incorporados em sua estrutura. Os principais ácidos graxos apresentam cadeia não ramificada e número par de átomos de carbono, podendo ser saturados ou insaturados (MERÇON, 2010). Sendo representados, principalmente, por ácidos palmítico, esteárico, palmitoléico e oleico, apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula Mínima	PF(C ^o)
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C:12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,8
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62,9
Palmitoleico	cis-9hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,5
Esteárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	70,1
Oleico	cis-9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	16
Linoleico	Cis-9, cis-12-octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-5
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-17

Fonte: Moretto et. al, 1989 apud Gambarra Neto, 2008.

Nos ácidos graxos mais comuns, as ligações duplas tem configuração cis e são separadas por um grupo metileno (-CH=CH-CH₂-CH=CH-), cuja estrutura está relacionada ao ponto de fusão (SANTOS et al., 1999). Neste sentido, Santos (1999) expõe que quanto maior o peso molecular de um ácido graxo, maior é o ponto de fusão, visto que o aumento da atração do tipo Van der Waals entre as moléculas, torna mais difícil a desorganização da rede cristalina e a formação do líquido.

Pela mesma razão, quanto maior o peso molecular de um ácido graxo, menor é a sua solubilidade. Entretanto, quando surgem duplas ligações no ácido graxo, o ponto de fusão diminui e a solubilidade aumenta. Tal fato ocorre em função da cadeia de um ácido graxo saturado adotar uma conformação relativamente linear, permitindo maior aproximação das moléculas e maior atração de Van der Waals entre as mesmas. (SANTOS et al., 1999).

Lodish (2014) ressalta que as forças de atração de Van der Waals são causadas por dipolos transitórios, ou seja, interações inespecíficas que resultam das flutuações aleatórias momentâneas na distribuição dos elétrons, que originam uma distribuição temporária e desigual.

OLEAGINOSAS DE DESTAQUE NO BRASIL

Conforme BENEVIDES (2011), dentre as principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel pode-se destacar: Soja (*Glycine max*), Girassol (*Helianthus annuus*), Mamona (*Ricinus communis*), Amendoim (*Arachis hypogaea*), Canola (*Brassica napus*), Dendê (*Elaeis guineenses*), Pinhão-Manso (*Jatropha curcas*), Babaçu (*Orrbignya speciosa*).

- Soja: é a principal oleaginosa utilizada como fonte de proteína e óleo vegetal para a agroindústria. Apresenta em suas sementes teores aproximados de óleo e proteína de 20% e 40% respectivamente. Atualmente, quase 90% da produção de óleo vegetal no Brasil provém dessa leguminosa, por isso, tem papel fundamental como matéria-prima na produção de biodiesel (MOURAD, 2008).

- Girassol: o girassol é uma das quatro maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível em utilização no mundo. A semente apresenta teor de óleo de 30% a 50%. Devido às características alimentares desse óleo, seu emprego na produção energética poderá ser dificultado para a indústria de biodiesel (MOURAD, 2008).

- Mamona: essa cultura pode vir a ser a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel, pois é um recurso natural de baixo custo que traz benefícios ao meio ambiente. Apresenta em média 40% a 50% de óleo em suas sementes, sendo o ácido ricinoléico o seu maior componente. Esse óleo possui alta viscosidade, tem coloração amarelo pálido, odor característico, e é bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura (BENEVIDES, 2011).

- O Amendoim: é uma leguminosa caracterizada pela alta concentração de óleos e proteínas em suas sementes. Aproximadamente 10% de todo óleo comestível no mundo é obtido da extração de amendoim. Hoje, há cultivares que apresentam em torno de 50% de óleo em suas sementes. Essa característica torna o amendoim importante matéria-prima para obtenção de biodiesel. (Gonçalves, 2004).

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

- Dendê: o dendezeiro está entre as oleaginosas tropicais de maior rendimento em óleo, apresenta elevado teor de óleo na amêndoa (40% a 50%) e na polpa (25% a 27%). Do fruto é retirado o óleo de palma e da amêndoa o óleo de palmiste, ambos são utilizados em produtos alimentícios, cosméticos, lubrificantes de máquinas, entre outros. É uma das culturas temporárias que merece destaque, pois apresenta uma produtividade de mais de 5000 kg de óleo por hectare por ano, sendo esse valor 25 vezes maior que o da soja. No entanto, essa produtividade só é atingida em 5 anos após o plantio (MOURAD, 2008).

