

O BIODIESEL E AS FONTES DE ENERGIA

contexto, química e tecnologia



Luiz Antonio Mazzini Fontoura
Samuel José Santos
Marcelo Volpato Marques



editora IFC

O BIODIESEL E AS FONTES DE ENERGIA:

contexto, química e tecnologia

Luiz Antonio Mazzini Fontoura
Samuel José Santos
Marcelo Volpato Marques

Blumenau
2023

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA CATARINENSE

REITORA

Sônia Regina de Souza Fernandes

PRÓ-REITORA DE ENSINO

Josefa Surek de Souza

PRÓ-REITORA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO

Fátima Peres Zago de Oliveira

PRÓ-REITOR DE EXTENSÃO

Fernando José Taques

PRÓ-REITORA DE DESENVOLVIMENTO INSTITUCIONAL

Jamile Delagnelo Fagundes da Silva

PRÓ-REITOR DE ADMINISTRAÇÃO

Stefano Moraes Demarco

EDITORA IFC

Coordenadora

Leila de Sena Cavalcante

Conselho Editorial

Fátima Peres Zago de Oliveira

Leila de Sena Cavalcante

Gicele Vergine Vieira

Reginaldo Leandro Plácido

Suely Aparecida de Jesus Montibeller

Natacha Nancy Martellet Coura Fernandes

Hylson Vescovi Netto

Hélio Maciel Gomes

Sandro Augusto Rhoden

Izaclaudia Santana das Neves

Mario Wolfart Júnior

Bruno Pansera Espindola

Jonathan Ache Dias

Eliana Teresinha Quartiero

Liliane Cerdótes

Illyushin Zaak Saraiva

Alcione Talaska

Débora de Lima Velho Junges

Emanuele Cristina Siebert

Ana Nelcinda Garcia Vieira

Anderson Sartori

Capa e Projeto Gráfico

Paolo Malorgio Studio Ltda

Imagem da Capa

Luiz Antonio Mazzini Fontoura

Diagramação

Paolo Malorgio Studio Ltda

Revisão textual

Paula Batista

Todos os direitos de publicação reservados. Proibida a venda.

Os textos assinados, tanto no que diz respeito à linguagem como ao conteúdo, são de inteira responsabilidade dos autores e não expressam, necessariamente, a opinião do Instituto Federal Catarinense. É permitido citar parte dos textos sem autorização prévia, desde que seja identificada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/1998) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

Fontoura, Luiz Antonio Mazzini
O biodiesel e as fontes de energia [livro eletrônico] : contexto, química e tecnologia / Luiz Antonio Mazzini Fontoura, Samuel José Santos, Marcelo Volpatto Marques . -- Blumenau, SC : Editora do Instituto Federal Catarinense, 2023.

PDF

Bibliografia.

ISBN 978-65-88089-32-3

1. Biocombustíveis 2. Biodiesel 3. Fontes energéticas renováveis 4. Fontes energéticas renováveis - Brasil I. Santos, Samuel José. II. Marques, Marcelo Volpatto. III. Título.

23-169086

CDD-621.042

Índices para catálogo sistemático:

1. Fontes energéticas renováveis : Engenharia
621.042

Eliane de Freitas Leite - Bibliotecária - CRB 8/8415



CONTATO

Rua das Missões, nº 100 -
Ponta Aguda - Blumenau/SC - CEP: 89.051-000

Fone: (47) 3331-7850
E-mail: editora@ifc.edu.br

*Dedicado à história, ao legado e à memória da
Fundação de Ciência e Tecnologia (Cientec)*

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** Participação das fontes renováveis na matriz energética do Brasil (2021 e 2020) na OCDE (2019) e no mundo (2019).
- Figura 2** Participação das fontes renováveis e não renováveis na matriz energética brasileira em 2021 por categoria.
- Figura 3** Consumo de energia no Brasil em 2021 por setor.
- Figura 4** Consumo de combustíveis no setor de transportes por categoria.
- Figura 5** Distribuição das reservas de gás natural no planeta.
- Figura 6** Consumo de gás natural no Brasil por categoria.
- Figura 7** Reservas provadas de petróleo por regiões do mundo.
- Figura 8** Variação dos preços médios anuais do barril de petróleo tipo Brent.
- Figura 9** Uso energético dos derivados do Petróleo.
- Figura 10** Distribuição mundial do carvão por bloco de países.
- Figura 11** Distribuição do consumo mundial do carvão por bloco de países.
- Figura 12** Aproveitamento da madeira para a produção de biocombustíveis.
- Figura 13** Aproveitamento de vegetais não lenhosos para a produção de biocombustíveis.
- Figura 14** Aproveitamento energético de resíduos agrícolas, urbanos e industriais.
- Figura 15** Aproveitamento de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis.
- Figura 16** Obtenção do etanol por fermentação da glicose.
- Figura 17** Estruturas da celulose, da hemicelulose e da lignina.
- Figura 18** Etapas da produção do bioetanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar e do milho e de segunda geração a partir da celulose.
- Figura 19** Produção mundial de bioetanol em 2021.
- Figura 20** Obtenção de biocombustíveis a partir de triglicerídeos.

- Figura 21** Obtenção de bioquerosene por descarboxilação / craqueamento de triglicerídeos.
- Figura 22** Produção mundial de biodiesel em 2021 por país.
- Figura 23** Obtenção do syngas por gaseificação de combustíveis sólidos.
- Figura 24** Obtenção de biocombustíveis e insumos pelo processo Fischer-Tropisch.
- Figura 25** Exemplos de lipídeos: triglicerídeos, fosfolipídeos, esterídeos e terpenos.
- Figura 26** Ácidos graxos mais comuns.
- Figura 27** Efeito do tamanho da cadeia no ponto de fusão (PF) de ácidos graxos saturados e monoinsaturados.
- Figura 28** Reações envolvidas na determinação de Índice de Iodo.
- Figura 29** Reação de saponificação de triglicerídeos.
- Figura 30** Obtenção de ésteres graxos por transesterificação de triglicerídeos (superior) e por esterificação de ácidos graxos (inferior).
- Figura 31** Classes de catalisadores empregados na obtenção do biodiesel.
- Figura 32** Mecanismo da alcoólise de um triglicerídeo: catálise alcalina (superior) e ácida (inferior).
- Figura 33** Os três ciclos da transesterificação de um triglicerídeo.
- Figura 34** Mecanismo da oxidação de um metileno *bis*-alílico por ação do O₂.
- Figura 35** Antioxidantes utilizados na preservação de óleos comestíveis e do biodiesel.
- Figura 36** Etapas da cristalização: nucleação e crescimento do cristal.
- Figura 37** Efeito do teor de ésteres graxos saturados (CX:0) do biodiesel no seu ponto de fluidez (PP).

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1** Composições típicas do gás natural associado e não associado.
- Tabela 2** Composição típica das frações destiladas do petróleo por faixa de carbonos.
- Tabela 3** Massas molares médias (M_M) e composições de biodieseis derivados de óleos: AGS – ácidos graxos saturados, AGMI – ácidos graxos monoinsaturados, AGPI – ácidos graxos poli-insaturados.
- Tabela 4** Massas molares médias (M_M) e composições de biodieseis derivados de gorduras: AGCC – ácidos graxos de cadeia curta, AGS – ácidos graxos saturados, AGMI – ácidos graxos monoinsaturados, AGPI – ácidos graxos poli-insaturados.
- Tabela 5** Índices de iodo (I_I) e de saponificação (I_S) de alguns óleos e gorduras.
- Tabela 6** Períodos de indução (P_I) de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras e seus teores de ésteres graxos poli-insaturados (Σ AGPI).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGCC	ácido graxo cujo grupo acila apresenta catorze carbonos ou menos
AGDI	ácido graxo di-insaturado
AGL	ácido graxo livre
AGMI	ácido graxo monoinsaturado
AGPI	ácido graxo poli-insaturado (três ou mais ligações duplas)
AGS	ácido graxo saturado
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
bioQAv	bioquerosene de aviação
CFPP	ponto de entupimento de filtro a frio (<i>cold filter plugging point</i>)
CP	ponto de névoa (<i>cloud point</i>)
CX:Y	ácido graxo ou éster graxo cujo grupo acila apresenta X carbonos e Y ligações duplas
GLP	gás liquefeito de petróleo
HEFA	hidroprocessamento de triglicerídeos (<i>hydroprocessed esters and fatty acids</i>)
M_m	massa molar média
MTBE	éter metil- <i>t</i> -butílico
PI	período de indução
PP	ponto de fluidez (<i>pour point</i>)
<i>p</i>-TSA	ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
QAv	querosene de aviação
<i>syngas</i>	gás de síntese
TDSP	processo de transesterificação em duas etapas (<i>transesterification double steps process</i>)

TG triglicerídeo

ω -Z ácido graxo ou éster graxo com cujo grupo acila apresenta a primeira ligação dupla no carbono ω contando da metila na direção da carbonila

Apresentação

Em 13 de janeiro de 2005, a lei 11.097 aprovada pelo Congresso Nacional no ano anterior foi promulgada e introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira como substituto parcial ao diesel, combustível fóssil empregado em motores de combustão interna de ignição por compressão. Naquele momento, políticas públicas já vinham sendo criadas envolvendo agentes políticos, universidades e centros de pesquisa, e o setor industrial, em particular produtores de óleos vegetais e fabricantes de veículos e motores.

Naquela época, a Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), órgão vinculado à Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, foi chamada para coordenar ações junto a Universidades e indústrias parceiras visando desenvolver recursos humanos e infraestrutura que apoiassem o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNBP). É nesse ambiente que os autores deste livro se encontraram. São três diferentes gerações de Químicos Orgânicos que, ao longo de anos, vêm estudando e trabalhando no tema. O conhecimento e a experiência acumulados pelos autores na CIENTEC, hoje, multiplicam-se em novos projetos e instituições, fazendo parceiros o Instituto Federal Catarinense e a Universidade Luterana do Brasil.

Embora os autores sejam químicos, o texto foi escrito de uma forma abrangente pretendendo alcançar leitores não apenas que estudem ou atuem nesta ciência, mas a todos que se interessem pelo tema. Ao longo do livro, o caráter técnico de como o tema é abordado aumenta gradualmente, pretendendo contemplar também as expectativas de quem tem conhecimento de química e pretende se aprofundar no assunto.

Sumário

Introdução	14
1. As fontes de energia	17
2. As fontes fósseis de energia, o gás natural, o petróleo e o carvão	26
2.1 Gás Natural	27
2.2 O Petróleo	30
2.3 O carvão	35
3. Os biocombustíveis	39
3.1 A biomassa e a produção de combustíveis	40
3.2 Os biocombustíveis	44
3.2.1 Etanol	45
3.2.2 Os combustíveis derivados de triglicerídeos	49
3.2.3 Os biocombustíveis derivados do gás de síntese	52
4. Os óleos e as gorduras	56
5. O biodiesel e a reação de transesterificação	66
5.1 O biodiesel: origem, vantagens e usos	67
5.2 A reação de transesterificação, suas variáveis e mecanismo	68
5.3 O isolamento e a purificação do biodiesel	73
6. As propriedades e as especificações do biodiesel	77
6.1 A estabilidade oxidativa do biodiesel	78
6.2 As propriedades a frio do biodiesel	81
Os autores	86

Introdução

O uso de combustíveis como fonte de energia existe desde que o homem, na pré-história, aprendeu a produzir e a manter o fogo aceso. Daquele momento até o século XIX, a lenha foi o principal combustível utilizado pelo homem, seja para produzir calor, para gerar luz, ou mesmo para sua própria proteção. A partir da Revolução Industrial, com a necessidade de uma maior abundância de combustíveis aliada ao desenvolvimento de tecnologias de extrativismo, o carvão mineral passa a ser intensamente empregado. Paralelamente, o petróleo, então produzido em pequena escala, começa a ser usado na iluminação pública. Impulsionado pelo setor de transportes, a exploração, o refino e a utilização do petróleo crescem, até que, na metade do século XX, torna-se a fonte energética mais consumida no mundo. O uso moderno da biomassa como fonte de combustível, por outro lado, inicia no período das Grandes Guerras Mundiais, quando as dificuldades no comércio exterior provocam o desabastecimento de combustíveis em muitos países. Após este período, o menor preço dos combustíveis fósseis faz com que o estudo, a produção e o uso dos chamados biocombustíveis sejam esquecidos. Com o tempo, ganha força a noção de que o petróleo, sendo fóssil, é finito. Na década de 1970, o receio da possibilidade da escassez somado a questões políticas e econômicas, faz com que os países exportadores do petróleo se associem e o preço do barril comercializado dispare.

É neste momento que o interesse pela biomassa e por outras fontes renováveis de energia voltam à pauta. O Brasil assume uma posição de protagonista e introduz o etanol como substituto da gasolina. À época, motores do ciclo Otto, isto é, de veículos leves como os automóveis de passeio, tiveram que ser adaptados para receber o novo combustível. Ou rodavam com um, ou rodavam com outro, diferente do que ocorre hoje com os chamados motores *flex*. Não apenas o motor, também a logística envolvida na distribuição e na comercialização tiveram que passar por adaptações. Foram décadas de aprendizado e de imenso desenvolvimento tecnológico em toda a cadeia de produção e uso do etanol, desde a cultura da cana, passando pela fermentação do açúcar, até o funcionamento do motor.

A opção do Brasil pela introdução do etanol combustível no mercado foi principalmente econômica e política. Cerca de trinta anos depois, o país introduz o biodiesel em sua matriz energética, como alternativa ao diesel em motores de combustão à compressão. Dessa vez, a motivação foi muito mais ambiental, embora, em alguns aspectos, haja, também, expectativas de avanços na economia. Nessa ocasião, comparado à história do primeiro, as dificuldades foram muito menores, até porque todo o aprendizado e a experiência acumulados naquele caso orientaram as políticas de introdução do último. Há outras facilidades, é verdade. O biodiesel é um combustível *drop in*, isto é, pode ser usado

em misturas com o diesel sem a necessidade de adaptações no motor ou na logística. Soma-se a isso o fato de que a tecnologia de produção não é nova e que alguns países, em especial da Comunidade Europeia, já estavam produzindo e empregando o biodiesel, e muito do avanço tecnológico foi compartilhado.

A queima de combustíveis fósseis é associada a problemas ambientais como o efeito estufa, o aquecimento global e a chuva ácida. Quais são os principais combustíveis fósseis? De que forma os biocombustíveis podem minimizar os problemas ambientais? Quais são as fontes e como são produzidos? Quem produz e quem consome combustíveis? O biodiesel, em particular, pode ser obtido de uma ampla variedade de matérias primas. Quais são as mais vantajosas? A escolha da matéria prima interfere no processo de obtenção do biodiesel ou nas suas propriedades?

Este livro tem por objeto principal de discussão o biodiesel, mas foi estruturado de forma a abordar do amplo e geral para o particular, apresentando as fontes de energia, os combustíveis fósseis, as alternativas renováveis derivadas de biomassa, o biodiesel, suas matérias primas, os processos de obtenção e suas propriedades.

1. As fontes de energia

As políticas e práticas de produção industrial, de exploração e uso de recursos naturais e a preservação do meio ambiente, há muito deixaram de ser discussões locais ou regionalizadas. O combustível que é queimado ou o recurso natural que é consumido em um lado do mundo se faz sentir no outro (ABRUÑA, 2013). Mais ainda, as atitudes da sociedade atual não atingem somente a ela própria, mas deixarão consequências na vida das próximas gerações. A partir destas constatações surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável. A sociedade, no presente, deve buscar garantir a satisfação das suas necessidades sem, entretanto, comprometer a capacidade das gerações futuras de garantirem as suas (KIRCHHOFF, 2005).

O meio ambiente, a geração e a distribuição de energia, e a economia são três tópicos altamente interrelacionados e constituem preocupações globais (VICHI; MANSOR, 2009). Embora a energia seja um fator de sobrevivência, é fato, também, que parte da sociedade a consome de forma demasiada na busca de seu conforto, ultrapassando a linha do desperdício. A energia é consumida nos transportes, na indústria, no comércio, na agropecuária, na saúde, na segurança, nas comunicações e na vida doméstica ou em comunidade.

O uso da combustão como fonte de energia existe desde a pré-história, quando o homem primitivo descobriu como produzir e manter o fogo. Desde lá até o século XIX, a lenha foi o principal combustível empregado. A partir da Revolução Industrial, o carvão mineral passou a ser explorado e utilizado e, somente na metade do século XX cedeu seu protagonismo ao petróleo (GOLDEMBERG, 2009).

O uso moderno da biomassa como combustível, entretanto, iniciou no período das Grandes Guerras Mundiais, quando as dificuldades comerciais e de transporte provocaram o desabastecimento de combustíveis em muitos países. Após este período, o menor preço dos combustíveis fósseis fez com que o estudo, a produção e o uso dos chamados biocombustíveis fossem esquecidos. Em 1973, o receio da possibilidade da escassez do petróleo, somado a questões políticas e econômicas, provocou o retorno das alternativas derivadas de fontes renováveis à pauta. Naquele momento, o Brasil foi pioneiro na consolidação do etanol combustível. Já no início deste século, por preocupações ambientais, outras possibilidades como o biodiesel surgiram. O uso de combustíveis fósseis é associado a problemas ambientais como o efeito estufa, o aquecimento global e a chuva ácida e soluções energéticas que reduzam o impacto sobre meio ambiente têm sido tema de debate e de acordos internacionais (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

As fontes de energia podem ser divididas em três grupos: as fósseis, as renováveis e a nuclear (HUSSAIN; ARIF; ASLAM, 2017).

Plantas nucleares de geração de energia são altamente tecnológicas, e, aliado ao potencial de produção, ao contrário das termoelétricas, não emitem CO₂. Por outro lado, ainda que sejam consideradas seguras, os acidentes, quando ocorrem, têm duras consequências. Basta lembrar o que ocorreu em Chernobyl em 1986 e em Fukushima em 2011 (PARK et al., 2022).

As fontes fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural resultaram da ação da temperatura e da pressão sobre a biomassa ao longo de milhões de anos. Biomassa derivada especialmente de plantas, cuja energia foi acumulada por meio da fotossíntese, foram transformadas em combustíveis ricos em carbono amorfo como o carvão, ou em hidrocarbonetos como o petróleo e o gás natural. O processo de transformação da biomassa nesses combustíveis envolveu um período extraordinário na linha do tempo. O aproveitamento acelerado desses recursos fósseis pelo homem, entretanto, supera a capacidade de reposição em uma proporção absurda, o que indica a tendência ao esgotamento (DEMIRBAS, 2007).

A respeito do petróleo, em particular, ainda na metade do século XX, o geólogo americano M. K. Hubert fez projeções baseadas nas taxas de descobertas de reservas e de extração e consumo, prevendo um pico de produção na década de 1970, seguido de um declínio causado pela escassez (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017). Projeções mais recentes apostam em reservas de petróleo capazes de suprir a demanda por mais um século, de gás natural por até cinco séculos, e de carvão mineral por dez ou mais (ABRUÑA, 2013).

A variável hoje é outra: quanto tempo a civilização suporta as mudanças climáticas causadas pelo acúmulo de CO₂ introduzido na atmosfera, como resultado da queima de combustíveis fósseis (MORIARTY; HONNERY, 2019).

Alternativamente, existem as fontes renováveis, aquelas que podem ser repostas, mesmo que, em alguns casos, parcialmente, ao mesmo tempo em que são consumidas. Ao contrário das fontes fósseis, cuja ocorrência se restringe a algumas regiões, as renováveis são variadas e, em alguma de suas modalidades, certamente podem ser encontradas em qualquer lugar da superfície do planeta. As formas clássicas de fonte renovável de energia são o sol, o vento, o calor do subsolo e os recursos hídricos (HUSSAIN; ARIF; ASLAM, 2017). Algumas características de cada uma serão apresentadas a seguir. Além delas, há a biomassa que será abordada em capítulo separado.

A radiação do sol recebida pelo planeta constitui-se na maior e mais abundante fonte primária de energia. Na sua forma mais primitiva, o aproveitamento da radiação solar ocorre através da fotossíntese com o acúmulo de energia química na biomassa,

cuja exploração a posteriori é impressionantemente diversificada. Do ponto de vista tecnológico, a radiação do sol é aproveitada de três formas. A mais simples constitui-se no aquecimento de água para uso doméstico ou industrial por coletores solares. As formas mais sofisticadas incluem a geração de energia elétrica por células fotovoltaicas ou nos sistemas de concentração de energia chamados de CSP (*concentrated solar power*). As células fotovoltaicas são dispositivos normalmente feitos de material semicondutor, capazes de absorver fótons cuja energia é utilizada para gerar eletricidade. No segundo caso, conjuntos de espelhos direcionam os raios de sol de forma convergente para um helióstato, equipamento no qual um fluido é aquecido até a sua fase de vapor e então, usado para fazer uma turbina girar e produzir eletricidade. O impacto ambiental, em muitos casos, é negligenciável. (GASPARATOS et al., 2017; RAMACHANDRA; SHRUTHI, 2007; VICHI; MANSOR, 2009).

Os geradores eólicos são constituídos por torres nas quais um conjunto de lâminas rotatórias submetidas às correntes do vento são movidas, fazendo girar uma turbina que produz eletricidade. O potencial de geração de um parque eólico depende da localização, da topografia de onde é instalado e, também, das condições do clima, da época do ano e do horário do dia. Regiões costeiras e topos de montanhas são os lugares ideais para a instalação de um gerador eólico. Embora, muitas vezes, a geração eólica seja considerada relativamente limpa, há impactos locais nas áreas de instalação afetando principalmente pássaros e outras espécies que voam (GASPARATOS et al., 2017; RAMACHANDRA; SHRUTHI, 2007).

Há um gradiente térmico entre o núcleo e a superfície do planeta, cujo potencial energético pode ser aproveitado inclusive para a geração de energia elétrica (GASPARATOS et al., 2017). As formas mais simples de aproveitamento da energia geotérmica incluem o uso de fontes de vapor ou de água aquecida. A exploração, entretanto, limita-se às regiões em que estas fontes são encontradas. Eventualmente, o uso desses recursos do subsolo pode trazer à superfície substâncias poluentes como o H_2S , por exemplo. O uso para fim recreacional é bastante conhecido com o aproveitamento da água quente do subsolo em estações termais (HUSSAIN; ARIF; ASLAM, 2017; VICHI; MANSOR, 2009).

