



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ANNA OLIVYA GOMES LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BLENDS DE
BIODIESEL DE SOJA E GIRASSOL**

FORTALEZA
2016

ANNA OLIVYA GOMES LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BLENDS DE
BIODIESEL DE SOJA E GIRASSOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria
Alexsandra de Sousa Rios

**FORTALEZA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências Humanas

L696f Lima, Anna Olivya Gomes.
Síntese e caracterização físico-química de blendas de biodiesel de soja e girassol./ Anna Olivya
Gomes Lima. – 2016.
65 f. : il. ; color.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento
de Engenharia Química, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Alexandra de Sousa Rios

1. Biocomustíveis. 2. Energia – Fontes alternativas. 3. Engenharia de Petróleo I. Título.

CDD 378.010981

ANNA OLIVYA GOMES LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BLENDS DE
BIODIESEL DE SOJA E GIRASSOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria
Alexsandra de Sousa Rios

Aprovada em ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Alexsandra de Sousa Rios (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr^ª. Ada Amélia Sanders Lopes
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

AGRADECIMENTOS

"A gratidão é um dos sentimentos, a qual denota a essência do homem. É por intermédio deste, que o aprendizado da nossa não autossuficiência aflora e a aceitação de que sempre necessitaremos do próximo se dá humildemente..."

(Autor desconhecido)

A Deus, por ter me dado forças, paciência e coragem para trilhar mais essa jornada.

Aos meus pais, pelo incentivo, apoio, sacrifícios e renúncias durante toda a vida e por acreditarem no meu potencial.

Aos meus irmãos, Aline Maria Gomes Lima, Klênio Fábio Gomes Lima e Marcos Roberto Oliveira Lima por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Aos meus Professores, pelo incentivo e conhecimento adquirido durante toda a minha formação.

À minha orientadora, Professora Dr^a. Maria Alexandra de Sousa Rios pela orientação e por acreditar no meu trabalho.

Ao Jailson Silva Rodrigues e Érika de Almeida Sampaio Braga pela amizade, apoio, paciência e direcionamento na realização deste trabalho.

À Wanessa Costa pela disponibilidade e ajuda nos experimentos.

Ao Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) pela rica experiência adquirida durante o período de estágio e pela oportunidade de desenvolvimento do meu trabalho de conclusão.

Aos amigos que eu conquistei durante esse período de faculdade, pelo carinho, amizade, alegres momentos de descontração e ajuda na realização desse sonho.

**“Quem não sonha não realiza.
Quem não ousa não conhece seus limites ”.**
(Arquimedes Bastos)

RESUMO

Grande parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural. O aumento do crescimento populacional, da demanda energética e da poluição ambiental ocasionou, nos últimos anos, a busca por fontes alternativas de energia e soluções economicamente viáveis, tendo surgido nesse contexto, o biodiesel; o qual é um combustível biodegradável, constituído por ésteres de ácidos graxos oriundos da transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais, utilizando como agente transesterificante um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Neste trabalho, as amostras de biodiesel foram obtidas pela reação de transesterificação do óleo de soja e do óleo de girassol, com metanol e KOH (catalisador). Ambas as reações apresentaram rendimento em torno de 93%. A partir dos biodieseis produzidos foram obtidas misturas (blendas) nas seguintes proporções 25/75, 50/50 e 75/25 (%V/V) de biodiesel de girassol e biodiesel de soja (BG/BS). As matérias-primas foram submetidas às análises de Índice de Acidez (IA), Massa Específica a 20 °C, Viscosidade Cinemática a 40 °C, Teor de Umidade e Estabilidade Oxidativa, de acordo com metodologias normatizadas. As análises confirmaram que, o método de transesterificação metílica, com catálise básica, apresentou bons resultados no que concerne à conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos. Como especificação de qualidade utilizou-se os limites aceitáveis na Resolução N° 45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 25 de Agosto de 2014 - DOU 26.8.2014. De acordo com os resultados, a blenda que obteve os melhores resultados foi a BS1 contendo 75% de biodiesel de soja e 25% de biodiesel de girassol.