· Pinhão-manso: planta nativa ainda não explorada comercialmente no Brasil que possui grande potencial para fornecimento de óleo apresenta teor de óleo de 50% em suas amêndoas e 25% em suas sementes. Tem um apelo social, adequado para ser desenvolvido na região nordeste. É uma cultura que apresenta alta produtividade, acima de 2 tonelada de óleo por hectare. Entretanto, como poucas pesquisas foram realizadas sobre esta planta, recomenda-se cautela no plantio dessa oleaginosa, já que existem relatos de produtividade inferiores a este patamar (MOURAD, 2008).

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

ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALIMENTAR

Os óleos, juntamente com as gorduras, são denominados, geralmente, de lipídios e são encontrados no sangue e em diferentes órgãos do corpo humano, tendo grande importância na dieta alimentar. Eles desempenham funções cruciais como cofatores enzimáticos, transportadores de elétrons, âncoras hidrofóbicas, agentes emulsificantes, hormônios, mensageiros intracelulares, componentes da estrutura celular e como reservas de energia (KRAUSE & MAHAN, 1991; LEHNINGER et al., 1995).

Esta importante fonte de combustível para os seres humanos contribui, em alguns países, com 30 a 40% do total de energia consumida na alimentação. Entretanto, quando ingeridos em excesso e/ou sem levar em consideração a qualidade e o tipo da gordura, podem causar graves problemas como a obesidade, o aumento de colesterol no sangue e cardiopatias. Estas complicações são atribuídas à maior proporção de ácidos graxos saturados que aparecem, principalmente, em gorduras animais, manteigas e em produtos derivados da hidrogenação de óleos como as margarinas. Por outro lado, as gorduras insaturadas são capazes de reduzir o índice de colesterol, diminuindo os problemas cardiovasculares. Como os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados, eles são os mais indicados para uma dieta saudável (KRAUSE e MAHAN, 1991; MORETTO e FEET, 1998).

Os ácidos graxos linoléico (e6) e linolênico (e3) (Figura 1), ambos poliinsaturados, fazem parte de um grupo especial de ácidos graxos, cuja ingestão é muito importante, pois ajudam na redução dos níveis de colesterol no sangue e desempenham funções fisiológicas imprescindíveis nos organismos vivos, sendo, portanto, essenciais à vida (KRAUSE e MAHAN, 1991; LEHNINGER et al, 1995).

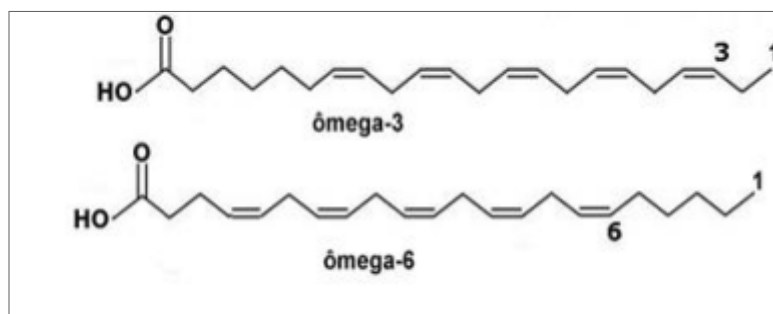


FIGURA 1. Ácidos graxo linoleico (e6) e linolênico (e3).
Fonte: Fogaça, 2013.

Fogaça et al., (2013) ressalta que esses dois compostos são isômeros de posição e se diferenciam pela posição da insaturação, conforme pode ser visto na figura 1.

É possível perceber que no ômega-3 a primeira ligação dupla está disposta no terceiro carbono e no ômega-6 a primeira insaturação sai do carbono 6. Essa grande quantidade de insaturações fazem com que esses ácidos graxos tenham a capacidade de combater algumas doenças.

ÓLEOS VEGETAIS E A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Em 1973, ocorreu a crise do petróleo, provocada por fatores políticos e econômicos. Conseqüentemente, todos os países importadores desse combustível fóssil foram afetados, inclusive o Brasil. Desde então, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado pesquisas que desenvolvam tecnologias, que permitam substituir gradualmente o combustível fóssil por fontes energéticas renováveis. Atualmente, estas pesquisas vêm sendo aceleradas devido às mudanças climáticas associadas à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, ao alto preço internacional do petróleo e à preocupação com o desenvolvimento sustentável (CANDEIA, 2008).