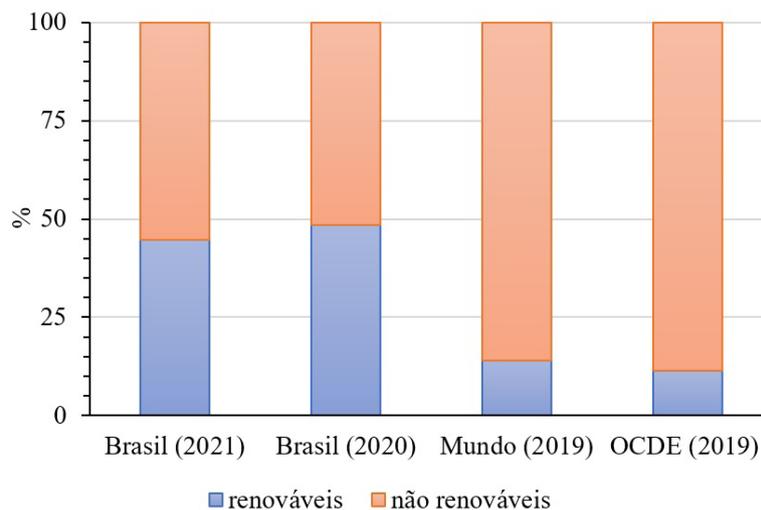
Uma das maiores fontes perpétuas de geração de energia, provavelmente a mais importante entre as renováveis na produção de eletricidade, são os recursos hídricos. O investimento necessário na construção de uma usina hidrelétrica é elevado, mas, em contrapartida, os custos operacionais são baixos. Nas usinas, a vazão de recursos hídricos como rios é empregada para promover o giro de turbinas e, com isso, gerar energia elétrica. Embora amplamente empregada em alguns países, limita-se a regiões que disponham

do recurso hídrico com volume e vazão de água adequados. Além disso, os níveis dos rios são dependentes da frequência das chuvas e a produção é afetada em períodos de estiagem. Outra desvantagem é a interferência nos ecossistemas aquáticos (GASPARATOS et al., 2017; RAMACHANDRA; SHRUTHI, 2007; VICHI; MANSOR, 2009).

Além das formas clássicas, há, ainda, as fontes renováveis emergentes como o aproveitamento das ondas do mar, a geração de hidrogênio combustível e a fotossíntese artificial, mas que ficarão fora do escopo desta obra (HUSSAIN; ARIF; ASLAM, 2017).

Uma matriz energética de um país ou região constitui-se da oferta de energia discriminada em função de suas fontes e, também, dos setores de consumo (VICHI; MANSOR, 2009). A Figura 1 apresenta a contribuição das fontes renováveis na matriz energética brasileira em 2020 e 2021, nos países membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico em 2019 (OCDE), e no mundo, em valores também de 2019 (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

Figura 1 – Participação das fontes renováveis na matriz energética do Brasil (2021 e 2020) na OCDE (2019) e no mundo (2019).

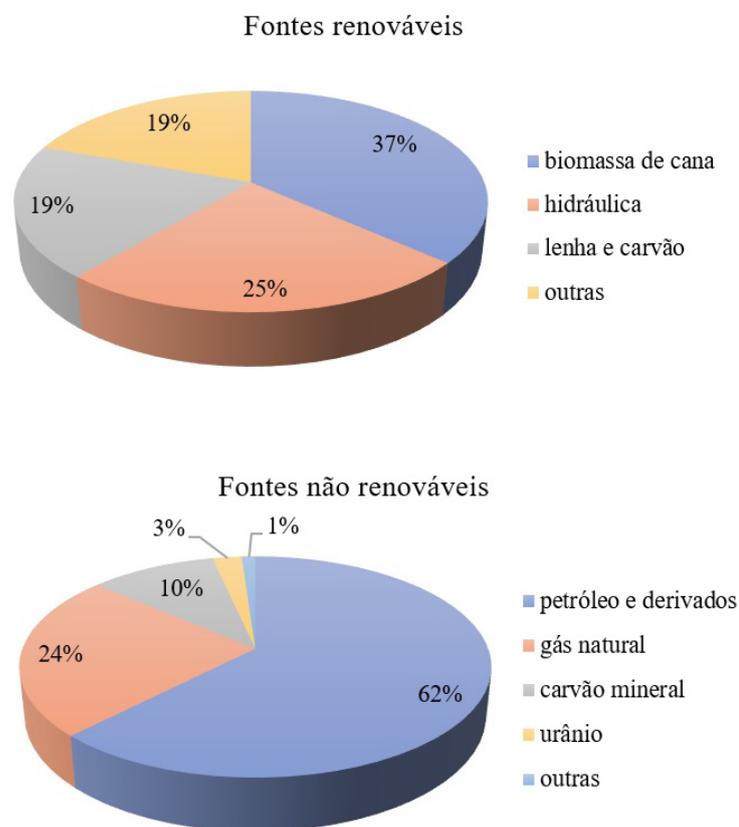


Fonte: elaborada pelos autores com dados de EPE (2022)

O Brasil é reconhecido mundialmente por sua matriz energética considerada mais limpa. Em 2021, 45 % da energia consumida no país foi de origem renovável, com pequeno decréscimo com relação ao ano anterior. A média dos países da OCDE em 2019, por sua vez, não alcançou 15 %, enquanto a matriz mundial, naquele mesmo ano, foi de apenas 10 % (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

O consumo brasileiro, em 2021, por tipo de fonte é apresentado na Figura 2. Ainda que a fatia de renováveis tenha sido expressiva, as parcelas mais importantes foram ocupadas por duas fontes fósseis, o petróleo e seus derivados e, ainda, o gás natural, com contribuições de 34 e 13 % respectivamente. A biomassa de cana, utilizada principalmente nas indústrias na geração de calor, representou 16 %, enquanto a energia hidráulica, principal forma de geração de eletricidade no país, 11 % (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

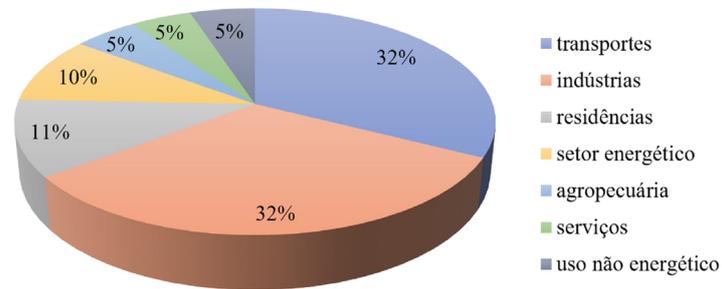
Figura 2 – Participação das fontes renováveis e não renováveis na matriz energética brasileira em 2021 por categoria.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de EPE (2022)

No planejamento energético, além das fontes disponíveis, é necessária a análise crítica dos setores de consumo. Em 2021, o sistema de transportes e a atividade industrial, juntos, foram responsáveis por quase dois terços da energia consumida no país. A distribuição do consumo é apresentada na Figura 3 (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

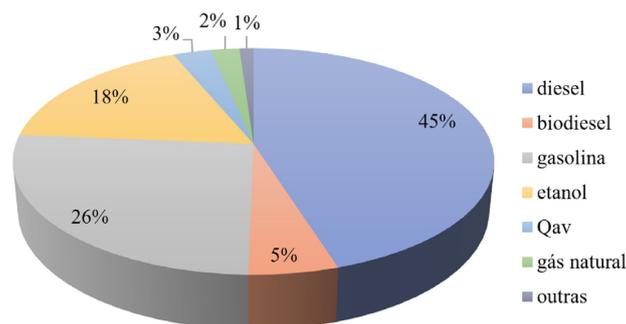
Figura 3 – Consumo de energia no Brasil em 2021 por setor.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de EPE (2022)

O setor de transportes brasileiro é majoritariamente rodoviário. Os veículos pesados, de transporte de cargas ou coletivos, são responsáveis por 50% do total de combustível consumido. Os veículos leves, por sua vez, contribuem com uma parcela de 44%. Neste total, etanol e biodiesel juntos representam cerca de apenas uma quarta parte. Tendo em vista a capacidade de produção instalada e o estado da arte tecnológico do país, nesta área, o potencial de participação dos biocombustíveis poderia ser bastante superior. A Figura 4 apresenta o consumo de combustíveis no transporte por classe (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

Figura 4 – Consumo de combustíveis no setor de transportes por categoria.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de EPE (2022)

Efeito estufa é o nome dado à capacidade que gases presentes na atmosfera têm de reter parte da energia dissipada pelo planeta na forma de infravermelho para o espaço (TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, 1998). A queima de combustíveis libera CO_2 , um

dos gases do efeito estufa, e ao aumento da sua concentração na atmosfera tem sido atribuído o aquecimento global. Uma das formas de avaliar a qualidade ambiental da matriz energética de um país é pela quantidade de CO₂ emitida por unidade de energia consumida, expressa como tonelada de CO₂ por tonelada equivalente de petróleo (AZHAR KHAN *et al.*, 2014). Neste contexto, em razão da forte presença das fontes renováveis na matriz energética brasileira, o Brasil é responsável por cerca de metade do que é emitido pela China e 60 % do que é emitido pelos Estados Unidos (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

REFERÊNCIAS

- ABRUÑA, H. D. Energy in the age of sustainability. **Journal of Chemical Education**, v. 90, p. 1411–1413, 2013.
- AZHAR KHAN, M. *et al.* Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 336–344, 2014.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168–179, 2017.
- DEMIRBAS, M. F. Progress of fossil fuel science. **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 2, p. 243–257, 2007.
- EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional, Relatório Síntese 2022**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2022.
- GASPARATOS, A. *et al.* Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a green economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 161–184, 2017.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, p. 582–587, 2009.
- HUSSAIN, A.; ARIF, S. M.; ASLAM, M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 12–28, 2017.
- KIRCHHOFF, M. M. Promoting sustainability through green chemistry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 44, p. 237–243, 2005.
- MORIARTY, P.; HONNERY, D. Energy accounting for a renewable energy future. **Energies**, v. 12, p. 1–16, 2019.
- PARK, K. *et al.* Sustainable Decommissioning Strategies for Nuclear Power Plants: A Systematic Literature Review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, 5947, 2022.

RAMACHANDRA, T. v.; SHRUTHI, B. v. Spatial mapping of renewable energy potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1460–1480, 2007.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, v. 8, p. 10–14, 1998.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energy, environment and economy: Brazil in the world context | Energia, meio ambiente e economia: o brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, p. 757–767, 2009.

2. As fontes fósseis de energia, o gás natural, o petróleo e o carvão

As principais fontes fósseis de energia são o gás natural, o petróleo e o carvão. Apesar da importância das três fontes como combustível, há outras aplicações não energéticas de cada uma delas. O petróleo, por exemplo, é o principal fornecedor de insumos para a indústria química. A composição, os usos, a ocorrência e a importância de cada uma dessas fontes serão discutidas a seguir.

2.1 Gás Natural

O gás natural é um combustível rico em metano, incolor, inodoro e de alto poder calorífico. Sua exploração iniciou no começo do Século XIX, mas seu uso era restrito e limitado às regiões onde era encontrado. Após a II Guerra Mundial, com o progresso da engenharia, os gasodutos passaram a ser construídos permitindo a distribuição do gás desde a sua origem até longas distâncias de forma segura e barata. Ao contrário do carvão e do petróleo, sua queima é considerada mais limpa tendo em vista as baixas emissões de material particulado. Além disso, é praticamente livre de compostos de enxofre. É usado como fonte de calor em residências, comércio e, principalmente, em indústrias. Em termoelétricas, têm sido, juntamente com a biomassa, o principal substituto ao carvão. Além do uso energético, o gás natural também é empregado como insumo na indústria química e atualmente, além da distribuição por gasodutos, é transportado ou armazenado em navios na forma liquefeita (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

Os três principais processos naturais de formação do gás natural são os termogênicos, os biogênicos e os abiogênicos. O primeiro processo é o mesmo que se atribui a formação do petróleo. Materiais orgânicos depositados em bacias sedimentares foram transformados em hidrocarbonetos por ação da temperatura e do calor. No segundo caso, o metano e outros gases são formados pela ação de microrganismos sobre a matéria orgânica. É o mesmo princípio utilizado nos biodigestores para a geração de biometano. O terceiro processo é o que ocorre em vulcões. Neste caso, durante o resfriamento do magma após uma erupção, o CO_2 é reduzido à metano (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; NEDERLOF, 1988).

O gás natural é primariamente classificado como convencional ou não convencional. No primeiro caso, é encontrado em formações geológicas isolado ou associado ao petróleo. Quando isolado, em geral, é formado basicamente por metano, pobre em homó-

O BIODIESEL E AS FONTES DE ENERGIA
AS FONTES FÓSSEIS DE ENERGIA O GÁS NATURAL, O PETRÓLEO E O CARVÃO

logos superiores. Quando associado, é encontrado na jazida sobre a camada do petróleo ou parcialmente dissolvido nele. Neste caso, o teor de metano é mais baixo e a mistura complexa contém ainda etano, propano e outros alcanos de baixo ponto de ebulição. A Tabela 1 fornece as composições típicas do gás natural associado e do não associado (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

Tabela 1 – Composições típicas do gás natural associado e não associado.

Constituintes	Composição (%volume)	
	Associado	Não associado
Hidrocarbonetos		
Metano	84,6	96,0
Etano	6,4	2,0
Propano	5,3	0,6
Isobutano	1,2	0,18
Butano	1,4	0,12
Isopentano	0,4	0,14
Pentano	0,2	0,06
Hexanos	0,4	0,10
Heptanos	0,1	0,8
Não hidrocarbonetos		
Dióxido De Carbono	≤ 5	—
Hélio	≤ 0,5	—
Sulfeto De Hidrogênio	≤ 5	—
Nitrogênio	≤ 10	—
Argônio	≤ 0,05	—
Outros Gases Nobres	traços	—

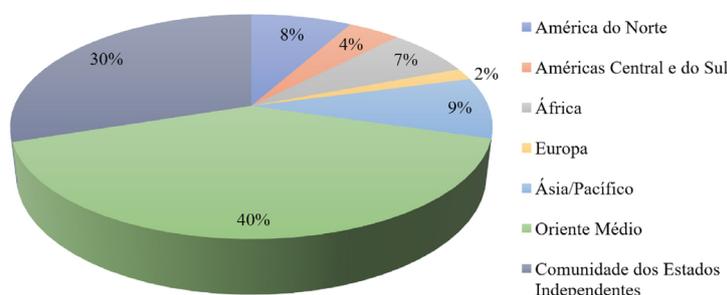
Fonte: elaborado pelos autores com dados de Faramawy, Zaki e Sakr (2016)

O gás de xisto, o gás de mina e o gás de aquíferos são as formas não convencionais de ocorrência do gás natural. O gás de xisto tem origem termogênica, biogênica ou mista e é encontrado em rochas sedimentares. O gás de mina, por sua vez, tem origem termogênica e ocorre associado ao carvão, daí o nome. Rico em metano, contém pequenas quantidades de etano, CO₂, N₂, SO₂ e H₂S. Por fim, apesar da baixa solubilidade em água, o metano pode ser encontrado em aquíferos como resultado do escape das rochas em que se originou. A concentração depende de características do aquífero como temperatura, pressão e salinidade (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016; NEDERLOF, 1988).

Após extraído da fonte original, o gás natural precisa ser processado, seja para atender as especificações de distribuição via gasoduto, seja para aplicação final como combustível ou insumo da indústria química. O processamento envolve a retirada de impurezas como água e N₂, que baixam seu poder calorífico, ou nocivos ao meio ambiente como mercúrio ou arsênio. Paralelamente, há a separação de substâncias de alto valor agregado como o hélio ou petroquímicos, por exemplo (FARAMAWY; ZAKI; SAKR, 2016).

As reservas mundiais provadas de gás natural são distribuídas de forma muito irregular no subsolo do planeta. Quase três quartos do volume total de gás natural encontram-se em apenas duas regiões, o Oriente Médio e a Comunidade dos Estados Independentes, da qual faz parte a Rússia e alguns Estados vizinhos. A Figura 5 apresenta a distribuição das reservas por região. No Brasil, 65% das reservas encontram-se no Rio de Janeiro (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2022; SECRETARIA DE PETRÓLEO, 2022).

Figura 5 – Distribuição das reservas de gás natural no planeta.



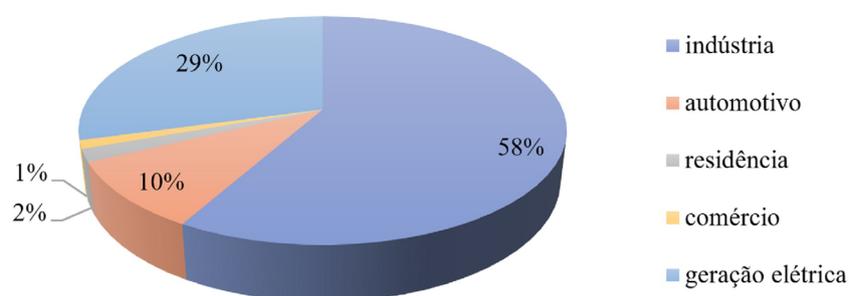
Fonte: elaborado pelos autores com dados da ANP (2022)

A produção mundial, em 2021, foi liderada pelos Estados Unidos, com uma parcela equivalente a 23%, seguido pela Rússia, com 17%. O Brasil ficou na 30ª posição no *ranking*, com 0,6%. O

país produz cerca de 72% do gás natural que consome. O restante é fornecido, principalmente, pela Bolívia (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2022).

A Figura 6 apresenta o uso do gás natural no Brasil em 2022 por setor. Basicamente, o gás natural tem sido utilizado na indústria na produção de energia térmica, 58%, e na geração de eletricidade, 29%. O uso automotivo apesar de bem conhecido, ainda é bastante discreto (SECRETARIA DE PETRÓLEO, 2022).

Figura 6 – Consumo de gás natural no Brasil por categoria.



Fonte: elaborado pelos autores com dados da Secretaria de Petróleo (2022)

A este propósito, o gás natural, como combustível em motores de combustão interna com ignição por centelha substitui a gasolina com vantagens. Além da queima mais limpa, apresenta maior octanagem e eficiência, produzindo torque e potência mais altos (CHO; HE, 2007). Por outro lado, é um combustível pobre para motores com ignição por compressão. Ainda assim, pode ser empregado se combinado com o diesel (THIRUVENGADAM *et al.*, 2018).

2.2 O Petróleo

Acredita-se que o petróleo tenha se originado de organismos marinhos há 500 milhões de anos. Microrganismos anaeróbicos teriam consumido substâncias contendo nitrogênio e oxigênio, enriquecendo o resíduo deixado em carbono e hidrogênio. Os primeiros relatos do uso de petróleo datam de 3000 anos antes de Cristo na Mesopotâmia com emprego na pavimentação, na construção e em impermeabilizações. Entretanto, o interesse de civilizações posteriores como a grega e a romana foi pequeno e somente

ressurge no século X depois de Cristo no mundo árabe, inclusive com o fracionamento por destilação, com aplicações principalmente na iluminação. O uso do querosene para iluminação, entretanto, apenas se popularizou, de fato, após a extração do petróleo do primeiro poço perfurado, o que ocorreu nos Estados Unidos em 1859. No século XIX, o principal recurso energético era o carvão, usado na produção do ferro ou em máquinas a vapor. No início do século XX, a invenção do motor de ignição por centelha revolucionou a história do petróleo. Novas tecnologias de extração e refino surgiram e, além do uso do querosene na iluminação, a gasolina passou a ser empregada como combustível em automóveis. Na mesma época, a luz elétrica na iluminação pública expande e a importância do querosene na iluminação diminui. Foi neste momento que surgiu a tecnologia do craqueamento, transformando o querosene na gasolina, considerada uma fração mais nobre. Na segunda metade do século XX, os processos de refino do petróleo se modernizam na busca não somente de uma gasolina mais barata e com melhores características, mas, também, para o suprimento de insumos para a indústria petroquímica (KOLB; KOLB, 1979; ROSSINI, 1947).

Antes do refino, o petróleo é lavado com o objetivo de livrá-lo de sais inorgânicos e substâncias ácidas. Para o melhor aproveitamento, o petróleo é destilado em faixas formadas por misturas um pouco mais homogêneas. Embora a composição do petróleo varie muito conforme a região da qual foi extraído, uma composição típica das frações destiladas é apresentada na Tabela 2 (KOLB; KOLB, 1979).

Tabela 2 – Composição típica das frações destiladas do petróleo por faixa de carbonos.

Produtos do petróleo	Ponto de ebulição (°C)	Nº de carbonos	%volume
Gás natural, metano, etano e GLP	< 30	$C_1 - C_4$	1 – 2
Nafta e gasolina	30 – 200	$C_4 - C_{12}$	15 – 30
Querosene e óleo de aquecimento	200 – 300	$C_{12} - C_{15}$	5 – 20
Diesel e lubrificantes	300 – 400	$C_{15} - C_{25}$	10 – 40
Óleo residual, parafina e asfalto	> 400	$> C_{25}$	Não destilado

Fonte: elaborado pelos autores com dados de Kolb e Kolb (1979)

Alguns produtos derivados do petróleo serão discutidos a seguir.

O gás liquefeito de petróleo (GLP), o chamado gás de cozinha, é composto basicamente por propano e butano, comercializado em botijões pressurizados. O gás é inodoro e, por segurança, para que eventuais vazamentos possam ser identificados, o GLP recebe a adição de mercaptanas voláteis, cujo mau odor é detectado com facilidade (VARTANIAN, 1991).

A gasolina, para ser comercializada, deve atender a um conjunto de características e especificações que garantam o bom funcionamento do motor e o menor prejuízo possível ao meio ambiente. Com relação aos gases de emissão, é bem verdade que as melhorias implementadas não são no combustível, mas no motor, com a instalação de dispositivos no escapamento que oxidam hidrocarbonetos não queimados e CO em CO₂, reduzindo também os óxidos de nitrogênio. A octanagem é uma medida da qualidade da gasolina. No motor de ignição por centelha, o combustível deve resistir à pressão sem que haja a combustão. A octanagem é maior quando o combustível contém cadeias ramificadas. Há processos na refinaria que promovem o aumento da octanagem da gasolina, mas, mesmo assim, é comum a adição de substâncias. No passado, compostos de chumbo, altamente poluentes, eram usados com esta finalidade. No Brasil, há muito, foram substituídos por aditivos oxigenados como o etanol e o éter metil-*t*-butílico, MTBE (VARTANIAN, 1991).

O motor a diesel, ao contrário do que ocorre na gasolina, não há centelha e o combustível deve explodir por efeito da pressão quando misturado ao oxigênio do ar. Neste caso, as cadeias lineares atendem melhor a esta característica e o termo número de cetano é usado para medir a eficiência do combustível. Para melhorar suas propriedades a frio, impedindo a formação de cristais ou o aumento da viscosidade, o diesel recebe aditivos (VARTANIAN, 1991).