Palavras chaves: Óleo de girassol, óleo de soja, biodiesel, blendas e transesterificação.

ABSTRACT

Much of the energy consumed in the world comes from non-renewable sources like oil, coal and natural gas. Increasing population growth, energy demand and environmental pollution caused in recent years, the search for alternative sources of energy and cost efficient solutions, having arisen in this context, biodiesel; which is a biodegradable fuel consisting of esters of fatty acids deriving from transesterification of vegetable oils and / or fats, as agent transesterificante using a short chain alcohol, in the presence of a catalyst. In this work, biodiesel samples were obtained by the transesterification reaction of soybean oil and sunflower oil, methanol and KOH (catalyst). Both reactions showed a yield of around 93%. From the obtained mixtures were produced biodiesels (blends) in the following proportions 25/75, 50/50 and 75/25 (% V / V) and biodiesel sunflower biodiesel and soybean biodiesel (BG / BS). The raw materials were submitted to analysis of Acid Number (IA), Density at 20 ° C Kinematic viscosity at 40 ° C, humidity content and Oxidative Stability, according to standardized methodologies. The analysis confirmed that the method of Methyl transesterification with basic catalysis, exhibited good results with respect to conversion of fatty acid methyl esters. As quality specification we used the acceptable limits in Resolution No. 45 of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, of August 25, 2014 - DOU 08/26/2014. According to the results, the blend that achieved the best results was the BS1 containing 75% soybean biodiesel and 25% biodiesel sunflower.