Desde então, os óleos vegetais têm sido apontados como provável alternativa ao diesel, por possuírem características físico-químicas próximas ou possíveis de adequação ao motor a diesel (MARZULLO, 2007). Dentre as fontes de óleos vegetais existentes, pode-se citar o algodão, girassol, milho, canola e a soja. No entanto, o lipídeo de soja é o líder mundial dos óleos vegetais representando entre 20 e 24% de todos os óleos e gorduras consumidas no mundo (CAVALCANTE et al, 2011).

O uso direto de óleos vegetais como combustível alternativo para equipamentos a diesel é considerado insatisfatório e impraticável, por apresentar uma série de fatores limitantes, como alta viscosidade, conteúdos de ácidos graxos livres, combustão incompleta e baixa volatilidade, que resulta na formação de depósitos nos injetores de combustível das máquinas (GERIS et al., 2007).

Para superá-los, os triacilglicerídeos devem ser derivatizados para se tornarem compatíveis com as máquinas existentes. Várias alternativas foram consideradas para reduzir esses problemas, tais como: diluição; emulsificação através da formação de micro-emulsões usando como solventes, metanol, etanol ou butanol; pirólise; craqueamento catalítico empregando sais metálicos (ex. SiO₂ Al₂O₃ a 450 °C); transesterificação com etanol ou metanol (GERIS et al., 2007).

Um biodiesel satisfatório pode ser obtido por meio de três processos: craqueamento, esterificação e transesterificação. Derivado do verbo em inglês "to

crack” (quebrar, dividir), o craqueamento térmico ou pirólise é um processo que provoca a quebra das moléculas por aquecimento a altas temperaturas (aproximadamente 450°C), na ausência de ar ou oxigênio, formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo. A esterificação é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água (Figura 2). (TRZECIAK et al 2008).



Figura 2: Reação de esterificação
Fonte: Oliveira et al., 2008.

O processo atualmente utilizado é a transesterificação (Figura 3). Segundo ANP (2008) apud Alves (2012), a reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise e é caracterizada por uma reação onde um triacilglicerídeo (matéria-prima) reage com um álcool (preferencialmente de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido ou básico produzindo ésteres alquílicos e glicerol. Estes produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos.

Para que o biodiesel seja considerado especificado pela Agência Nacional do Petróleo - ANP através da Resolução n. 45/2014, serão aceitas apenas as reações de transesterificação e esterificação para a obtenção do mesmo. Ainda como complemento a Resolução n. 45/2014 foi publicado em conjunto o Regulamento Técnico n. 3/2014 o qual apresenta parâmetros com faixa de aceitabilidade teor de água, viscosidade, teor de minerais, quantidade de glicerol livre e total, metanol, etanol, índice de iodo, estabilidade a oxidação, entre outros.