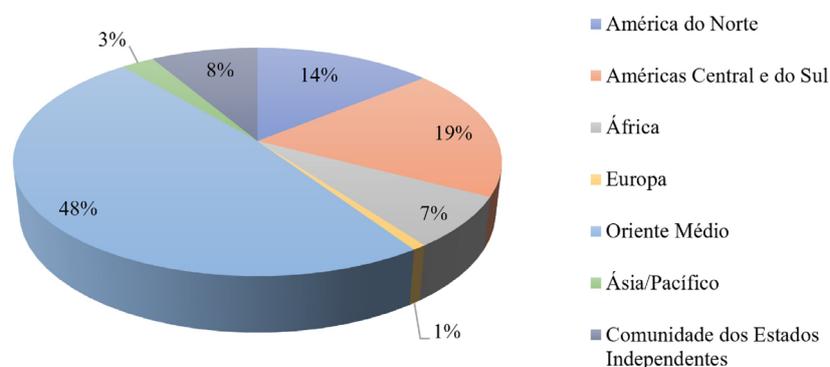
O querosene de aviação (QAv) é a fração intermediária à gasolina e ao diesel. Assim como eles, o QAv deve atender a rigorosa tabela de especificações. Neste caso, aditivos são menos comuns. As cadeias mais curtas do que as dos hidrocarbonetos encontrados no diesel garantem um baixo ponto de fusão, o que é essencial considerando que as temperaturas nas altitudes em que as aeronaves sobrevoam são muito baixas. A fração do querosene também compreende o chamado óleo de aquecimento. (VARTANIAN, 1991).

Os óleos lubrificantes são compostos por misturas de hidrocarbonetos ligeiramente mais longos do que o diesel, o que garante a viscosidade maior e a volatilidade mais baixa, características necessárias para esta finalidade. Os lubrificantes têm o objetivo de diminuir o atrito e o desgaste de peças metálicas, criando filmes finos que separam as superfícies metálicas em contato. Máquinas diferentes requerem óleos lubrificantes com características distintas (VARTANIAN, 1991).

Além do fracionamento por destilação, que é um processo tipicamente físico, o petróleo também é refinado por reações químicas. Alguns dos processos químicos são o craqueamento e a reforma catalítica, a alquilação, a isomerização e a polimerização. No craqueamento catalítico, as moléculas mais longas encontradas no querosene são quebradas produzindo alcanos inferiores, isto é, gasolina e olefinas. Os primeiros catalisadores empregados no craqueamento foram sílica e alumina. O craqueamento também pode ser realizado termicamente, mas o processo catalítico produz misturas menos complexas e com menor geração de coque, que é o resíduo sólido. A reforma catalítica, por outro lado, tem por objetivo transformar cadeias lineares em compostos aromáticos e gasolina de maior octanagem. A reação é conduzida em temperaturas de 500 °C ou superiores e pressão de 20 atm. Além da gasolina de melhor qualidade, a reforma produz benzeno, tolueno e xileno, insumos importantes para a indústria química. A alquilação tem a lógica inversa do craqueamento. Neste caso, moléculas menores das frações mais leves como a gasosa são colocados a reagir com olefinas também de cadeia curta. O resultado são alcanos ramificados com propriedades semelhantes às da gasolina. A reação é catalisada por ácidos. A polimerização, por sua vez, tem propósito semelhante. Na realidade, o termo polimerização é pouco apropriado, visto que a reação envolve apenas dimerizações de olefinas também catalisadas por ácidos. A isomerização, por fim, é um processo catalítico que transforma cadeias lineares de baixa octanagem em alcanos ramificados (KOLB; KOLB, 1979).

Assim como o gás natural, as reservas de petróleo também são distribuídas no subsolo do planeta de forma irregular. As reservas provadas de petróleo com dados de 2021 são apresentadas na Figura 7 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2022).

Figura 7 – Reservas provadas de petróleo por regiões do mundo.



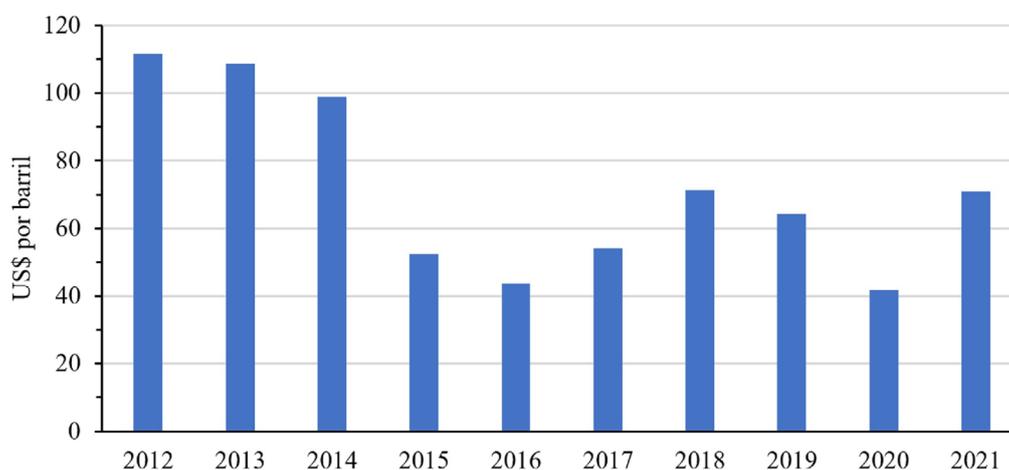
Fonte: elaborado pelos autores com dados da ANP (2022)

Quase a metade das reservas de petróleo do mundo encontram-se no Oriente Médio. O restante espalha-se pelas Américas, África e na Comunidade dos Estados Independentes. As reservas da Europa e dos demais países da Ásia e Oceania não atingem, juntas, 5%. A maior reserva fora do Oriente Médio está no subsolo da Venezuela, com quase uma quinta parte do total do mundo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2022).

Os Estados Unidos, em 2021, lideram o *ranking* dos países produtores com 18,5%, seguidos pela Arábia Saudita e Rússia, empatadas com 12,2%. O Brasil ocupou a nona posição com uma contribuição de 1,4 %. A China contribuiu com apenas 4% do total produzido, mas é a segunda maior consumidora mundial, com uma fatia de 16% (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2022).

O preço do barril de petróleo é altamente influenciado por questões geopolíticas. A Figura 8 apresenta a variação média do barril no mercado internacional ao longo do período de 2012 a 2021. O maior valor praticado foi em 2012, havendo, até 2020, uma tendência de queda. Em 2021, o barril voltou a subir em consequência da crise econômica deixada pela pandemia de covid-19 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2022).

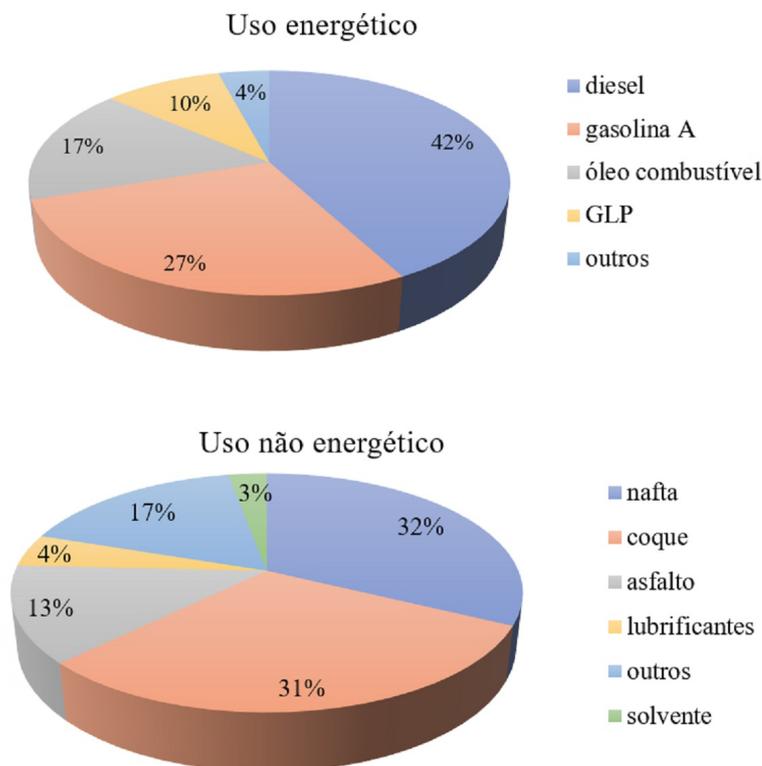
Figura 8 – Variação dos preços médios anuais do barril de petróleo tipo Brent.



Fonte: elaborado pelos autores com dados da ANP (2022)

Em 2021, 12,4% do petróleo produzido no Brasil foi para uso não energético, o que inclui insumos petroquímicos e o asfalto usado na pavimentação. Da fração utilizada como combustível, as parcelas mais importantes correspondem ao óleo diesel, 42%, e à gasolina, 28%. As distribuições por classes com uso energético e não energético são apresentadas na Figura 9 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2022).

Figura 9 – Uso energético dos derivados do Petróleo.



Fonte: elaborado pelos autores com dados da ANP (2022)

2.3 O carvão

O carvão é a fonte energética fóssil mais abundante no planeta. É uma rocha combustível contendo de 50 a 98% de carbono e quantidades variáveis de umidade, minerais e substâncias voláteis. Entre estas últimas, encontram-se diversos gases, os quais são emitidos quando a rocha é aquecida, e inclui CO_2 , CO , H_2 , H_2S e hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Entre os minerais, incluem-se sílica, aluminossilicatos, sulfetos e carbonatos (WEBB, 1979).

O carvão é encontrado no subsolo ou próximo à superfície em camadas rochosas de composição muito variadas. De origem termogênica como o petróleo, a composição do carvão depende do tempo de maturação, isto é, o período a que tem sido submetido à pressão e à temperatura. Basicamente, há quatro tipos de carvão: a lignita, o sub-betuminoso, o betuminoso e a antracita, sendo o teor de carbono crescente do primeiro ao último (AHAMED *et al.*, 2019).

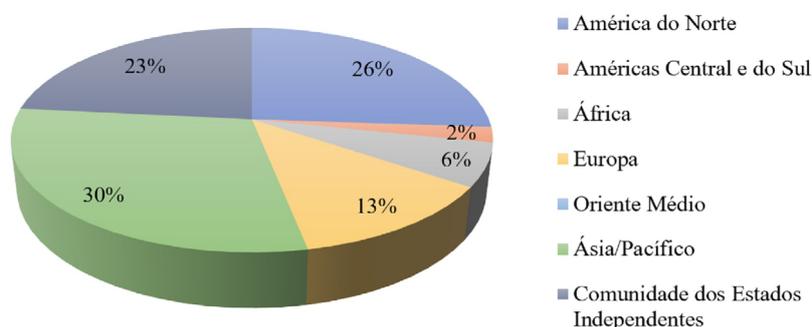
As reservas mundiais de carvão superam as de petróleo e as de gás natural. O carvão, por muito tempo, foi o principal combustível na geração de eletricidade em termoelétricas.

tricas. A presença de compostos de enxofre, que, quando queimados produzem SO_2 , um dos principais causadores da chuva ácida, tem levado a sua substituição por outras fontes menos poluentes. Além do uso na geração de energia, uma das principais aplicações do carvão é na produção do aço. Neste caso, o carvão é antes transformado em coque, um combustível sólido de alto teor de carbono, por aquecimento na ausência de ar. O coque, na siderurgia, atua como redutor dos minérios de ferro produzindo o chamado ferro gusa, que, depois, é transformado em aço (KEBOLETSE; NTULI; OLADIJO, 2021).

Além do seu uso energético, o carvão pode ser utilizado na obtenção de produtos químicos e combustíveis gasosos ou líquidos quando submetido a processos químicos como a gaseificação e a liquefação. No primeiro caso, o carvão é submetido à reação com o ar, com oxigênio, vapor de água, ou suas misturas tendo como produto principal uma mistura de CO e H_2 chamada de gás de síntese. O *syngas*, como também é conhecido, pode ser usado como combustível ou convertido em combustíveis líquidos pelo processo de liquefação (HEVELING, 2012; KEBOLETSE; NTULI; OLADIJO, 2021). O principal processo de liquefação foi desenvolvido por Franz Fischer e Hans Tropsch na Alemanha em 1925. A seletividade do método e a composição do produto dependem do catalisador empregado, em geral Co , Fe e Ru (HEVELING, 2012; MOCHIDA; OKUMA; YOON, 2014).

Ao contrário do gás natural e do petróleo, o carvão ocorre em regiões mais diversificadas do planeta, embora esteja mais concentrado no hemisfério norte. A Figura 10 apresenta a distribuição do carvão por bloco de países (BRITISH PETROLEUM, 2022).

Figura 10 – Distribuição mundial do carvão por bloco de países.

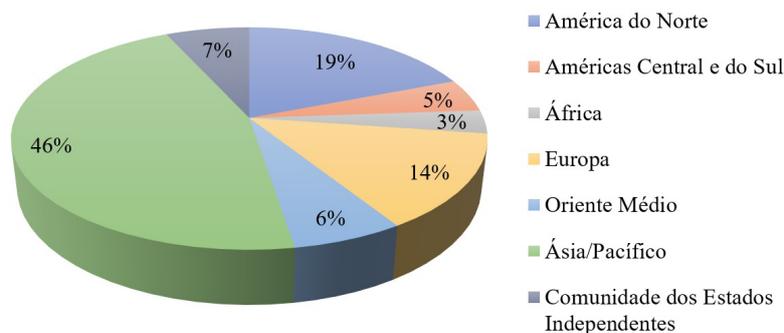


Fonte: elaborado pelos autores com dados de British Petroleum (2022)

Apesar da abundância e da distribuição mais regular, o carvão é bastante menos consumido do que o petróleo, especialmente para fim energético, principalmente por questões ambientais. A China é o país que mais consumiu carvão em 2021 com uma par-

cela superior a 25% do total consumido pelo mundo. O consumo de carvão por região é apresentado na Figura 11 (BRITISH PETROLEUM, 2022).

Figura 11 – Distribuição do consumo mundial do carvão por bloco de países.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de British Petroleum (2022)

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NATURAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasília, 2022.

AHAMED, M. A. A. *et al.* Coal composition and structural variation with rank and its influence on the coal-moisture interactions under coal seam temperature conditions – A review article. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, p. 901–917, 2019.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy 2022**. Londres, 2022.

CHO, H. M.; HE, B. Q. Spark ignition natural gas engines-A review. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 608–618, 2007.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34–54, 2016.

HEVELING, J. Heterogeneous catalytic chemistry by example of industrial applications. **Journal of Chemical Education**, v. 89, p. 1530–1536, 2012.

KEBOLETSE, K. P.; NTULI, F.; OLADIJO, O. P. Influence of coal properties on coal conversion processes-coal carbonization, carbon fiber production, gasification, and liquefaction technologies: a review. **International Journal of Coal Science and Technology**, v. 8, p. 817–843, 2021.

KOLB, D.; KOLB, K. E. Petroleum chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 56, p. 465–469, 1979.

MOCHIDA, I.; OKUMA, O.; YOON, S. Chemicals from direct coal liquefaction. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 1637–1672, 2014.

NEDERLOF, M. H. Supplies from unconventional Sources. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 13, p. 95–117, 1988.

ROSSINI, F. D. Hydrocarbons in petroleum. **Chemical and Engineering News**, v. 25, p. 230–233, 1947.

SECRETARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Mensal - Acompanhamento da Indústria de Gás Natural**. Brasília, 2022.

THIRUVENGADAM, A. *et al.* Natural gas vehicles in heavy-duty transportation-A review. **Energy Policy**, v. 122, p. 253–259, 2018.

VARTANIAN, P. F. The chemistry of modern petroleum products additives. **Journal of Chemical Education**, v. 68, p. 88–100, 1991.

WEBB, M. Energy from coal. **Journal of Chemical Education**, v. 56, p. 186–188, 1979.

3. Os biocombustíveis

3.1 A biomassa e a produção de combustíveis

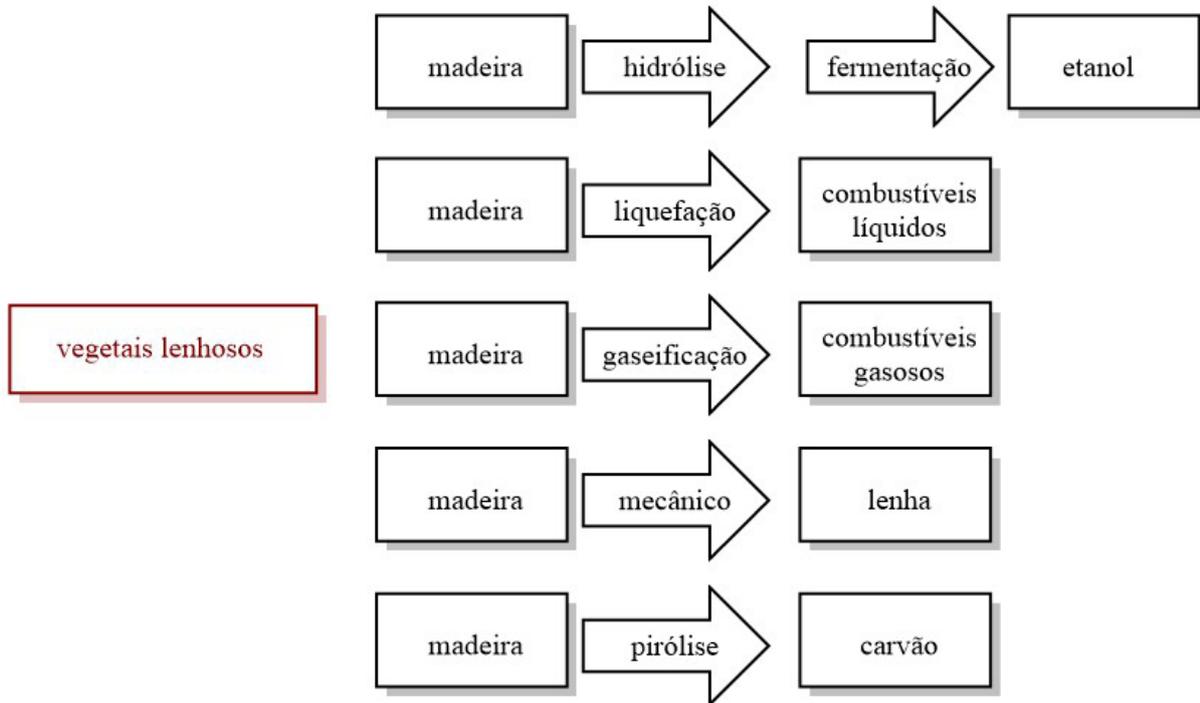
A radiação solar é a forma mais abundante de energia que abastece o planeta. Aproveitada durante a fotossíntese, é armazenada como energia química em vegetais e transferida a outros organismos não fotossintetizantes como os animais através da cadeia alimentar. Estes organismos que funcionam como reservatórios de energia são a chamada biomassa e a energia química acumulada pode ser transformada em outras formas, como mecânica, térmica ou elétrica. Matéria orgânica de qualquer natureza, seja de origem animal ou vegetal, inclusive as residuais, constituem a biomassa e podem ser exploradas na produção energética (MCKENDRY, 2002; MOTA; MONTEIRO, 2013).

A lei brasileira 11.097 de 2005 define biocombustível como aquele que deriva de biomassa e que pode ser utilizado em motores de combustão interna como substituto total ou parcial aos combustíveis de origem fóssil (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Os biocombustíveis podem ser produzidos a partir de biomassa de naturezas diversas e pelos mais distintos processos químicos ou mecânicos. As fontes de biomassa podem ser divididas em quatro grandes categorias: os vegetais lenhosos, os vegetais não lenhosos, os resíduos orgânicos e os bioflúídos, embora não se limitem a apenas essas (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008; BRIDGWATER, 2006).

Os vegetais lenhosos são aqueles constituídos de madeira. A lenha é a forma mais primitiva de utilização da biomassa, empregada na produção de luz e calor. Há outras formas de aproveitamento da madeira envolvendo tecnologias simples como a pirólise que produz o carvão vegetal, ou complexas, como a liquefação e a gaseificação. A pirólise é um processo térmico no qual a madeira é submetida a uma atmosfera não oxidante. A decomposição térmica de algumas substâncias leva a produtos voláteis que são destilados e, como resultado, surge um sólido rico em carbono e com maior poder calorífico. É algo semelhante à carbonização do carvão mineral para a obtenção do coque. Também semelhantes são os processos de gaseificação e liquefação. A madeira e outras biomassas ricas em carbono podem substituir o carvão na produção do gás de síntese, metano e outros alcanos homólogos. Por fim, a fermentação é uma das tecnologias orgânicas mais antigas e leva à produção de etanol por ação de microrganismos sobre açúcares. Neste caso, a celulose que é um polímero da glicose, deve ser hidrolisada previamente de modo a produzir o monossacarídeo, que é, de fato, o substrato da fermentação. A Figura 12 apresenta as estratégias de aproveitamento da madeira, os processos de transformação e os seus produtos (BRIDGWATER, 2006; MCKENDRY, 2002).

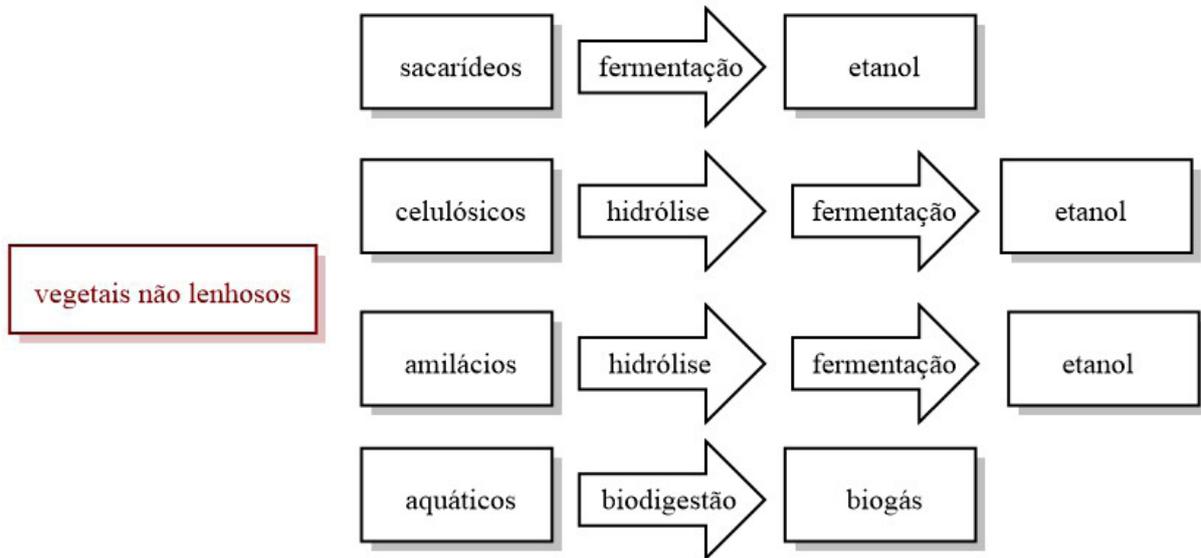
Figura 12 – Aproveitamento da madeira para a produção de biocombustíveis.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Bridgwater (2006), McKendry (2002) e ANP (2022)

Vegetais não lenhosos são aqueles que não fornecem a madeira. Em geral, são ricos em açúcares e em seus polímeros como o amido e a celulose, os quais são transformados em etanol por fermentação. Os polissacarídeos, como já mencionado, devem passar por processo de hidrólise prévia para que possam ser fermentados. A propósito, essa é a etapa mais difícil e, embora existam tecnologias que promovam a quebra dos polissacarídeos, estas são ainda muito caras e pouco competitivas. A cana-de-açúcar é um exemplo de vegetal sacarídeo, enquanto o milho é um amiláceo. A busca por tecnologias para o aproveitamento da celulose de forma mais vantajosa continua um desafio. Por outro lado, seu uso permitiria o aproveitamento de qualquer tipo de vegetal, inclusive os residuais agrícolas ou os contidos em lixo urbano, todos de baixíssimo valor agregado. Por fim, os vegetais não lenhosos podem ainda produzir biometano por biodigestão. A Figura 13 faz a síntese do aproveitamento dos vegetais não lenhosos para a produção de combustíveis (BRIDGWATER, 2006; MCKENDRY, 2002).