Key words: sunflower oil, soybean oil, biodiesel blends and transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo mundial de óleos vegetais, 2010/2011.....	17
Figura 2 - Estrutura de alguns ácidos graxos.....	24
Figura 3 - a) Girassol e b) Semente de Girassol.....	26
Figura 4 - Grãos de soja.....	28
Figura 5 - Reação geral de transesterificação.....	29
Figura 6 - Fluxograma da síntese de biodiesel e blendas.....	37
Figura 7 - Sistema para produção de biodiesel de girassol e soja, respectivamente....	39
Figura 8 - Separação de fases: biodiesel de girassol e soja, respectivamente.....	40
Figura 9 - Secagem do biodiesel de girassol e de soja.....	40
Figura 10- Biodiesel de soja e girassol obtidos, respectivamente.....	41
Figura 11- Equipamento utilizado para ensaio de massa específica.....	45
Figura 12- Equipamento utilizado no ensaio de teor de umidade.....	45
Figura 13- Equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa.....	46
Figura 14- Equipamento utilizado no ensaio de Ponto de Fulgor.....	47
Figura 15- Viscosímetro manual.....	47
Figura 16- Extrator Soxhlet.....	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Composição de ácido graxo do óleo de girassol.....	27
Quadro 2-	Comparação entre os óleos puros e os ésteres metílicos.....	52
Quadro 3-	Comparação dos dados de viscosidade dos óleos puros e seus metílicos.....	53
Quadro 4-	Comparação de Ponto de fulgor para biodieseis de diferentes óleos vegetais.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os maiores produtores de biocombustíveis no mundo em 2013 (bilhões de litros)	16
Tabela 2 - Distribuição de algumas oleaginosas nas regiões brasileiras.....	21
Tabela 3 - Composição graxa de alguns óleos vegetais.....	23
Tabela 4 - Composição graxa do óleo de soja.....	28
Tabela 5 - Semelhanças das características do biodiesel e do diesel.....	33
Tabela 6 - Especificações do Biodiesel.....	36
Tabela 7 - Reagentes utilizados para análises e/ou produção do biodiesel do óleo de Girassol ou Soja.....	38
Tabela 8 - Proporção e nomenclatura para cada blenda.....	43
Tabela 9 - Caracterização físico-química do óleo de soja e girassol.....	50
Tabela 10- Caracterização físico-química do biosoja e biogirassol.....	52
Tabela 11- Caracterização físico-química das blendas.....	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Índice de acidez dos biodieseis e de suas blendas.....	55
Gráfico 2 - Viscosidade cinemática a 40 °C dos biodieseis e de suas blendas.....	56
Gráfico 3 - Massa específica a 20 °C dos biodieseis e suas blendas.....	57
Gráfico 4 - Teor de umidade dos biodieseis e de suas blendas.....	58
Gráfico 5 - Estabilidade oxidativa dos biodieseis e de suas blendas.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira Indústrias Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ésteres de Ácidos Graxos
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists Society
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM	American Society for Testing and Materials
B2	A adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo
B3	A adição de 3% de biodiesel ao diesel de petróleo
B5	A adição de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo
B6	A adição de 6% de biodiesel ao diesel de petróleo
B7	A adição de 7% de biodiesel ao diesel de petróleo
BG	Biodiesel Girassol
BS	Biodiesel Soja
BS1	25% de Biodiesel de Soja e 75% de Biodiesel de Girassol
BS2	50% de Biodiesel de Soja e 50% de Biodiesel de Girassol
BS3	75% de Biodiesel de Soja e 25% de Biodiesel de Girassol
EIA	Energy Information Administration
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	European Standards
IA	Índice de Acidez Total
ISO	International Organization for Standardization
LARBIO	Laboratório de Referência em Biocombustíveis
MME	Ministério de Minas e Energia
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
PI	Período de Indução
TAG	Triacilglicerídeos
TECBIO	Tecnologias Bioenergéticas
TG	Triglicerídeos
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivo específico.....	18
3	REVISAO DE LITERATURA	19
3.1	Biodiesel.....	19
3.1.2	Biodiesel no Brasil.....	21
3.1.3	Matéria-prima.....	23
3.1.3.1	Óleo de Girassol.....	26
3.1.3.2	Óleo de Soja.....	27
3.2	Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	29
3.3	Blendas de girassol e soja.....	30
3.4	Características Físico-Químicas.....	30
3.4.1	Propriedades Físicas.....	30
3.4.1.1	Massa específica.....	30
3.4.1.2	Viscosidade cinemática.....	31
3.4.1.3	Ponto de fulgor.....	31
3.4.1.4	Teor de ésteres.....	31
3.4.1.5	Número de cetano.....	31
3.4.1.6	Ponto de fluidez e ponto de nevoa.....	32
3.4.1.7	Lubricidade.....	32
3.4.1.8	Poder calorífico.....	32
3.4.2	Propriedades Químicas.....	32
3.4.2.1	Enxofre total.....	32
3.4.2.2	Corrosividade ao cobre.....	33
3.4.2.3	Teor de fósforo.....	33
3.5	Algumas características de óleos vegetais.....	34
3.5.1	Índice de refração.....	34
3.5.2	Índice de saponificação.....	34
3.6	Especificações do biodiesel.....	34

4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Reagentes e soluções utilizadas.....	37
4.2	Matéria – prima.....	38
4.3	Metodologia.....	38
4.3.1	Síntese de biodiesel de girassol e do biodiesel de soja.....	38
4.3.2	Separação das fases e lavagem do biodiesel.....	39
4.3.3	Secagem do biodiesel.....	40
4.3.4	Pesagem do biodiesel.....	41
4.3.5	Rendimento da reação.....	41
5	Blendas de biodiesel.....	43
6	Ensaio físico químicas.....	44
6.1	Índice de acidez.....	44
6.2	Massa específica.....	44
6.3	Teor de umidade pelo Método Karl Fisher.....	45
6.4	Estabilidade oxidativa.....	46
6.5	Ponto de fulgor.....	46
6.6	Viscosidade cinemática.....	47
6.7	Índice de saponificação.....	48
6.8	Índice de refração.....	49
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
7.1	Caracterização físico química do óleo de girassol e soja.....	50
7.1.1	Pesagem e Rendimento da reação.....	51
7.2	Caracterização dos biodieseis de soja e girassol.....	52
7.3	Caracterização físico química das Blendas.....	54
7.4	Parâmetros de qualidade.....	55
7.4.1	Índice de acidez.....	55
7.4.2	Viscosidade cinemática a 40°C.....	55
7.4.3	Massa específica.....	56
7.4.4	Teor de umidade.....	57
7.4.5	Estabilidade oxidativa.....	58
8	CONCLUSÃO	60
9	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural. O aumento do crescimento populacional e da demanda energética ocasionou, nos últimos anos, a busca por fontes alternativas de energia economicamente viáveis, uma vez que o consumo de combustíveis derivados do petróleo libera vários poluentes em sua queima, afetando intensamente o meio ambiente.