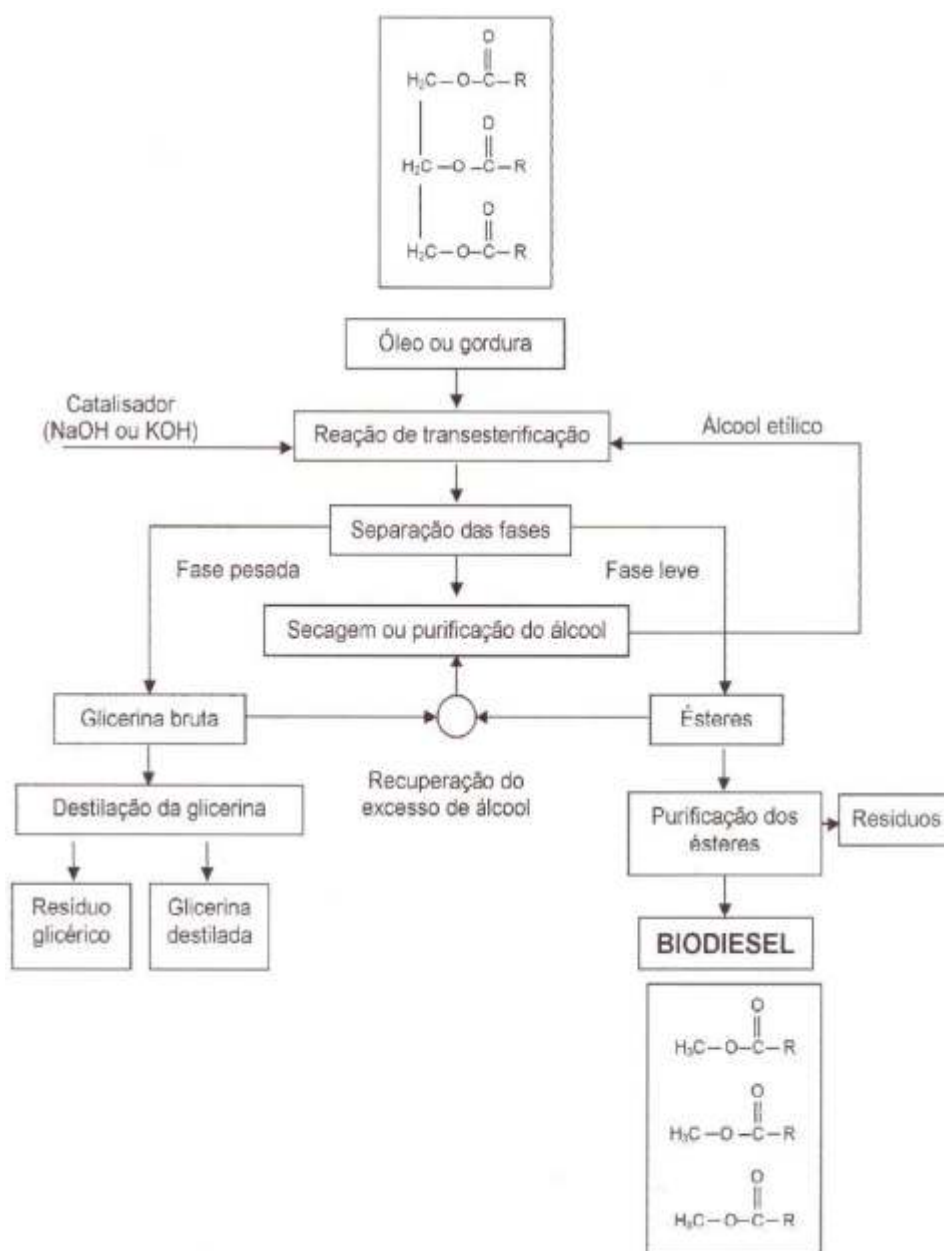


Figura 3: A reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Fonte: Brasil, 2005 apud Silva et al, 2008.

Este processo tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por consequência com propriedades físico-químicas similares. (TRZECIAK et al 2008).

Segundo Quadros et al., (2011), a estabilidade do biodiesel está diretamente relacionada com o grau e a posição das insaturações da cadeia carbônica dos alquilésteres, sendo que a concentração e o grau de insaturação destes dependem da origem da matéria-prima. Sendo assim, a estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, especialmente em longos períodos de armazenamento, em decorrência da presença de ar, calor, traços de metais e peróxidos, bem como a composição do tanque de armazenamento. Além disso, esses

fatores podem acelerar os processos oxidativos e, conseqüentemente, a degradação do biocombustível.

Ressalta ainda, que a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais podem formar gomas insolúveis por meio de polimerização. Entretanto, alguns aditivos antioxidantes podem aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel frente a estes fatores.

Candeia (2008), afirma que as primeiras experiências de produção de biodiesel processaram-se ao final do século XIX, pela companhia Otto, que apresentou um protótipo de motor na exposição Universal de Paris, em 1900, acionado com óleo de amendoim (cultura que naquela época era muito difundida nas colônias francesas da África).

O Brasil é pioneiro na América Latina no que diz respeito ao uso de biocombustíveis. A Lei n. 737 de 1938 e, posteriormente, a Lei n. 723 de 1993, versam sobre a obrigatoriedade do uso de etanol misturado à gasolina. As tentativas de utilização de biodiesel no Brasil iniciaram na década de 1970 e não foram motivadas por questões ambientais, pois estiveram muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômicas. (RABELO, 2001 *apud* RAMOS et al., 2011).