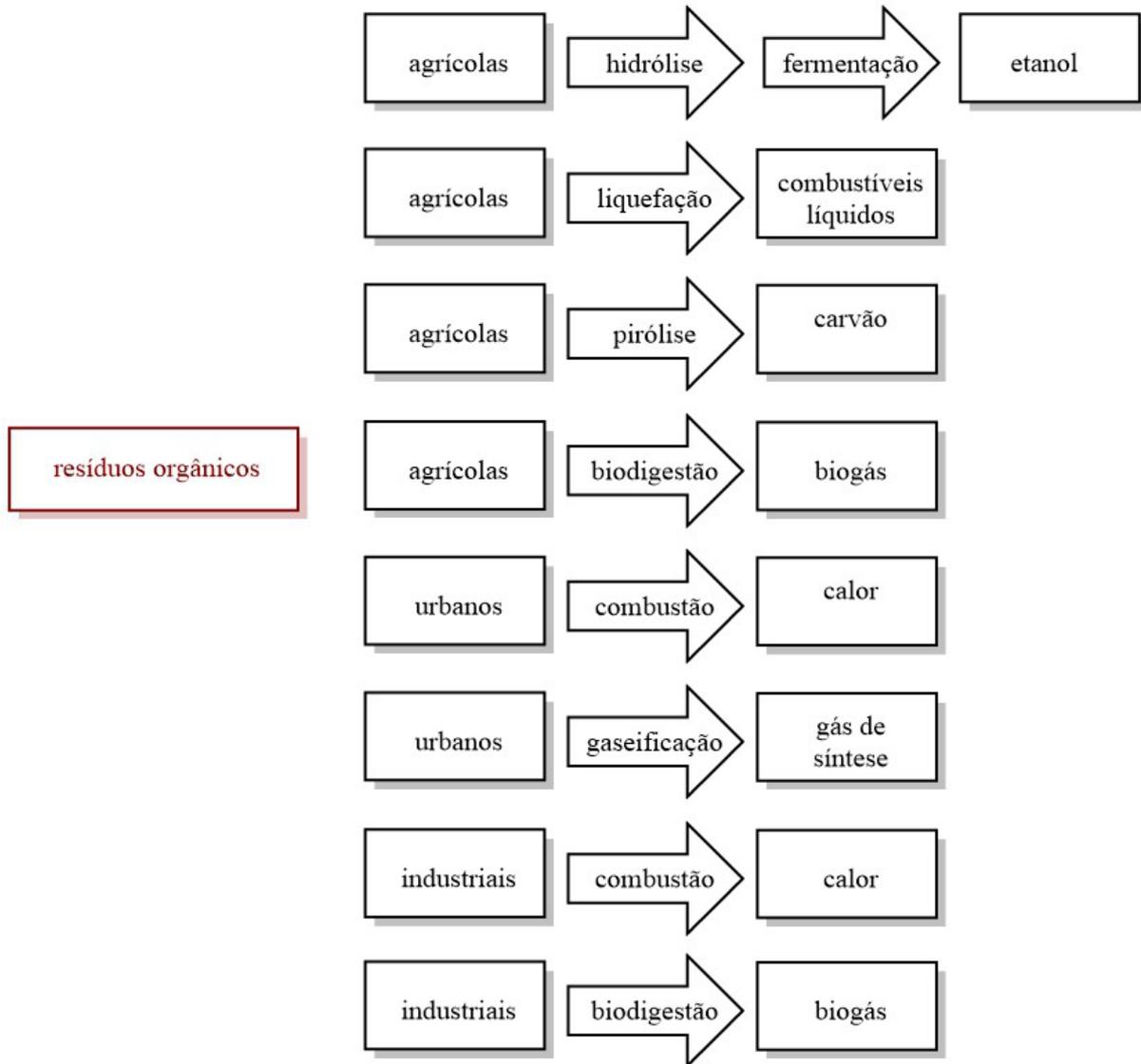
Figura 13 - Aproveitamento de vegetais não lenhosos para a produção de biocombustíveis.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Bridgwater (2006) e McKendry (2002)

Os processos de fermentação, liquefação, gaseificação, pirólise e biodigestão aceitam, também, materiais residuais de origem agrícola, como a palha da cana-de-açúcar, urbana, como alimentos não consumidos e industrial, como papel ou pedaços de madeira. Nesses casos, além do baixo custo do substrato, dá-se um melhor destino ao resíduo, que muitas vezes, é descartado de forma incorreta e causa poluição e problemas ambientais. A Figura 14 apresenta os processos e os produtos do aproveitamento energético destes resíduos (ABDULLAH *et al.*, 2019; BRIDGWATER, 2006; ZABED *et al.*, 2017).

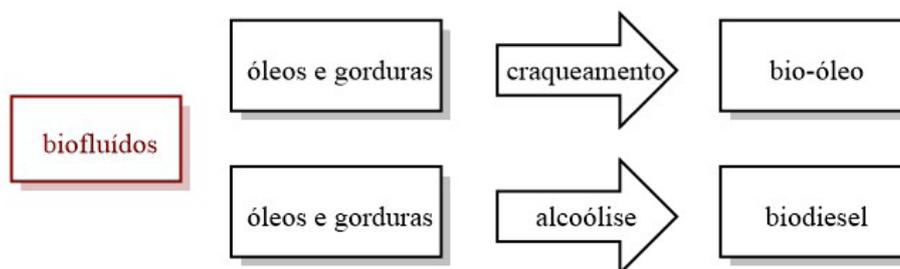
Figura 14 – Aproveitamento energético de resíduos agrícolas, urbanos e industriais.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Abdullah *et al.* (2019), Bridgwater (2006) e Zabed *et al.* (2017)

Por fim, biofluidos como os óleos e as gorduras de origem animal ou vegetal podem produzir combustíveis líquidos como o bio-óleo por craqueamento e o biodiesel por alcoólise. A figura 15 completa a apresentação do aproveitamento energético da biomassa, seus processos de transformação e produtos (SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 15 - Aproveitamento de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis.



Fonte: elaborado pelos autores com dados da Suarez et al. (2007)

3.2 Os biocombustíveis

Entre outras questões, atribui-se aos biocombustíveis as seguintes vantagens:

1. São renováveis, há infinitas possibilidades e cada país ou região pode encontrar a que melhor atende às suas necessidades.
2. Diminuição da dependência do petróleo externo. Nem todo país tem reservas de petróleo. A importação, além de estar sujeita a aspectos geopolíticos, prejudica a balança comercial de quem compra.
3. Menor emissão dos gases do efeito estufa. Considera-se que o CO₂ emitido na queima seja reabsorvido na produção da biomassa pela fotossíntese.
4. Incremento na produção agrícola. As principais fontes de biomassa resultam da atividade agrícola e o seu emprego na obtenção de biocombustíveis garante mercado e preço.
5. Menor emissão de SO₂. Combustíveis fósseis como o carvão e o petróleo contêm compostos de enxofre que, quando queimados, produzem óxidos de enxofre aumentando a incidência de chuvas ácidas.
6. São biodegradáveis e acabam sendo mais rapidamente removidos do meio ambiente. Contudo, cabe observar que ser biodegradável não evita que ainda sejam poluentes e prejudiciais à natureza.

Conforme a fonte de biomassa, os biocombustíveis são, atualmente, divididos em quatro gerações. A primeira geração é aquela que faz uso de fontes alimentícias como algumas oleaginosas ou as fontes ricas em açúcares. A segunda geração, de fontes não alimentícias, em geral resíduos agrícolas ou florestais. O etanol da cana ou do milho, por exemplo, são de primeira geração. O de celulose, de segunda. Aos combustíveis de

primeira geração, faz-se a crítica do uso de alimentos para fim energético, o que, entre outras consequências, pode causar o desabastecimento e o aumento do preço. Os de segunda, por outro lado, envolvem etapas caras de pré-tratamento da fonte. Os de terceira e quarta gerações, são os obtidos de algas e de algas geneticamente modificadas respectivamente. As algas podem ser produzidas em tanques inclusive com o aproveitamento de terras improdutivas, por exemplo, e ainda com a vantagem de capturar o CO₂ da atmosfera (ABDULLAH *et al.*, 2019).

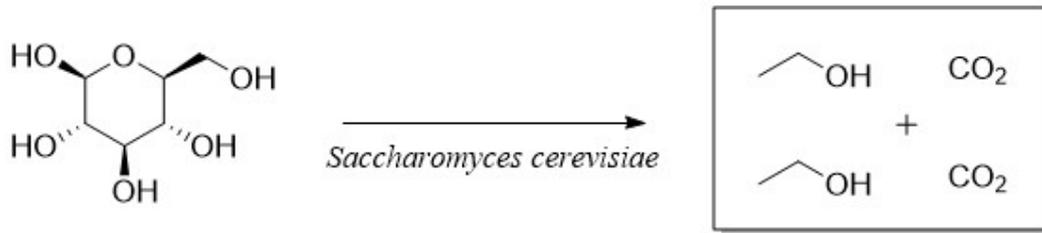
Devido à grande importância que têm, alguns biocombustíveis serão apresentados a seguir. Dentre eles, o gás de síntese, o etanol, o bioquerosene, o biodiesel e o bio-óleo.

3.2.1 Etanol

O etanol é empregado como combustível em motores de combustão com ignição por centelha em substituição parcial ou total à gasolina. Seu uso como combustível automotivo não é novidade, tendo sido sugerido já no início do Século XX, tão logo os automóveis tornaram-se populares. Em meados de 1980, após sucessivos aumentos no barril de petróleo, o etanol foi introduzido na matriz energética brasileira. Naquele momento, entretanto, o novo combustível não era apropriado para os motores fabricados e modificações mecânicas foram necessárias. Ao menos duas décadas se passaram até que os chamados motores *flex*, que permitem o uso da gasolina, do etanol ou de suas misturas, surgissem. Ao longo desse tempo, o acúmulo de conhecimento e experiência que resultaram em novas tecnologias tanto mecânicas, quanto no cultivo da cana-de-açúcar, levaram a um aumento de produtividade do combustível e seu melhor aproveitamento, não apenas no Brasil, mas no mundo todo (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017).

Embora possa ser obtido em larga escala por muitos métodos, como a hidratação do etileno, por exemplo, a forma mais antiga e ainda mais competitiva é a fermentação de açúcares. Os açúcares são encontrados em abundância em vegetais sacarinos, como a cana-de-açúcar ou amiláceos como o milho. A fermentação é promovida por leveduras, sendo a principal delas o *Saccharomices cerevisiae*. Os açúcares fermentáveis são a glicose, a frutose, a manose, a galactose a sacarose e a maltotriose. O caldo da cana é rico em sacarose, facilmente hidrolisada à glicose e frutose. A Figura 16 apresenta a produção de etanol por fermentação da glicose (MOTA; MONTEIRO, 2013; ZABED *et al.*, 2017).

Figura 16 – Obtenção do etanol por fermentação da glicose.



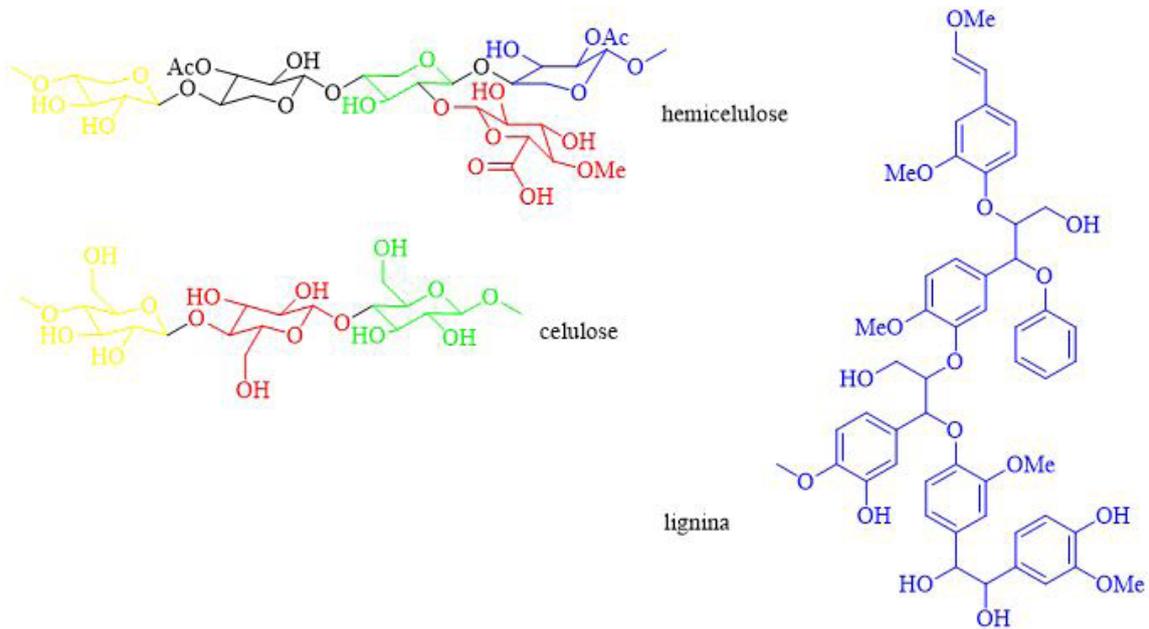
Fonte: elaborado pelos autores com dados de Mota e Monteiro (2013) e de Zabed *et al.* (2017)

Quando obtido da cana, a primeira etapa de produção do etanol é a separação do caldo e o bagaço, realizada por trituração em um moinho. O bagaço pode ser empregado como combustível na geração de vapor e eletricidade, por exemplo. Antes de ser fermentado, o caldo é purificado e pasteurizado. Os fermentadores, em geral, trabalham com bateladas, embora o processo contínuo também seja possível. No final do processo, um líquido contendo cerca de 10% de etanol é obtido, concentrado por destilação, e purificado (ZABED *et al.*, 2017).

Entre as fontes amiláceas, o milho é o mais utilizado para a obtenção do etanol solvente ou combustível, embora outros grãos como o trigo e a cevada possam também ser empregados. No caso do milho, o processo inicia com a moagem que pode ser seca ou úmida. Na primeira alternativa, o farelo obtido é levado ao fermentador. Na segunda, etapas adicionais tem por objetivo separar o amido. Qualquer que seja a alternativa escolhida, dois tratamentos prévios à fermentação são necessários para quebrar o amido em glicose, o que aumenta o custo com insumos e o gasto energético (ZABED *et al.*, 2017).

A biomassa lignocelulósica é encontrada em gramíneas, resíduos agrícolas e florestais, plantas aquáticas e no lixo orgânico. De baixo custo e abundante, é considerada a fonte mais promissora para a obtenção do etanol no futuro. Os materiais lignocelulósicos são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero da glicose com massa molar média de 100.000 dalton, linear e cristalino. As longas cadeias, por força das ligações de hidrogênio produzidas pelas hidroxilas, agrupam-se em micro fibrilas, as quais dão rigidez ao material. A hemicelulose, por sua vez, é um heteropolímero formado por diferentes pentoses e hexoses, altamente complexo e não linear, com massa molecular inferior à celulose, cerca de 30.000 dalton. A lignina, por fim, é um polímero cujas unidades de repetição contém álcoois aromáticos como o cumarílico, o coniferílico e o sinapílico. A Figura 17 apresenta as estruturas dos três polímeros (SANTOS *et al.*, 2012; ZABED *et al.*, 2017).

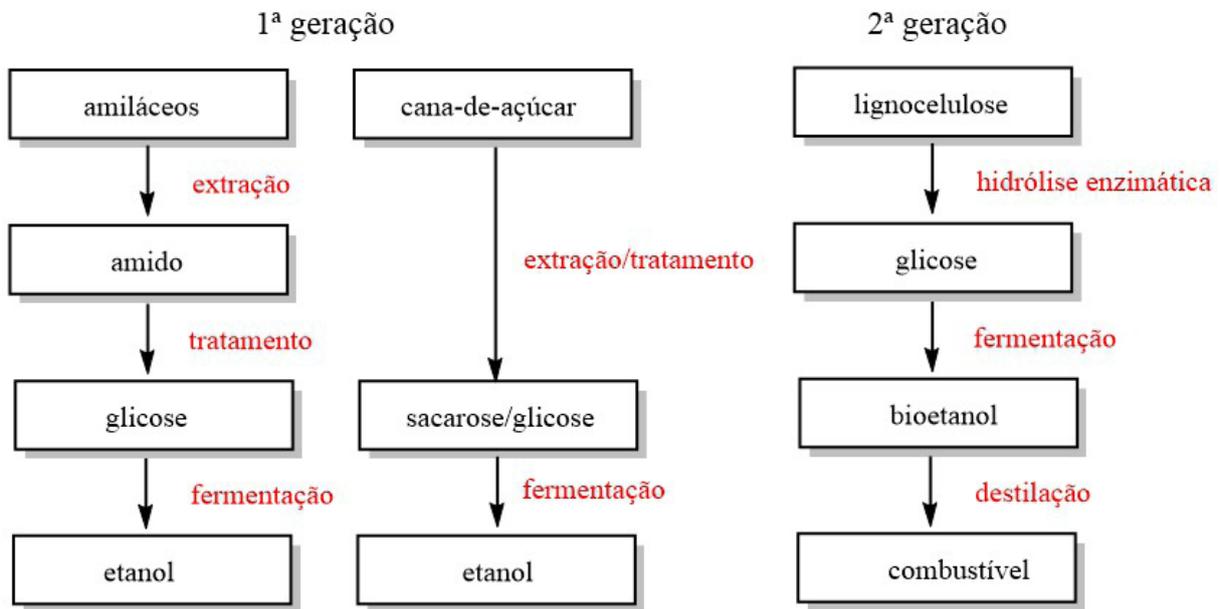
Figura 17 – Estruturas da celulose, da hemicelulose e da lignina.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Santos *et al.* (2012) e de Zabed *et al.* (2017)

A dificuldade na obtenção do etanol lignocelulósico é que a lignina deve ser separada dos polissacarídeos em uma primeira etapa envolvendo processos físicos e químicos. A seguir, assim como no caso do milho, os polímeros precisam ser ainda decompostos produzindo os monossacarídeos que serão levados finalmente ao fermentador (ADITIYA *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2012; ZABED *et al.*, 2017). A Figura 18 esquematiza os processos de obtenção de etanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar e do milho e de segunda geração a partir da celulose.

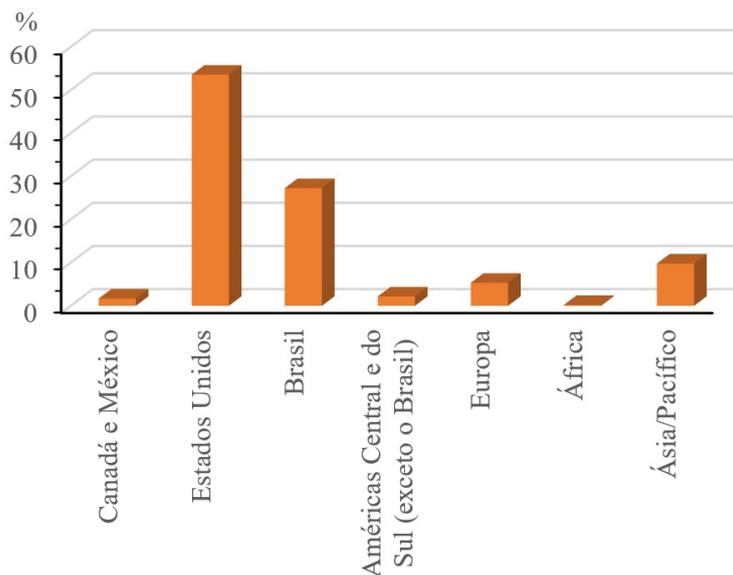
Figura 18 – Etapas da produção do bioetanol de primeira geração a partir da cana-de-açúcar e do milho e de segunda geração a partir da celulose.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Santos *et al.* (2012) e de Zabed *et al.* (2017)

A Figura 19 apresenta o percentual da produção mundial de etanol em 2021. Os Estados Unidos lideram o *ranking*, seguidos pelo Brasil com 54 e 23% do total produzido, respectivamente (BRITISH PETROLEUM, 2022).

Figura 19 – Produção mundial de bioetanol em 2021.