Nos últimos anos, houve significativa expansão do cultivo de oleaginosas destinadas à produção de Biodiesel no mundo, devido ao elevado preço do petróleo no mercado, pressão internacional para a redução de gases do efeito estufa, os quais contribuem para o aquecimento global.

A utilização do biodiesel no mundo é ocasionada por diferentes fatores. Na Europa, o uso do biodiesel está relacionado às questões ambientais; nos Estados Unidos, às questões estratégicas de garantia de suprimento de combustível em preço e quantidade adequados, e, no Brasil, à questão social.

No Brasil houve a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, uma das principais medidas do primeiro governo Lula na área de política energética que tinha como objetivo a inclusão social através da geração de emprego e renda por meio da expansão da agricultura familiar em regiões mais carentes do território nacional. O mecanismo de desenvolvimento de inclusão social inclui a concessão de incentivos, principalmente fiscais, aos produtores de biodiesel que firmassem contratos de compra com agricultores familiares para a aquisição de matérias-primas, a assistência técnica às unidades de produção familiar, entre outros.

A União Europeia possui o maior parque industrial e tecnológico de produção de biocombustíveis, onde se encontram os maiores programas de biodiesel do mundo, na qual a adição de 5,75% de biodiesel já entrou em vigor em 2015. Só isso significa uma demanda de mais de 50 milhões de litros de biodiesel por dia. Além da obrigatoriedade de uso (que alguns países elevaram para percentuais ainda maiores), há ainda uma política fiscal agressiva, com incentivos fiscais e taxaço pesada dos derivados de petróleo (BIODIESELBR, 2014).

Segundo o estudo Renewables 2014 – Global Status Report publicado pela Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21) em 2013 foram fabricados 26,3 bilhões de litros de biodiesel – média de 11,5% a mais do que em 2012

quando a produção atingiu 23,6 bilhões de litros. No período de 10 anos, a produção do biocombustível se multiplicou praticamente 11 vezes saindo de um patamar de 2,4 bilhões de litros por ano (BIODIESELBR, 2015), conforme a tabela 1.

Os Estados Unidos é o maior produtor mundial de Biodiesel com uma produção e consumo de 4,8 bilhões de litros em 2014; e busca há anos a redução de sua dependência de importação de petróleo e derivados. Apesar disso, o país nunca estabeleceu um percentual mínimo de mistura ao diesel (alguns estados adotaram leis que obrigam o uso do biodiesel em percentuais ainda reduzidos) (BIODIESELBR, 2015).

A Alemanha destacava-se como maior produtora de biodiesel do mundo em 2010 e foi perdendo progressivamente essa posição, a Tabela 1 mostra a diferença de produção de 2012 para 2013 quando houve uma grande queda na produção devido a uma mudança no programa de redução dos subsídios agrícolas. O programa já teve taxa zero, mas gradualmente os incentivos estão sendo reduzidos, o que vem tornando o combustível um pouco menos popular (BIODIESELBR,2014).