No Brasil, existe uma grande oportunidade de diversificação de matéria-prima para a produção de biodiesel, principalmente devido ao clima favorável, a disponibilidade de terras agricultáveis para a expansão agrícola e a disponibilidade de mão de obra. Entretanto, a produção agrícola envolve não somente a disponibilidade de terras e mão de obra, mas também insumos, assistência técnica, instalações de beneficiamento, além de infraestrutura de transporte e logística. A dimensão territorial do País, a diversidade de situações agroecológicas existentes, a complexidade dos sistemas socioeconômicos e a dinâmica de uso e ocupação do solo impedem qualquer generalização simplista a esse respeito.

Nas palavras de SACHS (2007), a substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis é apenas uma parte do desafio, a outra consiste em transformar a revolução energética em curso numa alavanca do desenvolvimento rural. (MONTEIRO, 2007).

Miragaya, (2005) ressalta que o Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas. Parte dessa área não é favorável ao plantio de gêneros alimentícios.

A República Federativa do Brasil detém a maior diversidade biológica do mundo, presentes na Floresta Amazônica, Mata Atlântica, Caatinga e Cerrado, com uma flora estimada de 50.000 a 60.000 espécies. O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de Biodiesel têm grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. No Semi-Árido Brasileiro e na região Norte, a inclusão social é ainda mais premente. Também possui exuberante biodiversidade, o que permite várias opções associadas à agricultura para geração de energia, selecionando-se as espécies mais convenientes. Essa possibilidade é bastante restrita na Europa, que está na dependência de poucas espécies, como a canola e a beterraba, e nos Estados Unidos, com a soja, por exemplo. (TRZECIAK et al., 2008).

Para a produção de Biodiesel é imprescindível a consideração de alguns fatores, tais como: teor e qualidade de óleo, produção por unidade de área, adaptação a diferentes sistemas produtivos, ciclo da cultura e adaptação regional. A lista de espécies potenciais é superior a cem, das quais pelo menos dez apresentam boa potencialidade para domesticação e futura exploração comercial. Sendo a variedade muito grande, o maior desafio é escolher a oleaginosa mais adequada para explorar ao máximo as potencialidades regionais. Existem algumas espécies que ainda requerem maior estudo e desenvolvimento de melhores tecnologias de produção e de industrialização. Porém, outras estão aptas, apenas à espera de projetos que invistam na sua expansão. (TRZECIAK et al., 2008). O quadro 1 apresenta as espécies oleaginosas distribuídas por região no Brasil.

Região	óleos Vegetais disponíveis
Norte	dendê, babaçu e soja
Nordeste	babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-Oeste	soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal
Sudeste	soja, mamona, algodão, girassol
Sul	soja, milho, canola, girassol e algodão

Quadro 1. Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel.
Fonte: PARENTE, 2003 apud DELATORRE et al., 2011.

A investigação de matérias-primas mais baratas representa uma estratégia associada à produção que tem sido utilizada para melhorar a viabilidade econômica do biodiesel (DELATORRE et al., 2011).

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB)

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel possui objetivos sociais e ambientais, associado à fixação do homem nas áreas rurais, geração de emprego, renda e minimização da emissão de gases que contribuem para as mudanças climáticas globais. Estrategicamente, a produção de biodiesel visa também à diversificação da matriz energética, principalmente dos países importadores de diesel mineral (NOSCHANG NETO, 2005 apud TRZECIAK et al., 2008).

Combustíveis a diesel são de vital importância no setor econômico de um país em desenvolvimento. A alta demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados devido ao vasto uso desses combustíveis, têm resultado em uma crescente necessidade de desenvolver fontes de energias renováveis sem limites de duração e de menor impacto ambiental que os meios tradicionais existentes, estimulando assim, a busca de fontes alternativas a combustíveis à base de petróleo. (MEHER et al., 2004 apud GERIS et al., 2007).

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei n. 11.097, de 13 de janeiro

de 2005. Esta lei prevê o uso opcional de B2 (blenda com 2% de biodiesel) até o início de 2008, quando passará a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas blendas com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório (BRASIL, 2005).