Fonte: elaborado pelos autores com dados da British Petroleum (2022)

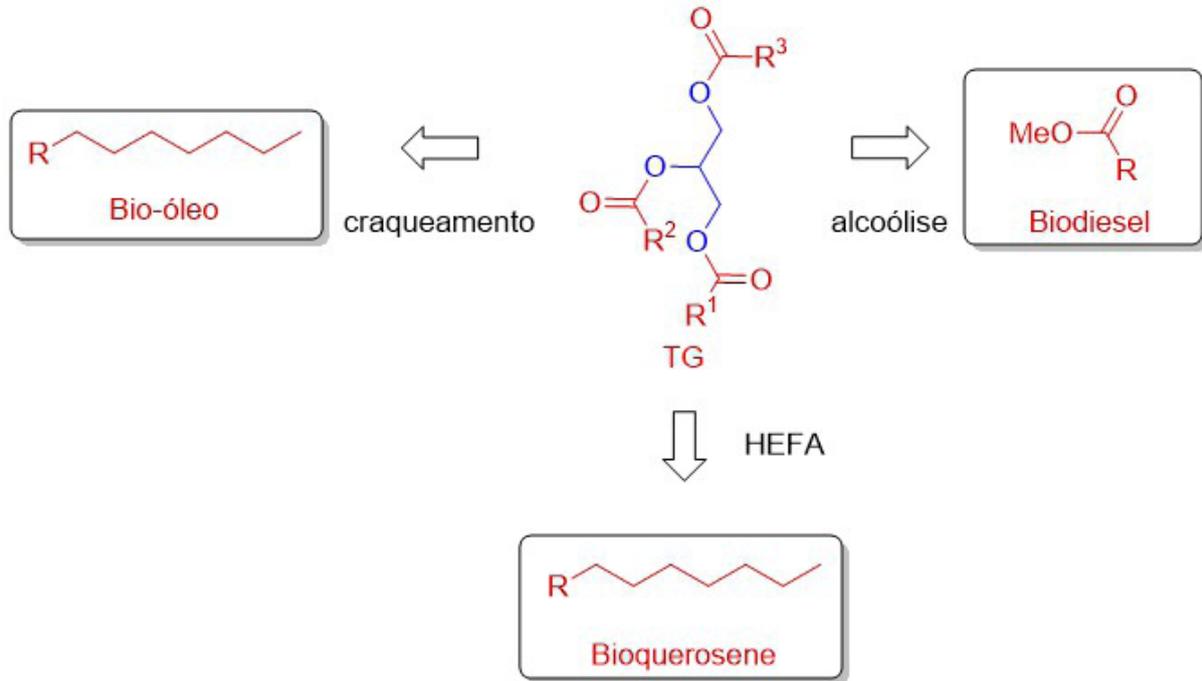
3.2.2 Os combustíveis derivados de triglicerídeos

Se, por um lado, a introdução do etanol no mercado exigiu mudanças mecânicas no motor do automóvel, a busca de substitutos para combustíveis de veículos de carga ou aeronaves seguiu um outro conceito. Combustível *drop in* é aquele que, em razão das propriedades muito semelhantes ao do derivado fóssil que substitui, pode ser adicionado sem que mudanças no motor ou na logística sejam necessários. Assim, como alternativa ao diesel, surgiu o biodiesel (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017; REZENDE *et al.*, 2021) e ao querosene de aviação, o bioquerosene (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017). Embora por processos diferentes, ambos podem ser obtidos a partir de óleos e gorduras.

O querosene de aviação é constituído de alcanos com cadeias variando de 12 a 15 carbonos. Já o diesel, de 15 a 25 (KOLB; KOLB, 1979). Os triglicerídeos (TG) são ésteres de ácidos graxos com o glicerol e seus grupos acila apresentam, ao menos em suas fontes mais convencionais, 16 e 18 carbonos, isto é, cadeias de comprimento próximas às dos hidrocarbonetos encontrados no diesel (FERREIRA *et al.*, 2022). A alcoólise dos triglicerídeos com álcoois de cadeia curta como o metanol ou etanol transforma os grupos acila em ésteres metílicos ou etílicos com propriedades muito próximas às do diesel fóssil. A reação é apresentada na Figura 20 (SUAREZ *et al.*, 2007).

Alternativamente, os mesmos triglicerídeos, podem ser craqueados na presença de catalisadores formando uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Mais uma vez, os hidrocarbonetos formados assemelham-se ao diesel. É necessário, entretanto, a separação dos compostos oxigenados para que o combustível seja usado na forma *drop in* (SUAREZ *et al.*, 2007).

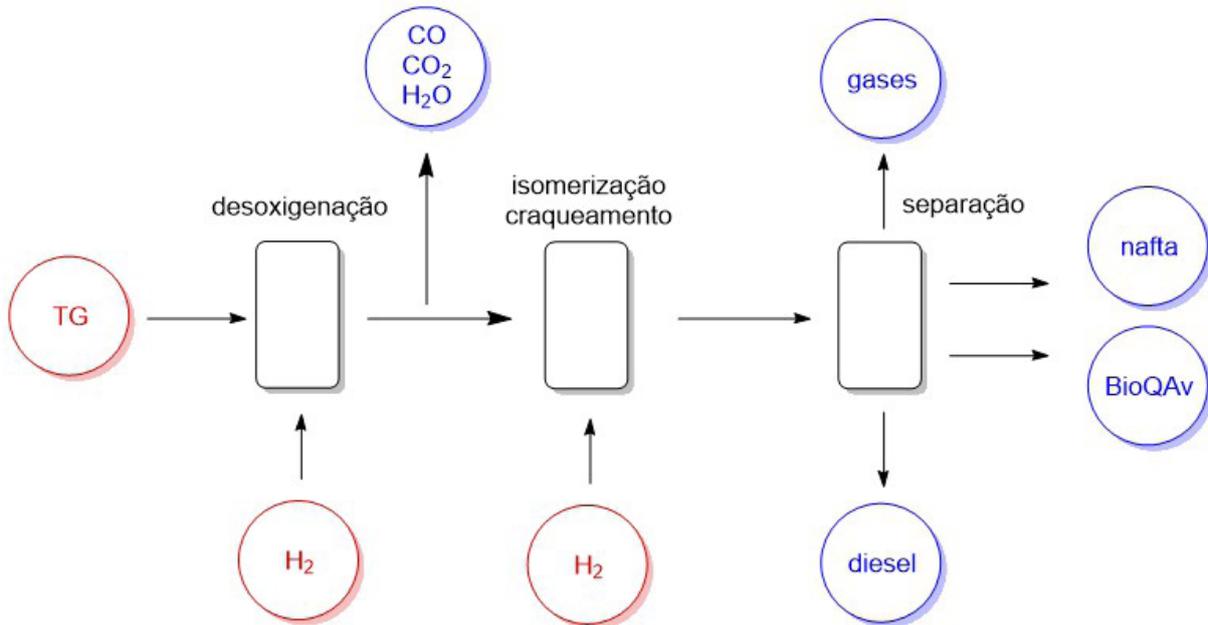
Figura 20 - Obtenção de biocombustíveis a partir de triglicerídeos.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Suarez (2007)

Uma das formas de produzir bioquerosene (bioQAv) é o hidrocessamento de triglicerídeos (processo *HEFA*, *hydroprocessed esters and fatty acids*). O processo inclui um conjunto de reações que tem o objetivo de transformar os triglicerídeos em alcanos de cadeias com comprimento intermediário aos do diesel e da gasolina. Na presença de catalisadores sólidos e a alta temperatura, os triglicerídeos passam por hidrogenólise que resulta na desoxigenação e na descarbonilação dos grupos acila. Na etapa seguinte, os alcanos são craqueados para a diminuição do tamanho das cadeias. A Figura 21 apresenta a lógica do processo (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

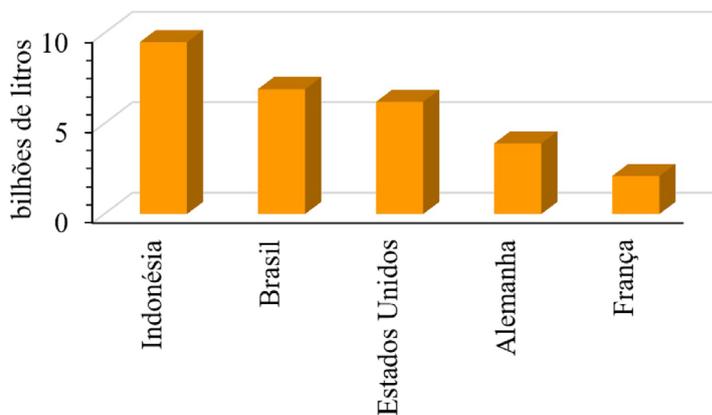
Figura 21 – Obtenção de bioquerosene por descarbonilação/craqueamento de triglicerídeos.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017)

Em 2021, o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel, contribuindo com quase 7 bilhões de litros, atrás apenas da Indonésia (BRITISH PETROLEUM, 2022), Figura 22. O óleo de soja é a fonte mais usada nas Américas, enquanto o de canola é o preferido na Europa e a gordura de palma no leste da Ásia e Oceania. No Brasil, além do óleo de soja, o sebo também é bastante utilizado (REZENDE *et al.*, 2021).

Figura 22 – Produção mundial de biodiesel em 2021 por país.

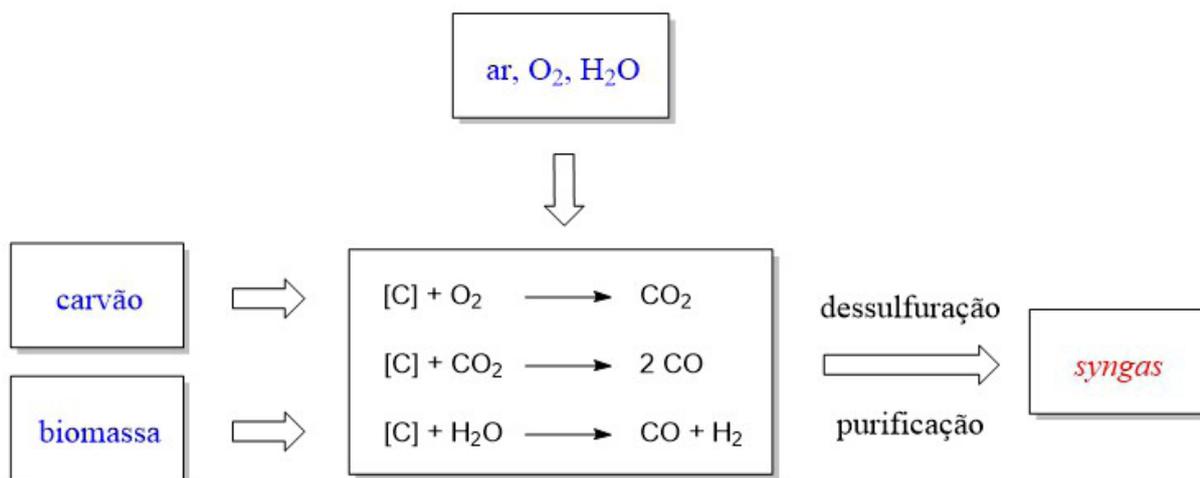


Fonte: elaborado pelos autores com dados de British Petroleum (2022)

3.2.3 Os biocombustíveis derivados do gás de síntese

O gás de síntese, já comentado anteriormente, é obtido pelo processo de gaseificação de materiais ricos em carbono. Assim como o carvão mineral, a biomassa pode ser utilizada como fonte de carbono. Neste caso, o gás de síntese é renovável. A reação envolve quantidades variáveis de ar ou oxigênio e de vapor de água e a composição do produto depende, entre outros fatores, da proporção dos gases. Junto à mistura de CO e H₂, outros produtos são formados, como CH₄ e H₂S, cuja presença e concentração variam conforme a fonte de carbono utilizada e determina o processo de purificação mais adequado (FOIT *et al.*, 2017). A Figura 23 ilustra o processo de obtenção do *syngas*.

Figura 23 – Obtenção do *syngas* por gaseificação de combustíveis sólidos.

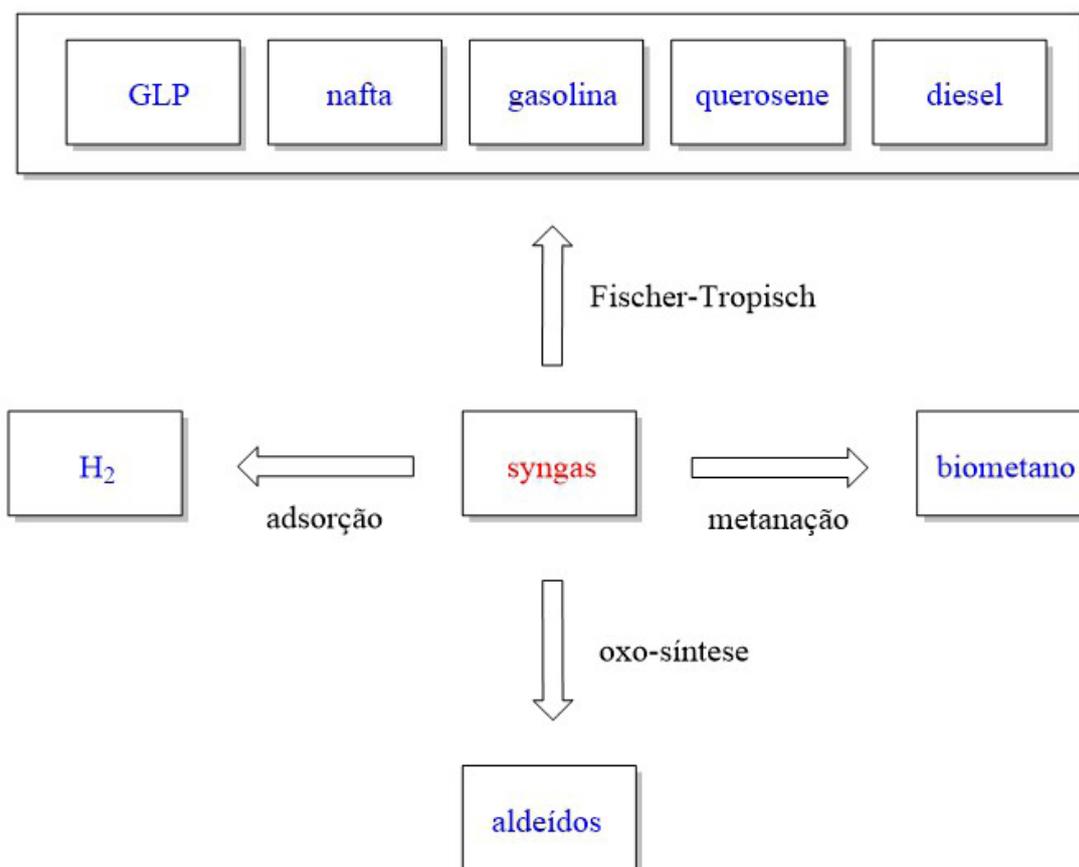


Fonte: elaborado pelos autores com dados de Foit *et al.* (2017)

O gás de síntese pode ser usado como combustível, separado ou, ainda, transformado em hidrocarbonetos ou outros compostos funcionalizados. A mistura de H₂ e CO pode ser enriquecida no primeiro deles por adsorção, sendo considerado um combustível limpo, uma vez que sua queima produz exclusivamente vapor de água (FOIT *et al.*, 2017). Alternativamente, o gás de síntese pode produzir CH₄ na presença de catalisadores metálicos como Ru, Ni e Co. A reação é chamada de metanação e o produto, gás natural sintético (REN *et al.*, 2020). Nas refinarias de liquefação, na presença de Fe ou Co e em condições variadas de temperatura, o gás de síntese pode ser transformado em misturas de hidrocarbonetos pelo processo de Fischer-Tropsch. A escolha das condições de reação e a natureza do catalisador determinam a composição da mistura e é possível direcionar para o combustível selecionado (KLERK, 2011).

Assim, biogasolina, bioquerosene e biodiesel podem ser obtidos. Por fim, embora não para fim energético, compostos carbonilados podem ser obtidos a partir de misturas 1:1:1 de CO, H₂ e olefinas no processo de hidroformilação ou oxo-síntese (FOIT *et al.*, 2017). A Figura 24 ilustra as possibilidades de conversão do gás de síntese em combustíveis ou insumos químicos.

Figura 24 – Obtenção de biocombustíveis e insumos pelo processo Fischer-Tropisch.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Foit *et al.* (2017)

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, B. *et al.* Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 37–50, 2019.

ADITIYA, H. B. *et al.* Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 631–653, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. Brasília, 2008.

ABDULLAH, B. *et al.* Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 37–50, 2019.

ADITIYA, H. B. *et al.* Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 631–653, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. Brasília, 2008.

BRIDGWATER, T. Biomass for bioenergy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1755–1768, 2006.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy 2022**. Londres, 2022. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>, acessado em dezembro de 2022.

DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168–179, 2017.

FERREIRA, P. G. *et al.* Aqui tem Química: Supermercado Parte I. Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 14, p. 185–199, 2022.

FOIT, S. R. *et al.* Power-to-syngas: an enabling technology for the transition of the energy system?. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, p. 5402–5411, 2017.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 709–729, 2017.

KLERK, A. de. Fischer-Tropsch fuels refinery design. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 1177–1205, 2011.

KOLB, D.; KOLB, K. E. Petroleum chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 56, p. 465–469, 1979.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37–46, 2002.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade. **Química Nova**, v. 36, p. 1483–1490, 2013.

REN, J. *et al.* Methanation of syngas from biomass gasification: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 4223–4243, 2020.

REZENDE, M. J. C. *et al.* Biodiesel: an overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 1301–1344, 2021.

SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, p. 1004–1010, 2012.

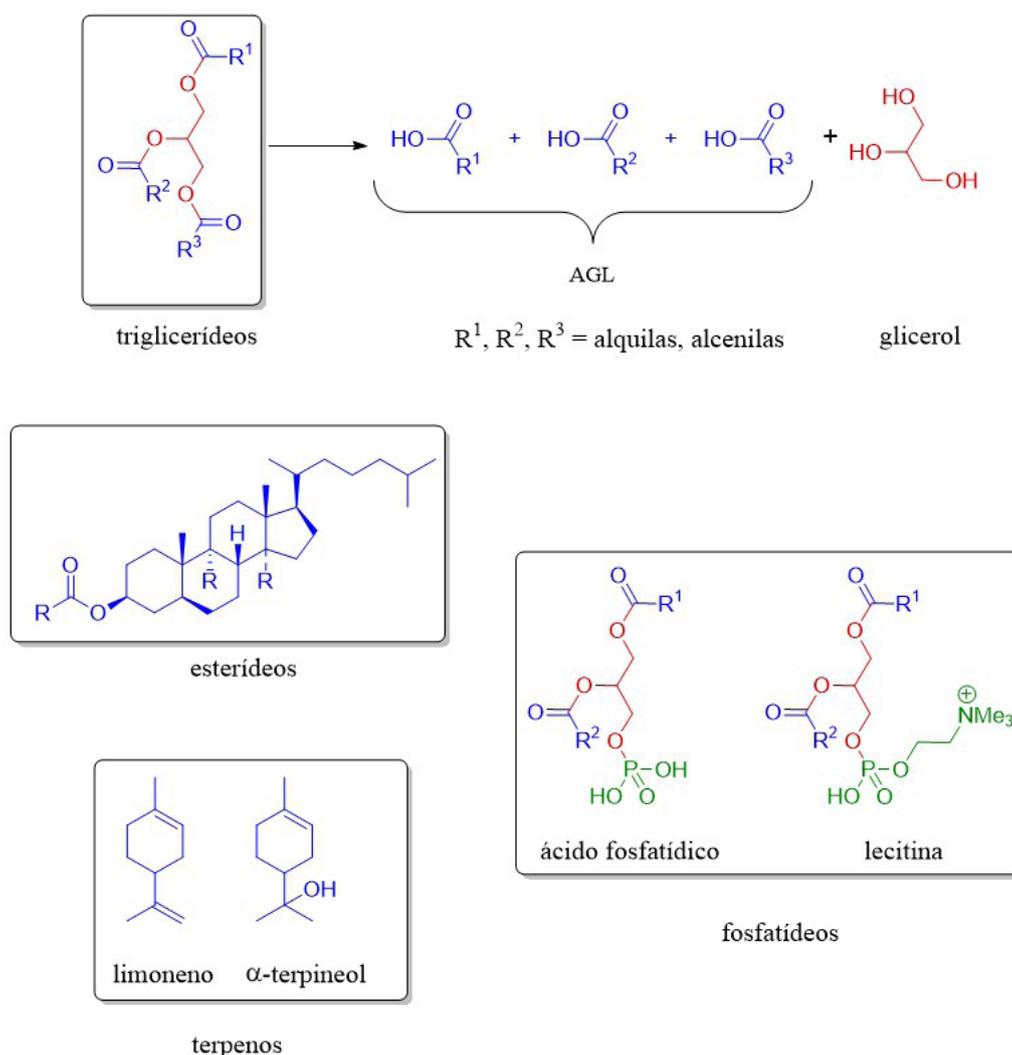
SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: Some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, p. 667–676, 2007.

ZABED, H. *et al.* Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 475–501, 2017.

4. Os óleos e as gorduras

As quatro principais classes de metabólitos são as proteínas, os carboidratos, os ácidos nucleicos e os lipídios. Proteínas são polipeptídios formados por aminoácidos e desempenham diferentes funções no organismo, como enzimática por exemplo. Os carboidratos são fontes de energia e, estruturalmente, são poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas. Os ácidos nucleicos, por sua vez, são polinucleotídeos e têm como papel carregar as informações genéticas. Os lipídios, diferente das demais classes, não guardam identidade estrutural. Lipídios são todas aquelas substâncias encontradas nas células e que podem ser extraídas com solventes apolares como o hexano. Alguns exemplos são os triglicerídeos, os fosfolipídios, os esterídeos, e os terpenos. A Figura 25 apresenta alguns destes exemplos (FERREIRA *et al.*, 2022; RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Figura 25 – Exemplos de lipídios: triglicerídeos, fosfolipídios, esterídeos e terpenos.

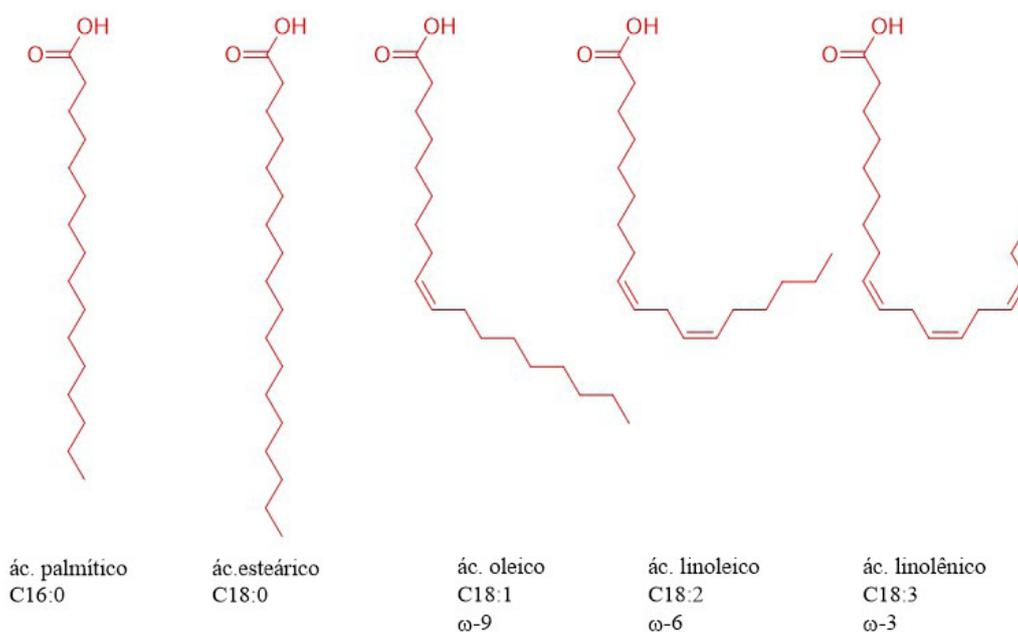


Fonte: elaborado pelos autores com dados de Ferreira *et al.* (2022) e de Ramalho e Suarez (2013)

Os triglicerídeos são os lipídeos mais abundantes na natureza e principais constituintes dos óleos e das gorduras. Suas estruturas correspondem a triésteres do glicerol com ácidos graxos e, por esta razão, são também chamados de triacilgliceróis. Os ácidos graxos são definidos por muitos autores como ácidos carboxílicos de cadeias longas. Embora os de maior ocorrência apresentem 16 ou 18 carbonos, dependendo da fonte, são encontrados com 4 a 24 carbonos, de forma que é preferível descrevê-los como ácidos carboxílicos presentes em matérias graxas. A propósito, nos óleos e nas gorduras, os ácidos graxos também são, eventualmente, encontrados na forma livre, não associados ao glicerol e em concentrações baixas a moderadas.