Sendo o consumo de diesel no Brasil, no ano de 2006, de 40 bilhões de L., o mercado potencial para biodiesel é neste ano de 800 milhões de L., podendo chegar a 2 bilhões até 2013. No artigo 4º, a Lei n. 11.097/05 define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), na Resolução ANP n. 42 de 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam esses obtidos por transesterificação ou esterificação. A Resolução ANP n. 41/04 regulamentou ainda, que para funcionar em nível comercial, as indústrias de biodiesel devem receber autorização dessa agência (SUAREZ et al, 2007).

De acordo com Suarez et al (2007), em termos de desenvolvimento científico e tecnológico, deve-se destacar a ação que organizou e gerencia a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), criada e implementada em março de 2004 pelo Ministério da Ciência e Tecnologia com o intuito de articular os diversos agentes envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel de forma a identificar e eliminar os gargalos tecnológicos da área. Esta rede, que está dividida em grupos temáticos (agricultura, produção, armazenamento, co-produtos e controle de qualidade), congrega cerca de 250 pesquisadores da área.

Segundo Albuquerque (2006), a especificação destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para de se ter um produto adequado ao uso. O biodiesel terá qualidade quando for adequado ao uso que se propõe.

O biodiesel de óleos vegetais deverá ser avaliado para cada oleaginosa e cada uso, porque características físico-químicas podem ser diversas de um óleo para outro. A especificação é similar à europeia e à americana, com alguma flexibilização para atender as características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa. (CERBIO, 2004 apud MARZULLO, 2007).

A especificação europeia determina expressamente o uso do metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso do álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. Os valores adotados pela ANP resultaram de um amplo processo de consulta com os fabricantes de motores e sistemas de injeção, produtores de biodiesel e diesel, universidades e centros de pesquisas. Embora os limites propostos possam ser reavaliados, é importante que determinadas características sejam efetivamente medidas, como é o caso da estabilidade à oxidação. 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. (CERBIO, 2004 apud MARZULLO, 2007).

Essas especificações devem ser seguidas obrigatoriamente para que o biodiesel possa ser comercializado. As especificações são analisadas no laboratório do próprio produtor cadastrado pela ANP, devendo ser comprovadas pelo certificado de qualidade por um prazo mínimo de dois meses, com uma amostra-testemunha de 1 litro, sendo o produto liberado para a comercialização após a sua certificação de qualidade. Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de um mês após a data de análise de controle de qualidade, a amostra deverá ser novamente analisada (ANP, 2008 apud BENEVIDES, 2011).

A determinação das características do biodiesel no Brasil, apresentada na tabela 2, foi realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). (ANP, 2008 apud BENEVIDES, 2011).

TABELA 2. Especificações do Biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) - -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: BRASIL, 2005.

Segundo Trzeclak et al., (2008) para estimular ainda mais o processo de produção de biodiesel, o Governo Federal lançou o Selo Combustível Social, um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social da agricultura.

O enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de Biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) e outras instituições financeiras, além dar direito de concorrência em leilões de compra de biodiesel. As indústrias produtoras também terão direito a desoneração de alguns tributos, mas deverão garantir a compra da matéria-prima, preços pré-estabelecidos, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Há, ainda, possibilidade dos agricultores familiares participarem como sócios ou quotistas das indústrias extratoras de óleo ou de produção de Biodiesel, seja de forma direta, seja por meio de associações ou cooperativas de produtores. (TRZECLAK et al., 2008).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biodiesel possui potencial energético promissor. O biodiesel possui propriedades similares ao diesel comum e pode ser utilizado em substituição deste e de outros derivados do petróleo. Além disso, sua utilização como fonte de energia renovável promove redução qualitativa e quantitativa nos níveis de poluição ambiental em relação à liberação dos gases de efeito estufa.

Contudo, o uso diversificado de espécies oleaginosas como fonte de produção de biodiesel requer maiores estudos quanto à definição da espécie que será destinada para tal fim. O óleo extraído de cada oleaginosa possui características físico-químicas diferenciadas, fazendo com que o processo de produção do biodiesel seja apenas similar, além de haver diferenças no rendimento entre as espécies.