Algumas características dos ácidos graxos são bastante peculiares e resultam do caminho biossintético pelos quais são produzidos nas células. Por exemplo, as cadeias, quase sempre, apresentam número par de carbonos e são lineares, podendo apresentar ou não ligações duplas. Quando presentes, em geral são uma ou duas e com geometria *cis*. Em algumas fontes, ácidos graxos com até cinco ligações duplas são encontrados. Quando a cadeia é poli-insaturada, as ligações duplas são não conjugadas, sendo separadas por um metileno. Para descrevê-los, é comum o uso da notação CX:Y, na qual X é o número de carbonos e Y, o de ligações duplas. Os ácidos graxos mais comuns são o palmítico (C16:0) o esteárico (C18:0) o oleico (C18:1), o linoleico (C18:2) e o linolênico (C18:3). As estruturas são apresentadas na Figura 26 (FERREIRA *et al.*, 2022; RAMALHO; SUAREZ, 2013; VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996).

Figura 26 – Ácidos graxos mais comuns.

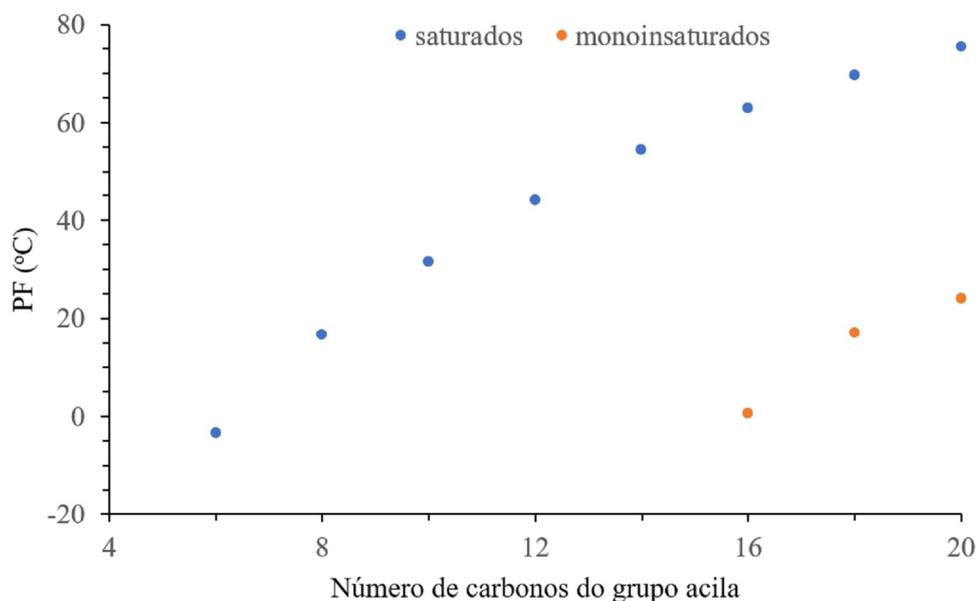


Fonte: elaborado pelos autores com dados de Ferreira *et al.* (2022), de Ramalho e Suarez (2013) e de Vianni e Braz-Filho (1996)

Outra notação comum é o uso do ω -Z. Ômega é a última letra do alfabeto grego e, nas estruturas químicas, é utilizada para indicar o último carbono de uma cadeia, independente do seu tamanho. Na notação, Z é o número do primeiro carbono de uma ligação olefínica contado a partir da metila terminal do ácido graxo. Assim, o ácido oleico é um exemplo de ω -9, o linoleico de ω -6, e o linolênico, de ω -3 (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996).

As cadeias saturadas assumem conformações alongadas, as quais se empilham com facilidade, o que aumenta a tendência dos ácidos graxos ou dos triglicerídeos formarem cristais. As cadeias contendo ligações duplas com configuração *cis*, por outro lado, adotam uma geometria com formato angular. Este tipo de geometria dificulta a organização das moléculas e, portanto, a formação do retículo cristalino. Por definição, se a fonte graxa é sólida a 20 °C, é chamada de gordura. Se líquida, de óleo (BRAUN *et al.*, 2020). A Figura 27 apresenta o efeito do tamanho da cadeia no ponto de fusão (PF) de ácidos graxos.

Figura 27 – Efeito do tamanho da cadeia no ponto de fusão (PF) de ácidos graxos saturados e monoinsaturados.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de BRAUN *et al.* (2020)

O ponto de fusão dos ácidos graxos cresce com o tamanho da cadeia. Na série homóloga dos saturados, aqueles cujas cadeias possuem menos do que 10 carbonos são líquidos na temperatura ambiente. A presença da ligação dupla com geometria *cis* provoca uma forte diminuição no ponto de fusão (PF). Nos ácidos esteárico (C18:0) e oleico (*cis*-C18:1), por exemplo, o PF cai cerca de 50 °C. No caso do isômero *trans*, o efeito é menos pronunciado e a diferença entre os pontos de fusão dos ácidos esteárico (C18:0) e elaídico (*trans*-C18:2) é de apenas

25 °C. De fato, a geometria *trans* da ligação insaturada pouco influencia na conformação da cadeia, a qual mais se assemelha à da estrutura saturada (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996).

No triglicerídeo, os diferentes ácidos graxos podem estar presentes em qualquer arranjo e combinação. As Tabelas 3 e 4 apresentam as composições expressas como percentual de ácidos graxos e as massas molares médias (M_M) de óleos e de gorduras respectivamente, obtidas por cromatografia gasosa. Entre aqueles óleos, o teor de ácidos graxos saturados varia entre 7% para o óleo de canola, e 16% para o de soja, exceto no de algodão, que chega a 28%. O óleo de canola é predominantemente constituído de ácidos graxos monoinsaturados (66%), o de cártamo, de di-insaturados (78%) e o de linhaça, tri-insaturados (56%). Nos demais, o teor de ácido linoleico (C18:2) é, em média, o dobro de ácido oleico (C18:1) (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Tabela 3 – Massas molares médias (M_M) e composições de biodieseis derivados de óleos: AGS – ácidos graxos saturados, AGMI – ácidos graxos monoinsaturados, AGPI – ácidos graxos poli-insaturados

CX:Y	Algodão	Canola	Cártamo	Girassol	Linhaça	Milho	Soja
C14:0	-	0,1	-	0,1	-	-	-
C16:0	26,23	4,8	7,95	6,6	4,81	11,9	12,13
C16:1	-	0,2	-	0,1	0,3	0,1	0,3
C17:0	-	-	-	-	-	-	-
C18:0	1,3	1,3	1,91	2,9	2,90	1,2	3,49
C18:1	13,3	64,5	12,59	33,8	19,76	35,9	23,41
C18:2	59,13	20,9	77,54	55,0	17,34	49,3	54,18
C18:3	-	5,2	-	0,2	54,88	-	6,5
C20:0	-	0,67	-	-	-	-	-
C20:1	-	1,35	-	-	-	-	-
Σ AGS	27,5	6,9	9,9	9,6	7,7	13,1	15,6
Σ AGMI	13,3	66,1	12,6	33,9	20,1	36,0	23,7
Σ AGPI	59,1	26,1	77,5	55,2	72,2	49,3	60,7
M_M (g mol ⁻¹)	860	854	873	865	872	859	871

Fonte: elaborado pelos autores com dados de Oliveira *et al.* (2013)

Tabela 4 – Massas molares médias (M_M) e composições de biodieseis derivados de gorduras: AGCC – ácidos graxos de cadeia curta, AGS – ácidos graxos saturados, AGMI – ácidos graxos monoinsaturados, AGPI – ácidos graxos poli-insaturados

CX:Y	Babaçu	Jerivá	Coco	Palmiste	Palma	Banha	Sebo
C8:0	4,8	6,4	8,45	2,8	-	-	-
C10:0	4,8	6,1	6,1	3	-	-	-
C12:0	45,7	36,9	47,9	48,8	-	-	-
C14:0	16,9	9,3	18,45	15,5	-	1,3	3,2
C16:0	9	6,8	8,4	8,1	39,83	22,6	25,2
C16:1	-	-	-	-	0,17	3,5	3,6
C17:0	-	-	-	-	-	0,5	1,2
C18:0	-	-	-	-	5,33	9,2	15,7
C18:1	15,4	29,3	1,65	18,1	41,9	41,8	42,0
C18:2	2	2,7	5,7	2,4	11,46	17,4	0,8
C18:3	1,3	-	1,4	1,2	0,15	0,5	0,6
Σ AGCC	72,2	58,7	80,9	70,1	0	1,3	3,2
Σ AGS	81,2	65,5	89,3	78,2	45,16	33,1	44,1
Σ AGMI	15,4	29,3	1,65	18,1	42,07	45,3	45,6
Σ AGPI	3,3	2,7	7,1	3,6	11,61	17,9	1,4
M_M (g mol ⁻¹)	700	706	659	710	843	835	795

Fonte: elaborado pelos autores com dados de Oliveira *et al.* (2013), de Braun *et al.* (2020) e de Santos *et al.* (2022)

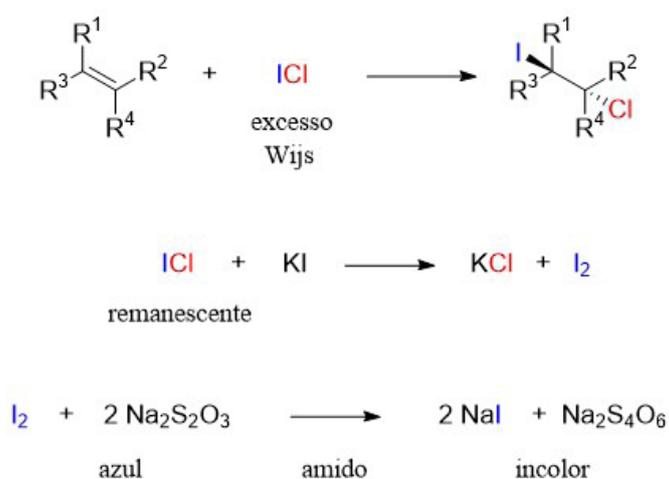
Entre as gorduras, Tabela 3, o sebo e a banha são constituídos de teores equivalentes de ácidos graxos saturados e monoinsaturados. Na banha, o teor de saturados cai para 23% enquanto o de di-insaturados sobe para 17%. As gorduras de palmáceas, por outro lado, Tabela 4, são caracterizadas pelas chamadas cadeias curtas e médias, com números de carbono inferiores a 16, que variam no intervalo de 60% para a de jerivá e 81% na de coco. Nesta última, o total de ácidos graxos saturados alcança 90% (BRAUN *et al.*, 2020; DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2020).

As massas molares médias (M_M) dos óleos da Tabela 3 e, ainda, das gorduras de palma e de banha variam no intervalo de 835 e 873 g mol⁻¹, todos majoritariamente formados por ácidos graxos de 18 carbonos. A do sebo é ligeiramente inferior, 795 g mol⁻¹, em razão de um teor mais alto de ácido palmítico (C16:0). As massas molares médias das gorduras das palmáceas, Tabela 4, por outro lado, são marcadamente inferiores em razão da presença de ácidos graxos de cadeias menores (C8:0 a C14:0), e variam no intervalo de 659 e 710 g mol⁻¹. A presença de ligações duplas pouco afeta a massa molar média (BRAUN *et al.*, 2020; DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2020).

As formas mais simples e mais antigas de caracterização das fontes graxas são os chamados índices de iodo (I_I) e de saponificação (I_S), ambos obtidos por titulometria. O primeiro relaciona-se com o teor de ácidos graxos insaturados, enquanto o segundo se relaciona com a massa molar média.

O índice de iodo (I_I) corresponde à massa de I_2 em g, necessária para consumir as ligações duplas de 100 g de amostra de um óleo ou de uma gordura por reação de adição eletrofílica. O ensaio, no lugar de I_2 , utiliza o chamado reagente de Wijjs (ICl), que é colocado sobre a amostra em excesso. A seguir, o ICl não consumido é transformado em I_2 por adição de KI. Por fim, o I_2 formado é determinado por titulação com solução de $Na_2S_2O_3$. As reações são apresentadas na Figura 28 (FERREIRA *et al.*, 2022; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MARQUES *et al.*, 2008).

Figura 28 – Reações envolvidas na determinação de Índice de Iodo.



Fonte: elaborado pelos autores com dados do Ferreira *et al.* (2022)

O I_1 é calculado pela equação 1,

$$I_1 = \frac{(V_B - V_A) \times c \times 12,69}{M} \quad (1)$$

na qual,

V_B é o volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na titulação do branco em mL

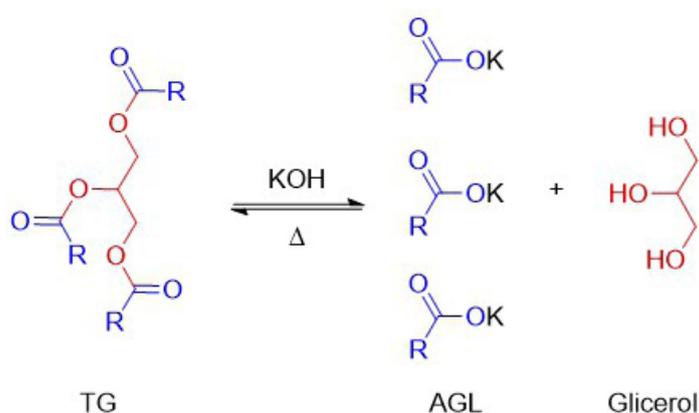
V_A é o volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na titulação da amostra em mL

c é a concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mol L^{-1}

M é a massa de amostra em g.

O índice de saponificação (I_s), por sua vez, expressa a quantidade de KOH em mg necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura e estima, indiretamente, a quantidade de ácidos graxos de alta ou baixa massa molecular. O ensaio consiste, primeiro, em transformar os triglicerídeos em sais de ácidos graxos, por hidrólise alcalina, e a seguir, titular a base remanescente com solução de HCl. A reação é apresentada na Figura 29 (FERREIRA *et al.*, 2022; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008-; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MARQUES *et al.*, 2008).

Figura 29 – Reação de saponificação de triglicerídeos.



Fonte: elaborado pelos autores com dados do Ferreira *et al.* (2022)

O índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molar média dos triglicerídeos, sendo estimado pela equação 2, (FERREIRA *et al.*, 2022; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008-; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MARQUES *et al.*, 2008)

$$I_S = \frac{(V_B - V_A) \times c \times 28,05}{M} \quad (2)$$

na qual:

V_B é o volume de solução de HCl consumido na titulação do branco em mL

V_A é o volume de solução de HCl consumido na titulação da amostra em mL

c é a concentração da solução de HCl em mol L⁻¹

M é a massa de amostra em g.

Os índices de iodo e de saponificação de alguns óleos e gorduras são apresentados na Tabela 5 (FERREIRA *et al.*, 2022).

Tabela 5 – Índices de iodo (I_I) e de saponificação (I_S) de alguns óleos e gorduras.

	Coco	Sebo	Banha	Algodão	Soja	Girassol	Linhaça
I_I (g I_2 por 100 g)	15	42	50	105	125	130	170
I_S (mg KOH por g)	247	200	200	195	195	190	190

Fonte: elaborado pelos autores com dados do Ferreira *et al.* (2022)

O índice de saponificação (I_S) varia pouco entre os exemplos da Tabela 5 e é observado na faixa de 190 a 200 mg KOH por g de amostra, exceto para a gordura de coco, que é 247 mg KOH por g de amostra. De fato, a massa molar média mais baixa de seus triglicerídeos exige uma maior quantidade de base por unidade de massa saponificada. Já o índice de iodo (I_I) é muito mais sensível à natureza da fonte graxa e variou entre 15 e 170 g I_2 por 100 g. Os resultados são esperados, uma vez que os teores de ácidos graxos insaturados nas gorduras são baixos com conseqüente menor consumo do halogênio por unidade de massa. Nos óleos, evidentemente, espera-se o oposto (FERREIRA *et al.*, 2022).

Os óleos são extraídos de sementes ou frutos por dois principais processos, a prensagem mecânica e a extração com solvente. O primeiro deles é o mais antigo e consiste em separar o óleo da torta, como é chamado o resíduo sólido obtido por compressão. Industrialmente, existem prensas que operam de forma contínua. A desvantagem do método é a menor eficiência e, em geral, é empregado com fontes ricas em triglicerídeos. A extração com solvente, por outro lado, faz uso de extratores sólido-líquido contínuos. Em geral, a fonte é submetida a um solvente apolar como hexano, mantido em refluxo. O método, embora apresente excelente capacidade de extração do óleo, tem como desvantagens as possibilidades de degradação térmica e de contaminação do produto (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

REFERÊNCIAS

- BRAUN, J. v. *et al.* Oxidative stability and cold filter plugging point of biodiesel blends derived from fats and soy oil. **Química Nova**, v. 43, p. 1246–1250, 2020.
- DE OLIVEIRA, D. M. *et al.* Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, p. 734–737, 2013.
- FERREIRA, P. G. *et al.* Aqui tem Química: Supermercado Parte I. Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 14, p. 185–199, 2022.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: IAL, 2008.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596–1608, 2009.
- MARQUES, M. v. *et al.* A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Analytica**, v. 33, p. 72–87, 2008.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 2–15, 2013.
- SANTOS, V. O. B. *et al.* Ésteres graxos derivados de óleos e gorduras de palmáceas: obtenção e caracterização. *Em*: TULLIO, L. (org.). **Fontes de Biomassa e Potenciais de Uso 2**. Ponta Grossa: Atena, 2020.
- VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v. 19, p. 400-407, 1996.

5. O biodiesel e a reação de transesterificação

5.1 O biodiesel: origem, vantagens e usos

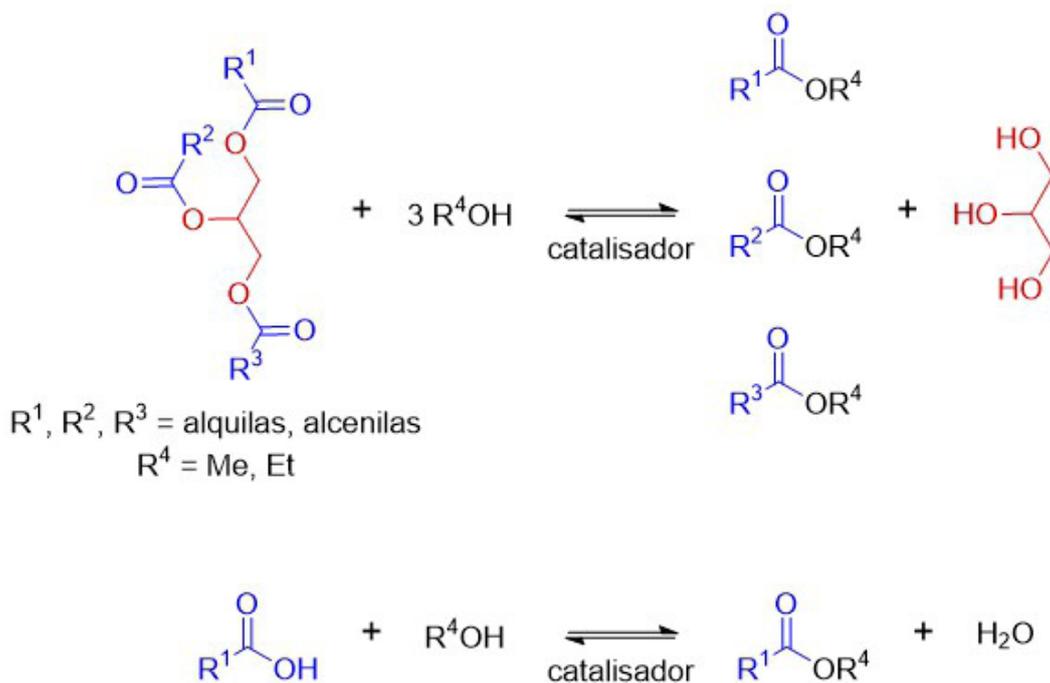
O biodiesel é um biocombustível constituído de uma mistura de ésteres graxos obtido por alcoólise de triglicerídeos ou de ácidos graxos livres, usado como substituinte parcial ou total ao diesel. Como combustível, quando comparado ao diesel, apresenta vantagens ambientais, econômicas e de eficiência. Com relação ao meio ambiente, é biodegradável e livre de compostos de enxofre que aumentam a incidência de chuvas ácidas. Por ser oxigenado, sua combustão é mais completa, evitando a emissão de CO e de material particulado, contribuindo menos para o efeito estufa, pois, para ser produzida, a biomassa usada como matéria prima absorve CO₂ da atmosfera pela fotossíntese de modo que o ciclo do CO₂ se iguala. Do ponto de vista econômico, particularmente para o Brasil, auxilia no desenvolvimento rural, levando renda inclusive para a agricultura familiar e evita a evasão de divisas pela diminuição das importações de derivados do petróleo, particularmente o diesel. Por fim, oferece maior lubricidade ao motor, apresentando ponto de fulgor mais alto, o que reduz riscos de incêndio ou explosão, além de um maior número de cetano, que garante um funcionamento mais eficiente do motor. Mas há algumas desvantagens, evidentemente. A temperatura de queima é mais alta, o que aumenta a chance de emissão de NO_x, se derivado de um óleo, tem menor estabilidade à oxidação e, se de gordura, maior tendência à cristalização a baixas temperaturas (KNOTHE; RAZON, 2017; RAMOS *et al.*, 2017; REZENDE *et al.*, 2021).

A primeira patente de produção e uso do biodiesel foi depositada da Bélgica por G. Chavane em 1937. Na ocasião, o biodiesel foi obtido por transesterificação etílica de gordura de palma e testado como combustível no transporte coletivo por um ano. Na realidade, quando inventou o motor de ignição por compressão no início do século XX, Rudolf Diesel já havia sugerido o uso de óleos de origem vegetal como combustível. A ideia, entretanto, não progrediu por duas razões. Primeiro porque, nesse período, a extração crescente de petróleo e a descoberta de novas tecnologias de refino garantiam um menor preço aos seus derivados. Em segundo lugar, com a evolução do motor, os óleos se mostravam excessivamente viscosos, dificultando a combustão e criando problemas no motor. A quebra dos triglicerídeos por meio da transesterificação produz a mistura de ésteres graxos com viscosidade até dez vezes menor do que a matéria prima que a originou. A ideia do uso do biodiesel como substituto do diesel apenas ganhou força no final do século XX como resposta ao aquecimento global (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017; SUAREZ; MENEGUETTI, 2007).