Portanto, é possível afirmar a possibilidade da utilização do biodiesel a partir de óleos vegetais, contudo para que esse cenário se torne realidade, as pesquisas quanto à otimização nos processos de produção dessa fonte de energia renovável devem ser intensificadas.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Regulamento Técnico ANP n. 3/2014**. Brasil, 2014a.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n. 45/2014**. Brasil, 2014b.
- ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 123 p. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, UFPB, João Pessoa, 2006.
- ALVES, T. C. **Transesterificação de óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação, UFBA.
- BENEVIDES, M. DE S. L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir das oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea**. 2011. Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia), Curso de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal Rural do SemiÁrido.
- BRASIL. **Lei n. 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Estabelece a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8-9.
- CANDEIA, R.A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias** 2008. 3131f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- CAVALCANTE, A. K.; SOUSA, L.B.; HAMAWAKI, O.T. **Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética Nuclear e soxhlet**. Bioscience Journal. Uberlândia, v. 27, n. 1, p. 8-15, 2011.
- DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. de J.; ANDRADE, V. V. V.; ARÊDES, A.; PEREZ, V. H. **Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes Matérias-primas e rotas tecnológicas de processos**. Revista Perspectiva on line Ciências Biológicas e da Saúde. v. 1, n. 1, 2011.

FOGAÇA, J. R. V. **Isomeria de Posição**. Mundo Educação. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com.br/isomeria/isomeria-posicao.htm>>. Acesso em: 17 de jul. 2013.

GERIS, R.; ANTOS, N. A. C. dos; AMARAL, B. A.; MAIA, I. de S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de soja** – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GONÇAVES, J.A.; PEIXOTO, C.P.; LEDO, C.A.S. **Componentes de produção de amendoim em diferentes arranjos espaciais no Recôncavo Baiano**. Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibras, v.8, p.801-812, 2004.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. **Biocombustível renovável**: uso de óleo vegetal em motores. Revista Acadêmica Ciência Agrária e Ambiental. Curitiba, v. 8, n. 1, p. 103-112, jan./mar. 2010

GAMBARRA NETO, F. F. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba.

KRAUSE, M. V.; MAHAN, L. K. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**: um livro-texto do cuidado nutricional. 7 ed. São Paulo: Roca, 1991.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 2.ed. São Paulo: Sarvier, 1995.

LODISH, H. et. al. **Biologia celular e molecular**. 7 ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2014. 1241 p.

MARZULLO, R. de C. M. **Análise de ecoeficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MERÇON, F. **O que é uma gordura trans?** Revista Química Nova Escola. Brasil, v. 32, n. 2, p. 78-83, maio 2010.

MIRAGAYA, J. C. G. **Biodiesel**: tendências no mundo e no Brasil. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 7 - 13. 2005.

MONTEIRO, J. M. G. **Plantio de oleaginosas por agricultores familiares do semiárido nordestino para produção de biodiesel como uma estratégia de mitigação e adaptação às mudanças climáticas**. 2007. Tese (Doutorado), COPPE, UFRJ. 2007.

MORETTO, E.; FEET, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.

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

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

QUADROS, D. P. C. de; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. **Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade**. Rev. Virtual Quim. v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de produção de biodiesel**. Revista Virtual de Química, 2011, 3 (5), p. 385-405. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/190>>. Acesso em: 16 de jul. 2013.

SACHS, I. **Integração dos agricultores familiares e dos empreendedores de pequeno porte na produção dos biocombustíveis**. In: Workshop da Fundação Brasileira do Desenvolvimento Sustentável, 26 e 27 março, Rio de Janeiro. 2007. Disponível

em: <http://www.conservation.org.br/publicacoes/files/4_Integracao_Agric_Fam_I_Sachs.pdf>. Acesso em: 13 de jul. 2014.

SANTOS, C. D.; ABREU, C. M. P. de; PAIVA, L. V. **Bioquímica**. Lavras: UFLA / FAEPE, 1999, p. 27-28.

SCHRIMPF, E. **O óleo vegetal comparado com outros combustíveis**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/oleo-vegetal-combustiveis-biologico.htm>>. Acesso em: 3 de jul. 2014.

SILVA, P. R. F. da; FREITAS, T. F. S. de. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. Revista Ciências Rurais, v. 38, n. 3, mai-jun, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova. v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B. das; VINHOLES, P. da S.; VILLELA, F. A. **Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel**. Informativo ABRATES. v.18, n. 1, p. 030-038, 2008.

ZAGONEL, G.F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química - Área Orgânica), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.