5.2 A reação de transesterificação, suas variáveis e mecanismo

A Figura 30 apresenta a obtenção do biodiesel por transesterificação de triglicerídeos e por esterificação de ácidos graxos livres (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Figura 30 – Obtenção de ésteres graxos por transesterificação de triglicerídeos (superior) e por esterificação de ácidos graxos (inferior).



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Oliveira *et al.* (2013)

A transesterificação é a alternativa mais usada industrialmente. Além dos óleos e gorduras, que são as fontes dos triglicerídeos, a reação emprega um álcool e um catalisador. Em tese, qualquer fonte graxa pode ser utilizada, contanto que o produto obtido atenda às especificações para comercialização do combustível. A escolha é definida pelo preço e pela logística. A propósito, a matéria prima corresponde a 80% do custo de produção do biodiesel (KNOTHE; RAZON, 2017; RAMOS *et al.*, 2017; REZENDE *et al.*, 2021).

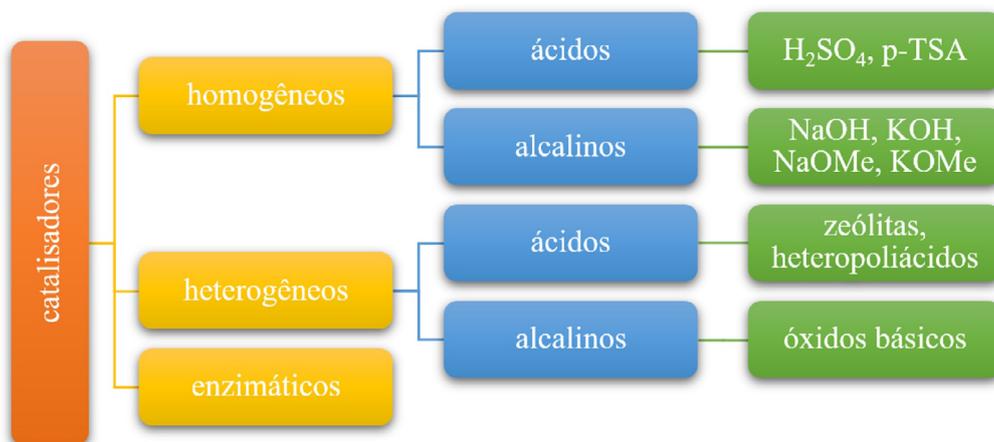
Para que o biodiesel tenha propriedades semelhantes às do diesel, é importante que o álcool utilizado tenha cadeia curta, como o metanol e o etanol. Quase a totalidade do biodiesel produzido no Brasil e no mundo é metílico. Além do custo mais baixo, o metanol é mais reativo e mais volátil. O ponto de ebulição é uma variável importante, consideran-

do-se que o álcool é usado em excesso e a fração não consumida é recuperada no final do processo por destilação. O metanol, embora possa ser obtido de biomassa, é majoritariamente produzido a partir do gás natural, que é fóssil. Nesse sentido, o biodiesel não é totalmente renovável, já que um dos insumos também não é. Nesse aspecto, o uso do etanol seria uma vantagem. Além disso, há outros aspectos positivos do biodiesel etílico como maior ponto de fulgor, número de cetano e estabilidade à oxidação do que o análogo metílico (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016).

A razão do uso do álcool em excesso é termodinâmica, uma vez que as constantes de equilíbrio, tanto na transesterificação quanto na esterificação são moderadas. O excesso do reagente força o deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos produtos, aumentando a conversão da reação e a pureza do biodiesel obtido (PINTO *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2021; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

A reação é lenta e exige o uso de temperatura e catalisador. A transesterificação aceita catálise alcalina ou ácida. A esterificação de ácidos graxos, não. Neste caso, a base empregada forma sais por reação com os ácidos graxos, isto é, sabão. A Figura 31 apresenta as principais classes e exemplos de catalisadores (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Figura 31 – Classes de catalisadores empregados na obtenção do biodiesel.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Baskar e Aiswarya (2016)

Os catalisadores podem ser divididos em três grandes grupos, os homogêneos, os heterogêneos e os enzimáticos (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Catalisadores alcalinos homogêneos como os hidróxidos e os alcóxidos de sódio ou potássio são os mais empregados na obtenção do biodiesel por transesterificação. Os primeiros são mais baratos, mas produzem H_2O na etapa de ativação do nucleófilo, o que provoca o consumo dos triglicerídeos ou dos ésteres graxos com formação de sabão. Como consequência, a conversão é baixa e as etapas de isolamento e purificação do biodiesel são mais demoradas em razão das emulsões que se formam. Entre os alcóxidos, o metóxido de sódio é o mais comum, entretanto, é pirofórico e, por segurança, é comercializado na forma de soluções em metanol. Na rota metílica, a reação é, em geral, conduzida na temperatura de refluxo do álcool que é usado em uma razão molar de até 12:1 com relação aos triglicerídeos. A quantidade de catalisador é comumente expressa como percentual em massa também com relação aos triglicerídeos e varia de 0,5 a 1,5%. Nestas condições, 1 h de reação é suficiente para fornecer o biodiesel com alta conversão e teor de ésteres graxos que atenda às especificações de comercialização (KNOTHE; RAZON, 2017; PINTO *et al.*, 2005; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

A catálise ácida homogênea faz uso de ácidos minerais como o H_2SO_4 concentrado ou orgânicos como o *p*-toluenossulfônico (*p*-TSA). Nestes casos, a razão molar é mais alta podendo alcançar 30:1 e os tempos de reação, mais longos. Por outro lado, as conversões são mais altas, pois não há a formação de sabão, e a purificação, mais rápida. Especial atenção deve ser dada à lavagem do produto, para que o índice de acidez não ultrapasse o limite da especificação. A presença de ácidos no biodiesel pode acelerar a sua decomposição e causar corrosão em tanques e nos motores (KNOTHE; RAZON, 2017; PINTO *et al.*, 2005; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

As catálises, alcalina e ácida, podem ser usadas de forma associada, somando as vantagens de uma e de outra. Um procedimento que usa esta estratégia é chamado de *Transesterification Double Steps Process* (TDSP) e aplica-se tanto à rota metílica quanto etílica. Qualquer que seja a rota, KOH é usado na primeira etapa e H_2SO_4 na segunda. A inversão do pH faz com que algum carboxilato, isto é, sabão, que tenha sido formado na primeira etapa converta-se a ácido graxo. Na segunda etapa, os ácidos graxos são esterificados e os triglicerídeos remanescentes, transesterificados (GUZZATTO *et al.*, 2012; GUZZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011).

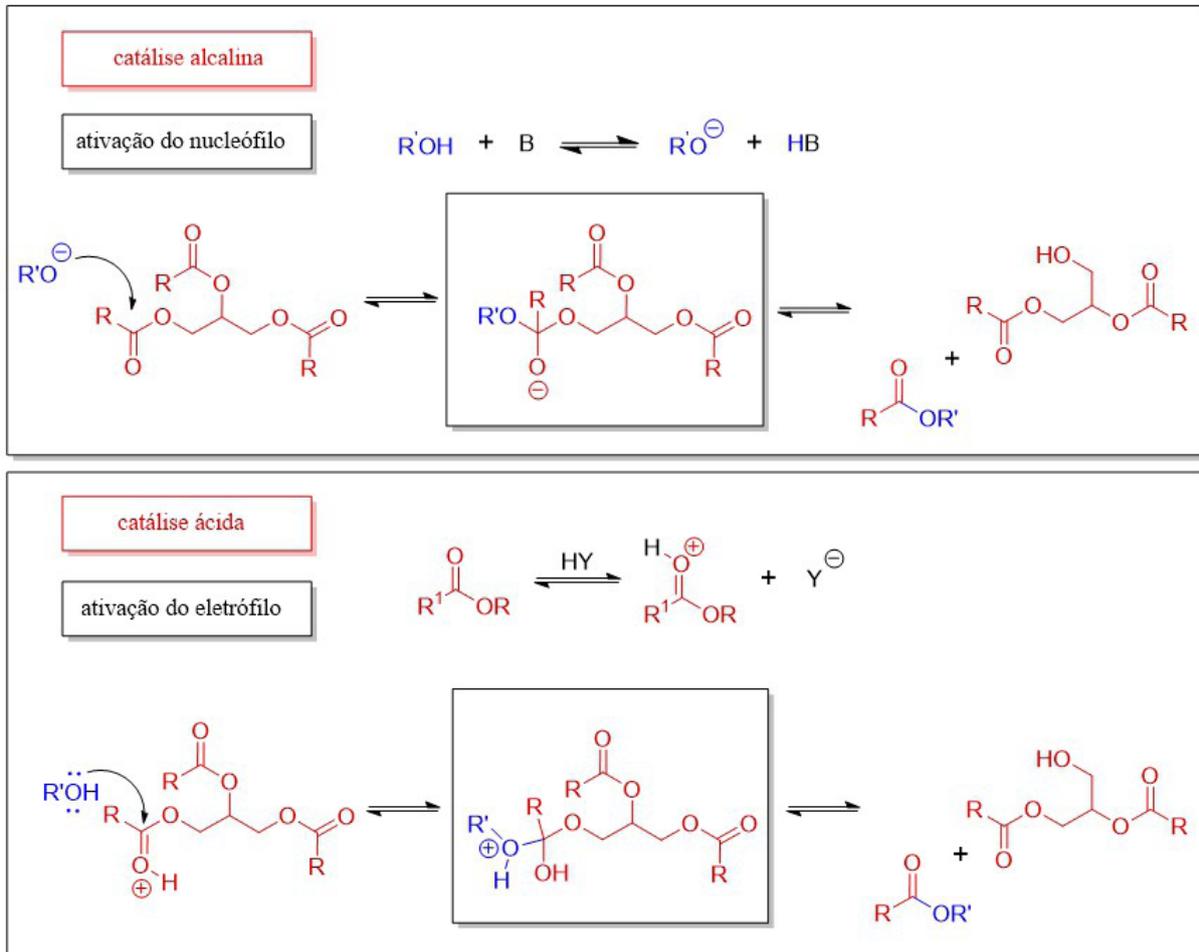
A catálise heterogênea tem a vantagem de permitir a recuperação e reutilização do catalisador no final do processo. Alguns exemplos são as zeólitas, a sílica e a alumina, as quais podem apresentar propriedades catalíticas, mas são mais frequentemente utilizadas como suporte. Outras possibilidades são as resinas trocadoras de íons, os hidróxidos lamelares duplos e os compostos de coordenação. Na catálise heterogênea, a atividade

do catalisador e a possibilidade de reutilização dependem muito da técnica empregada na sua obtenção, a qual define características como área superficial, porosidade e resistência mecânica (BRAUN *et al.*, 2021; CORDEIRO *et al.*, 2011).

Alternativamente aos chamados catalisadores químicos, há as lipases, enzimas que atuam sobre os triglicerídeos. O uso de enzimas em síntese orgânica não é novo, ainda que relativamente menos frequente. As enzimas são altamente seletivas e eficientes, fornecendo, em geral, produtos com alto grau de pureza e rendimento. Por outro lado, são caras e muito sensíveis ao meio. Para aumentar a estabilidade da enzima e a chance de reuso sem perda de atividade, a melhor estratégia é o uso das lipases imobilizadas. Neste caso, a enzima é suportada em outros materiais por adsorção, formação de ligações iônicas ou encapsuladas em polímeros, por exemplo (ZHAO *et al.*, 2015).

A transesterificação é uma reação típica de ésteres e, como tal, ocorre por mecanismo de substituição nucleofílica acílica, conforme observado na Figura 32. Na catálise alcalina, a velocidade da reação é promovida pela ativação do nucleófilo. Neste caso, o álcool é transformado na sua base conjugada, que é mais reativa. Na catálise ácida, por ativação do eletrófilo. A carbonila do triglicerídeo é uma base de Lewis e é protonada na presença de um ácido de Bronsted, ou complexada com um ácido de Lewis. Qualquer que seja o caso, o resultado é uma carga parcial positiva mais alta no carbono da carbonila. O mecanismo propriamente dito ocorre em duas etapas. Primeiro, há a ligação do nucleófilo à carbonila, o que é acompanhado por uma mudança de geometria e de hibridização do carbono. Forma-se o chamado intermediário tetraédrico. Na etapa seguinte, a carbonila é restaurada com a eliminação do grupo de saída (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; SUAREZ *et al.*, 2007).

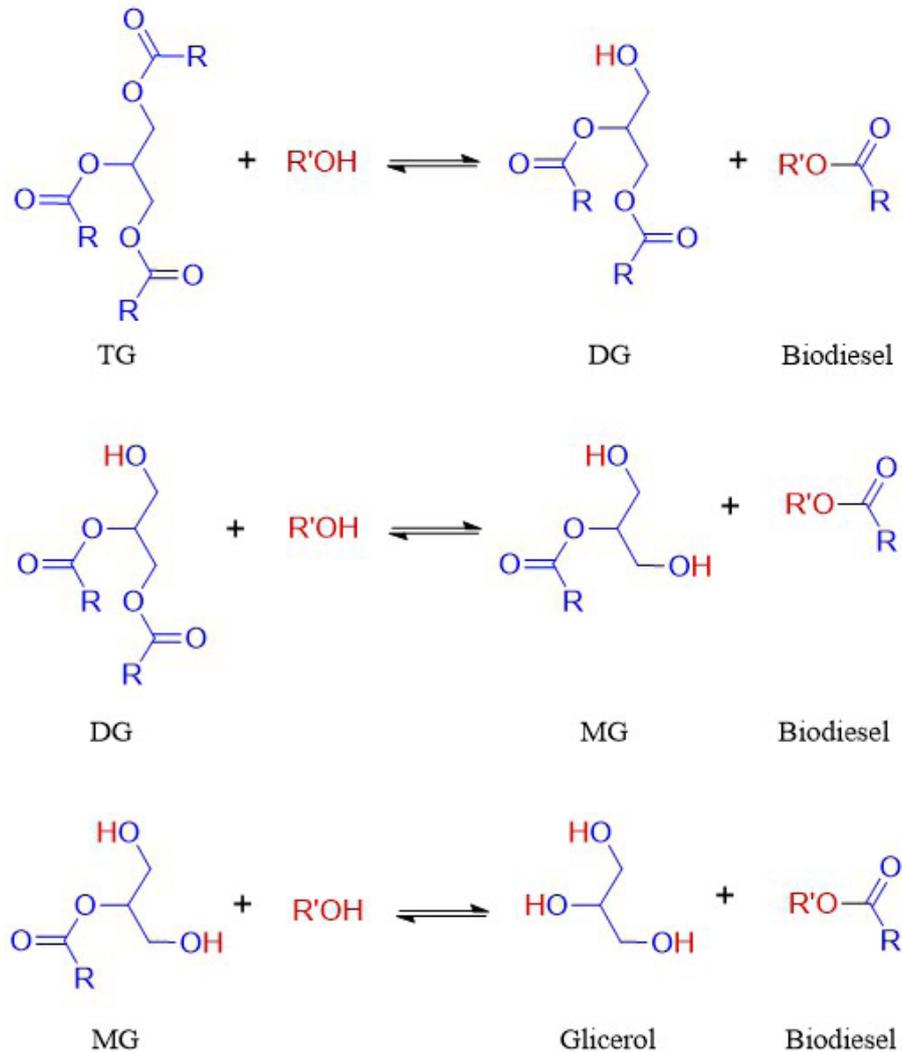
Figura 32 – Mecanismo da alcoólise de um triglicerídeo: catálise alcalina (superior) e ácida (inferior).



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Oliveira *et al.* (2013), de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998) e de Suarez *et al.* (2007)

Na reação do triglicerídeo, o grupo de saída é o diglicerídeo ou a sua base conjugada, dependendo da catálise. A transesterificação completa envolve três ciclos com substituições sucessivas em cada uma das três carbonilas. Em cada ciclo, uma unidade de álcool é consumida e uma de biodiesel formada. Os intermediários são o di e o monoglicerídeo. A transesterificação completa é mostrada na Figura 33 (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; SUAREZ *et al.*, 2007).

Figura 33 – Os três ciclos da transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Oliveira *et al.* (2013), de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998) e de Suarez *et al.* (2007)

5.3 O isolamento e a purificação do biodiesel

O isolamento e a purificação do biodiesel dependem do álcool, metanol ou etanol, do tipo de catalisador, homogêneo ou heterogêneo, ácido ou alcalino, do tipo de reação, transesterificação ou esterificação, e do processo, contínuo ou batelada, utilizados. Qualquer que seja o caso, cabe observar que o álcool é usado em excesso (ATADASHI *et al.*, 2011; ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017).

Os produtos da transesterificação são a mistura dos ésteres graxos e o glicerol, os quais são imiscíveis. Sempre é importante lembrar que a imiscibilidade resulta na for-

mação de fases separadas, o que não impede a contaminação de um líquido no outro, especialmente quando emulsões são formadas. Na catálise alcalina homogênea por rota metálica, quando os alcóxidos são o catalisador de escolha, encerrada a agitação no reator, a separação das fases é imediata. Se hidróxidos são usados, a formação de sabão favorece as emulsões e dificulta a separação, que pode se tornar bastante demorada. O metanol em excesso separa-se junto ao glicerol. Na rota etílica, por outro lado, a maior solubilidade do álcool em uma e em outra fase acaba por formar uma mistura homogênea e alguma estratégia que force a separação deve ser usada. Uma alternativa é a evaporação do etanol em excesso, mais volátil do que os demais componentes da mistura. Cabe lembrar que a reação é reversível e a retirada do álcool pode ocasionar uma diminuição na conversão. Outra possibilidade, é a adição de glicerol à mistura. Pequenas quantidades do coproduto modificam a composição da mistura ternária e causam a separação das fases (GUZZATTO *et al.*, 2012; GUZZATTO; DE MARTINI; SAMIOS, 2011). Além da separação por gravidade, a centrifugação pode ser utilizada no isolamento do biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011).

O excesso de álcool pode ser recuperado da fase polar por destilação à pressão reduzida. Alguma contaminação sempre resta no glicerol, o que limita o seu aproveitamento posterior, principalmente quando o álcool utilizado é o metanol, em razão da sua toxicidade (BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017).

Na sequência, o biodiesel é lavado com água para eliminar os contaminantes, os quais incluem o catalisador, o álcool, o glicerol e os intermediários. Triglicerídeos não convertidos não são retirados na lavagem e permanecem como contaminante no biodiesel. Por fim, os voláteis são eliminados, em geral, por destilação à pressão reduzida (ATADASHI *et al.*, 2011; ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017).

A purificação por lavagem tem as desvantagens do consumo de água e da geração de resíduos líquidos, o que aumenta o custo de produção. Uma alternativa é a lavagem a seco com o emprego de adsorventes como o magnesol, que é um silicato de magnésio. O sólido finamente pulverizado é adicionado ao biodiesel e mantido em agitação. A seguir, o adsorvente é retirado por sucessivas etapas de filtração. Além dos adsorventes, há outras formas de lavagem a seco, que podem incluir resinas trocadoras de íons ou membranas (ATADASHI *et al.*, 2011; ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; BATENI; SARAEIAN; ABLE, 2017).

REFERÊNCIAS

- ATADASHI, I. M. *et al.* Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, p. 4239–4251, 2011.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437–443, 2011.
- BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 2016.
- BATENI, H.; SARAIEAN, A.; ABLE, C. A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. **Biofuel Research Journal**, v. 4, p. 668–690, 2017.
- BRAUN, J. v. *et al.* Microwave heating and synthesis method influence in SiO₂-ZrO₂ mixed oxides preparation and its use as heterogeneous catalyst for biodiesel obtainment. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, p. 921–934, 2021.
- CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477–486, 2011.
- DE OLIVEIRA, D. M. *et al.* Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, p. 734–737, 2013.
- DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, 2016, p. 168–179, 2017.
- GUZZATTO, R. *et al.* Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, p. 197–203, 2012.
- GUZZATTO, R.; DE MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2083–2088, 2011.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63, 2013.
- PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313–1330, 2005.
- RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 317, 2017.

REZENDE, M. J. C. *et al.* Biodiesel: an overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 1301–1344, 2021.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199–210, 1998.

SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: Some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, p. 667–676, 2007.

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

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319–333, 2016.

ZHAO, X. *et al.* Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 182–197, 2015.

6. As propriedades e as especificações do biodiesel

Para que possa ser comercializado, o biodiesel deve atender a um conjunto de especificações. No Brasil, quem estabelece as especificações, define metodologias de ensaio e fiscaliza a garantia de qualidade do biodiesel comercializado é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O relatório de conformidade do biodiesel inclui 24 características, entre elas, propriedades físicas, composição e impurezas, propriedades químicas e de performance (ANP, 2014). Em geral, as características variam pouco com a natureza da matéria prima e dependem mais da eficiência do processo de obtenção do biodiesel e das condições de armazenamento. Algumas propriedades como a estabilidade à oxidação e a tendência à cristalização, por outro lado, são altamente dependentes da origem do biodiesel e serão tratadas de forma mais detalhada nas próximas seções.

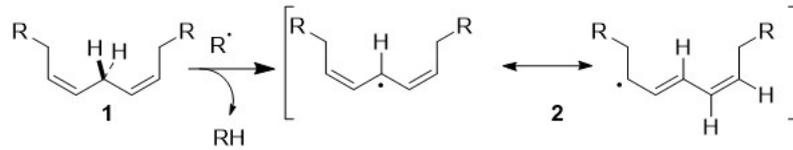
6.1 A estabilidade oxidativa do biodiesel

O biodiesel, especialmente aquele que deriva de óleos como o de soja, milho e girassol, contém quantidades expressivas de ésteres graxos di-insaturados. Olefinas oxidam-se ao ar por mecanismo radicalar cuja reação em cadeia inicia com a quebra de uma ligação C-H de uma posição alílica. Fatores como luz, umidade, metais, calor e microrganismos aceleram a degradação do biodiesel por oxidação. O diesel, ao contrário do biodiesel, não contém olefinas e sofre menos com a ação do ar (BRAUN *et al.*, 2020; SCHAUMLÖFFEL *et al.*, 2021).

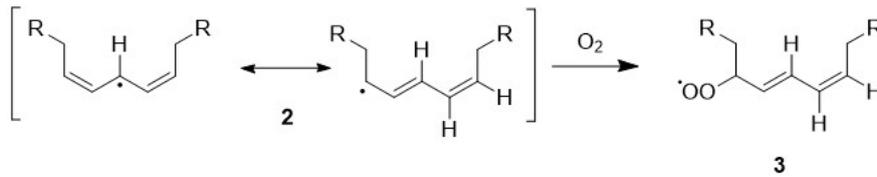
Os metilenos alílicos são aqueles vizinhos a uma ligação dupla e estão presentes em todos os ésteres graxos insaturados, como o oleato (C18:1), o lionoleato (C18:2) e o linolenato (C18:3). Estes últimos apresentam também metilenos *bis*-alílicos, que são aqueles que separam duas ligações duplas. Os radicais alílicos formam-se com facilidade na presença do oxigênio do ar ou de qualquer iniciador da reação em cadeia, pois são estabilizados por ressonância. Forma-se um sistema de três carbonos com hibridização sp^2 compartilhando três elétrons deslocalizados. Quando a ligação CH que sofre a cisão homolítica é *bis*-alílica, a ressonância envolve cinco carbonos e cinco elétrons, o que estabiliza mais fortemente o radical livre, facilitando a sua formação. De fato, a velocidade de oxidação do linoleato (C18:2), que contém um metileno *bis*-alílico é cerca de 40 vezes maior do que no oleato (C18:1) e no linolenato (C18:3), que possui dois metilenos *bis*-alílicos a probabilidade dobra e a velocidade da reação é de 80 vezes (KNOTHE; RAZON, 2017). A Figura 34 apresenta o mecanismo da oxidação de um metileno *bis*-alílico (BRAUN *et al.*, 2020; DANTAS *et al.*, 2011).

Figura 34 – Mecanismo da oxidação de um metileno *bis*-alílico por ação do O₂.

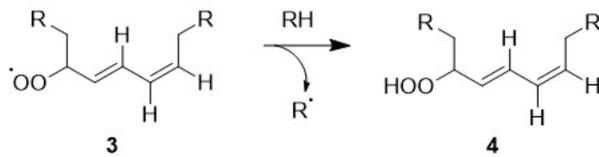
Primeira Etapa - Formação do radical *bis*-alílico



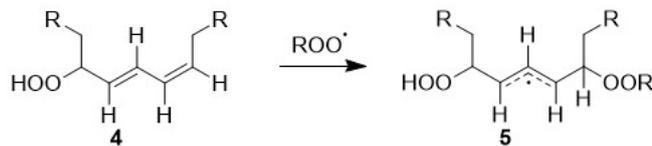
Segunda Etapa - Formação do radical peróxido



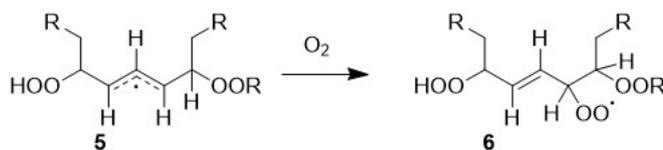
Terceira Etapa - Formação do hidroperóxido



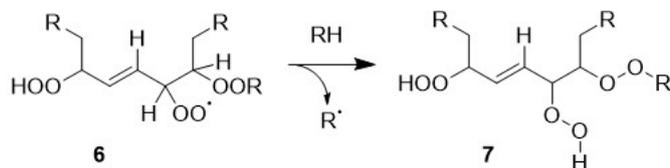
Quarta Etapa - Adição radicalar à dupla ligação



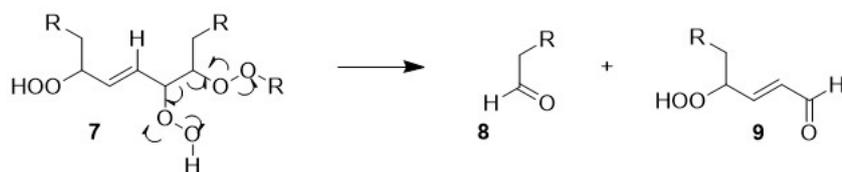
Quinta Etapa - Oxidação do hidroperóxido



Sexta Etapa - Formação do hidroperóxido



Sétima Etapa - Terminação: formação de produtos secundários de oxidação



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Braun *et al.* (2020)

A estabilidade à oxidação do biodiesel é expressa como período de indução (PI), propriedade estimada em um equipamento de nome Rancimat. No ensaio, o biodiesel é colocado em um vaso aquecido a 110 °C, onde é submetido à passagem de uma corrente de ar com uma vazão determinada. Em condições de alta temperatura e oxigênio abundante, o biodiesel é oxidado de forma acelerada. Os produtos de oxidação são compostos carbonilados de cadeias mais curtas e, portanto, mais voláteis, e são arrastados pela corrente de ar para um segundo vaso contendo uma solução aquosa. Os produtos de degradação dissolvidos na solução alteram a sua condutividade elétrica, que é monitorada ao longo do tempo. O momento em que a condutividade sofre um aumento abrupto é chamado de período de indução (PI), medido em horas (PULLEN; SAEED, 2012; YAAKOB *et al.*, 2014). Quanto menor o PI, menos estável é o biodiesel. A Resolução 798 da ANP (ANP, 2019) estabelece que o PI do biodiesel deve ser igual ou maior a 12 h. Além disso, normatiza a adição de antioxidantes.

A Tabela 6 apresenta os períodos de indução (PI) de biodieseis metílicos não aditivados derivados de óleos e gorduras diversos e seus teores de ésteres graxos di e tri-insaturados (BRAUN *et al.*, 2020; JEMIMA ROMOLA *et al.*, 2021; MOSER, 2016).

Tabela 6 – Períodos de indução (PI) de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras e seus teores de ésteres graxos poli-insaturados (Σ AGPI).

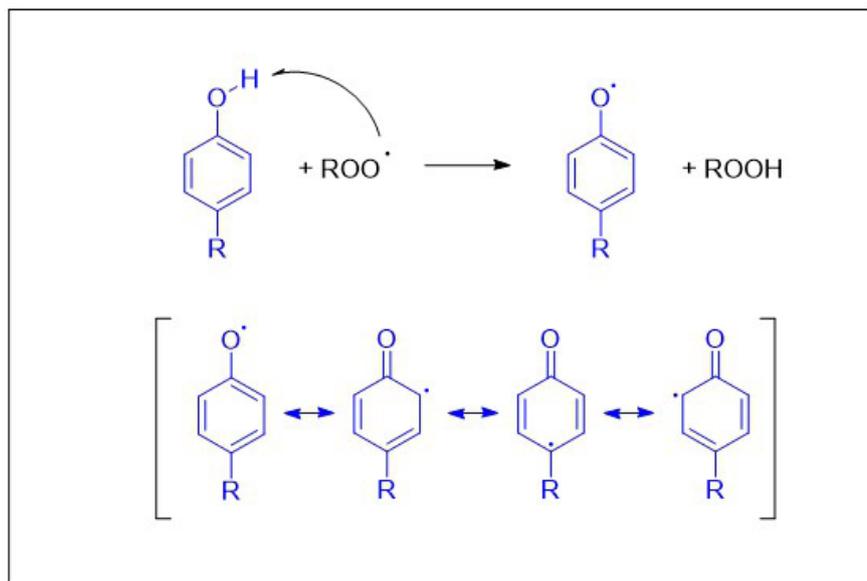
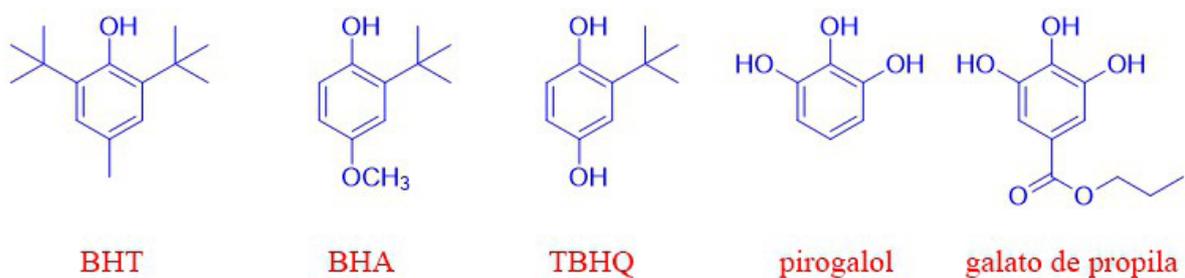
	ΣAGPI (%)	PI (h)
Linhaça	72,2	2,2
Soja	60,7	3,8
Canola	26,1	9,1
Banha	17,9	9,4
Palma	11,6	13,9
Sebo	1,4	>15

Fonte: elaborado pelos autores com dados de Braun *et al.* (2020), de Jemima Romola *et al.* (2021) e de Moser (2016)

A Tabela 6 mostra o efeito do somatório dos ésteres graxos di e tri-insaturados no período de indução do biodiesel. Cabe salientar que o biodiesel de canola contém 66% de ésteres monoinsaturados que, de fato, pouco contribuem na tendência deste biodiesel à oxidação.

Para preservar o biodiesel, são utilizados os mesmos antioxidantes empregados nos óleos alimentícios. Em geral, são compostos fenólicos alquilados ou não, que tem a capacidade de interromper a reação em cadeia que degrada os metilenos alílicos dos triglicerídeos ou de seus ésteres graxos. As estruturas de alguns antioxidantes fenólicos comerciais e o princípio de ação são apresentadas na Figura 35 (RAMOS *et al.*, 2017; RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2014)

Figura 35 – Antioxidantes utilizados na preservação de óleos comestíveis e do biodiesel.



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Ramos *et al.* (2017)

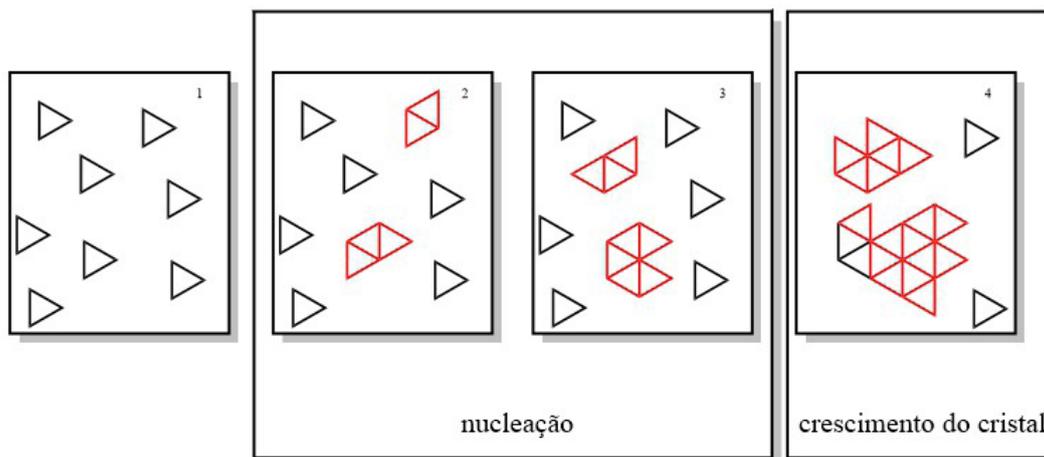
6.2 As propriedades a frio do biodiesel

Se, por um lado, biodieseis derivados de óleos têm a desvantagem da falta de estabilidade à oxidação, os de gordura, por sua vez, apresentam a tendência à formação de cristais a temperaturas mais baixas.

No capítulo 3, as relações entre a estrutura dos ácidos graxos e seus pontos de fusão foram discutidas. Embora os ésteres graxos tenham pontos de fusão diferentes dos ácidos graxos de mesmas características, as tendências quanto ao tamanho das cadeias e à presença de ligações olefínicas são as mesmas. A propósito, após a transesterificação, a composição do biodiesel obtido em termos de ácidos graxos permanece a mesma da fonte da qual deriva. Em resumo, biodieseis com maiores teores de palmitato e estearato podem cristalizar sob resfriamento.

O mecanismo de cristalização, de uma maneira bastante simplificada, pode ser entendido em duas etapas. Com a redução da temperatura, a energia das moléculas diminui e as forças de interação intermoleculares as forçam ao agrupamento. Esta etapa é chamada de nucleação, é quando os primeiros cristais, ainda não percebidos a olho nu, se formam. Uma vez que os núcleos estão formados, a tendência é de que haja um crescimento do cristal nas três dimensões, o que corresponde à segunda etapa. A Figura 36 ilustra o mecanismo de cristalização (MOSER, 2016; SIA *et al.*, 2020).

Figura 36 – Etapas da cristalização: nucleação e crescimento do cristal.

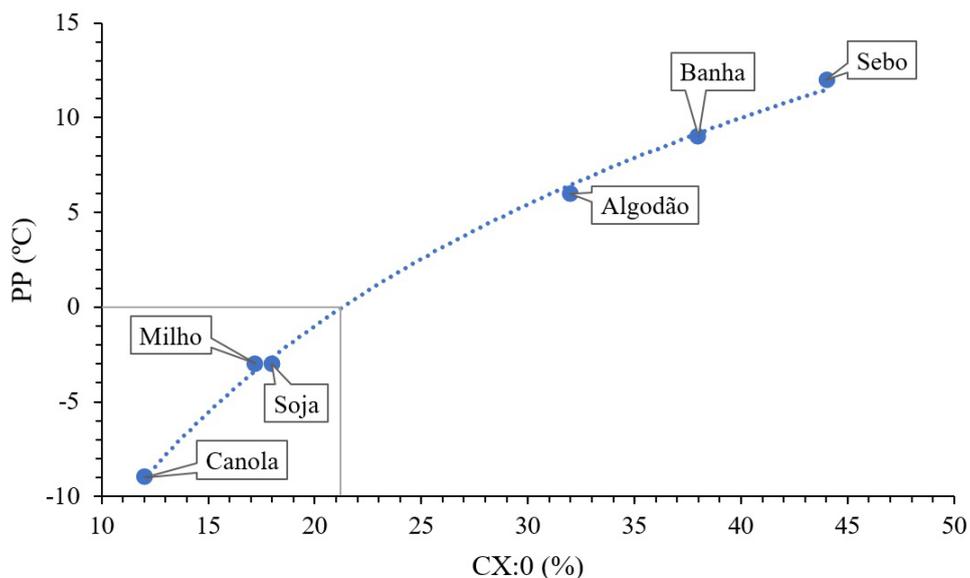


Fonte: elaborado pelos autores com dados de Moser (2016) e de Sia *et al.* (2020)

Quando uma substância pura no estado líquido é submetida ao resfriamento, a velocidade do crescimento do cristal é igual ou superior a de nucleação. Se, por outro lado, o líquido é formado por uma mistura, a segunda etapa é lenta. Neste caso, não há um ponto de congelamento, mas um intervalo de temperatura que define o início e o fim do processo. Uma forma visual de estabelecer os limites da cristalização de uma mistura é a determinação dos seus pontos de névoa e de fluidez. O ponto de névoa (CP, do inglês,

cloud point) corresponde à temperatura em que um líquido, quando submetido ao resfriamento, permite a visualização dos primeiros cristais. Sob contínuo resfriamento, a massa sólida cresce, mas o líquido com ela em equilíbrio ainda tem a capacidade escoar. O ponto de fluidez (PP, do inglês, *pour point*) corresponde à última temperatura em que o escoamento ainda é percebido. As chamadas propriedades a frio do biodiesel incluem, ainda, o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP, do inglês, *cold filter plugging point*). O ensaio é realizado em um equipamento padronizado e o biodiesel é submetido a decréscimos de resfriamento de grau em grau. Em cada etapa, um dado volume do líquido é succionado e deixado atravessar um filtro padrão por gravidade. À medida que os microcristais se formam, acumulam-se sobre o filtro dificultando a passagem do líquido. Como consequência, a vazão diminui e o tempo de filtração aumenta. Quando o tempo ultrapassa 60 s, a temperatura é anotada como ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP). Não há uma relação direta entre as três propriedades, mas a ordem decrescente deve ser ponto de névoa, ponto de entupimento e ponto de fluidez. De toda forma, espera-se que qualquer dos três parâmetros decresça à medida que o teor de ésteres graxos saturados diminui. A Figura 37 apresenta os pontos de fluidez de biodieseis derivados de óleos e de gorduras em função dos teores de ésteres graxos saturados (CX:0) (PAULINO *et al.*, 2020).

Figura 37 – Efeito do teor de ésteres graxos saturados (CX:0) do biodiesel no seu ponto de fluidez (PP)



Fonte: elaborado pelos autores com dados de Paulino *et al.* (2020)

A Figura 37 indica o crescimento do ponto de fluidez de forma logarítmica com o teor de ésteres graxos saturados. Pela curva, biodieseis com teores de ésteres saturados acima de 21 % teriam PP positivo.

Há formas de baixar o ponto de fluidez do biodiesel e tornar seu uso mais seguro, como a aditivação, a *winterização* e a formação de blendas. Os aditivos devem dificultar a formação do cristal. Para tanto, devem possuir características estruturais que prejudiquem o empilhamento e organização das moléculas. Ésteres graxos obtidos de álcoois ramificados são uma possibilidade. Entretanto, é necessário ter presente de que o aditivo não pode tirar o biodiesel das especificações. Uma segunda possibilidade é a *winterização*. Neste caso, o biodiesel é resfriado para forçar parte dos ésteres graxos saturados a cristalizar. A seguir, a mistura é filtrada. O líquido obtido terá o teor de ésteres saturados mais baixo, com menor tendência à cristalização (DWIVEDI; SHARMA, 2014). Por fim, resta a formação de blendas de um biodiesel derivado de um óleo com outro, derivado de uma gordura. Neste sentido, a blenda terá somada as vantagens de um e de outro, com maior estabilidade à oxidação que o primeiro e menor tendência à cristalização que o segundo (BRAUN *et al.*, 2020).

REFERÊNCIAS

ANP. **Resolução 45**. Brasília, 2014. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>, acessado em dezembro de 2022.

ANP. **Resolução 798**. Brasília, 2019. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=381216>, acessado em dezembro de 2022.

BRAUN, J. v. *et al.* Oxidative stability and cold filter plugging point of Biodiesel blends derived from fats and soy oil. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1246–1250, 2020.

DANTAS, M. B. *et al.* Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773–778, 2011.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 650-656, 2014.

JEMIMA ROMOLA, C. v. *et al.* A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111109, 2021.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

MOSER, B. R. Fuel property enhancement of biodiesel fuels from common and alternative feedstocks via complementary blending. **Renewable Energy**, v. 85, p. 819–825, 2016.

PAULINO, I. B. *et al.* Ponto de fluidez, viscosidade e densidade de biodieseis etílicos derivados de óleos e gorduras. *Em*: TULLIO, L. (org.). **Fontes de Biomassa e Potenciais de Uso 2**. Ponta Grossa: Atena, 2020. v. 27, p. 293–300.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 317, 2017.

RIZWANUL FATTAH, I. M. *et al.* Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356–370, 2014.

SCHAUMLÖFFEL, L. S. *et al.* Vegetable tannins-based additive as antioxidant for biodiesel. **Fuel**, v. 292, p. 120198, 2021.

SIA, C. B. *et al.* Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, p. 101514, 2020.

YAAKOB, Z. *et al.* A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, 2014.

Os autores



Luiz Antonio Mazzini Fontoura é Bacharel em Química (1986) e Mestre em Química (1989) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Doutor em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), tendo, em todas as etapas, a Síntese Orgânica como principal área de concentração. Ingressou na Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) como professor em 1990 e como pesquisador na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) no ano seguinte. Como docente, tem atuado em Química Orgânica, Análise Instrumental e Tecnologia Química. Na Fundação, participou de projetos nas áreas de alimentos e combustíveis. Em 2018, passou a dedicar-se exclusivamente à ULBRA, ingressando no Programa de Pós-Graduação em Materiais e Processos Sustentáveis e, mais recentemente, no Centro de Pesquisa em Produto e Desenvolvimento. Atualmente, seus projetos de pesquisa têm como principais temas a oleoquímica, a ressonância magnética nuclear quantitativa e a síntese de heterociclos com propriedades farmacológicas.



Samuel José Santos é Bacharel em Química Industrial (2018) pela Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) e Mestre em Química (2020) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) tendo a Síntese Orgânica como área de concentração. Atualmente, segue na mesma instituição expandindo a linha de pesquisa no doutora-

do. Ao longo da pós-graduação, seus projetos têm tido como alvo sintético heterociclos com potencial atividade farmacológica. Seu primeiro contato com a pesquisa em oleoquímica ocorreu ainda durante os anos de graduação, quando recebeu bolsa PROBITI na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). Desde a graduação, participa como colaborador no Centro de Pesquisa em Produto e Desenvolvimento (CEPPED) na ULBRA, onde entre outros temas, desenvolve metodologias analíticas por Ressonância Magnética Nuclear Quantitativa.



Marcelo Volpato Marques é Bacharel em Química pela Universidade Luterana do Brasil – ULBRA (2006), mestre em Química Orgânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (2010) e doutor em Química Orgânica pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC (2014). No período de 2014 a 2017, fez pós-doutorado desenvolvendo projeto em Físico-Química Orgânica na mesma universidade. Entre 2007 e 2008, teve passagem pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, onde foi bolsista DTI do CNPq em projetos na área do Biodiesel. Seus principais temas de pesquisa envolvem síntese orgânica, análise orgânica, físico-química orgânica e tecnologia orgânica. Foi vencedor do Prêmio ABQ-RS de Química em 2006 com o tema Combustíveis Alternativos. Desde 2017 é servidor público do Instituto Federal Catarinense (IFC) como Técnico de Laboratório Área – Química. Entre 2018 e 2020, foi coordenador de pesquisa e inovação do *Campus* Fraiburgo. Em 2020, assumiu sua posição atual como coordenador de pós-graduação na Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação do IFC.

A Revolução Industrial no século XIX, encontrou no carvão sua principal fonte energética. A popularização do automóvel e outros veículos de transporte terrestre, na primeira metade do século XX, revolucionou a indústria do petróleo e fez dele a parcela mais importante da matriz energética do planeta. Assim como o carvão, o petróleo é um combustível fóssil e tende a se esgotar. Além disso, à queima de combustíveis, não apenas, mas principalmente os fósseis, têm sido atribuídos problemas ambientais como o aquecimento global e a chuva ácida. Por estas razões, espera-se que no século XXI fontes fósseis de energia sejam substituídas pelas chamadas renováveis como o vento, os recursos hídricos, a luz do sol e a biomassa. Esta última, a propósito, pode ser compreendida como a principal forma de armazenamento da energia solar, mecanismo presente em organismos fotossintetizantes. Vegetais sacarídeos e amiláceo, há décadas, vem sendo empregados na obtenção de etanol combustível, alternativa renovável a gasolina usada em veículos leves. Óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, por outro lado, mais recentemente, têm sido empregados na produção de biodiesel, biocombustível substituto ao diesel de petróleo para uso em veículos pesados. O Brasil, no passado, optou e tornou-se dependente de sua malha rodoviária para o transporte de pessoas e de cargas. Neste sentido, o diesel corresponde quase à metade de todo o combustível consumido no país para no setor de transporte. Cerca de duas décadas atrás, preocupado com as questões ambientais e também com a importância do diesel na matriz energética, o país tornou a adição do biodiesel no diesel comercializado obrigatória. Em 2022, foi o segundo maior produtor mundial. Este livro apresenta o espectro de fontes energéticas fósseis e renováveis, as principais alternativas de biocombustíveis e, pela importância que representa ao Brasil, o biodiesel, suas matérias primas, processos químicos de obtenção e propriedades.



editora **IFC**



**Associação Brasileira
das Editoras Universitárias**