Tabela 1 – Os maiores produtores de biocombustíveis no mundo em 2013 (bilhões de litros)

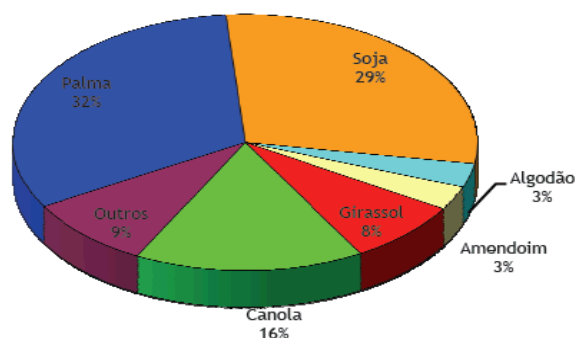
País	Biodiesel	Diferença para 2012
Estados Unidos	4,8	1,2
Alemanha	3,1	4,1
Brasil	2,9	0,2
França	2,0	0,1
Argentina	2,3	- 0,3
Holanda	0,4	
China	0,2	-0,1
Outros	10,5	1,3
Mundo	26,3	7,7

Fonte: BIODIESELBR, 2014

Diversas são as oleaginosas para o atendimento da demanda de óleos vegetais, mas apenas três delas respondem pelo equivalente a 77% do consumo. O óleo

de palma, ou óleo de dendê, é o mais consumido representando 32% com uma produção concentrada na Malásia e na Indonésia, os quais respondem por 87% da oferta mundial. O óleo de soja é o segundo mais importante ao representar 29%, com os Estados Unidos na liderança da produção do grão, seguidos pelo Brasil e pela Argentina. O uso de óleo de canola responde por 16% do total mundial e a União Europeia é o principal ponto de oferta, seguida pela China e Canadá como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1: Consumo Mundial de Óleos Vegetais, 2010/2011



Fonte: EIA, 2010

O Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel e se destaca como um dos países com maior potencial para a produção de combustíveis a partir de biomassa e explora menos de um terço de sua área agriculturável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo, cerca de 150 milhões de hectares (FERRARI *et al.*, 2005).

No Brasil, as matérias-primas mais utilizadas na produção do biodiesel são a palma, soja, algodão, babaçu e milho. A soja é uma fonte de grande destaque, embora contenha mais proteína do que óleo, tem o menor custo de produção e a maior oferta no mercado brasileiro, pois concentra cerca de 90% de produção de óleo no país (FERRARI *et al.*, 2005)

Diante do contexto, o presente trabalho apresenta a produção do biodiesel oriunda do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) e do óleo de soja (*Glycine max*) e a produção de blendas de biodieseis, nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 (BG/BS).

Para a produção do biodiesel, no processo inicial, o óleo de soja e de girassol foram transesterificados com metanol em meio básico, através do qual foi obtido biodiesel e glicerina. Dessa forma, ensaios físico-químicos foram realizados,

permitindo avaliar as principais mudanças ocorridas devido à inserção do biodiesel de soja ao biodiesel de girassol e assim identificar a blenda que apresentou o melhor padrão de qualidade, de acordo com as especificações da Resolução ANP 45/2014.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi obter biodiesel a partir do óleo de soja e de girassol, por meio de reações de transesterificação, produzir blendas e caracterizá-las por meio de análises físico-químicas, para identificação da mistura que apresentasse conformidade com as especificações preconizadas na Resolução ANP 45/2014.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar as características físico-químicas do óleo de soja e do óleo de girassol;
2. Produzir biodiesel através da reação de transesterificação dos óleos da soja e girassol, com metanol e KOH como catalisador;
3. Produzir blendas oriundas do biodiesel de soja e do biodiesel de girassol em diferentes proporções;
4. Determinar as características físico-químicas dos biodieseis de cada óleo e de suas blendas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIODIESEL

Os primeiros estudos que envolveram a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais foram conduzidos por dois químicos, E. Duffy e J. Patrick, em 1853, com intenção de estudar a reação de transesterificação com a finalidade de produzir sabão. As primeiras experiências processaram-se ao final do século XIX, pela companhia Otto, e Rudolf Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, em 1900, acionado com óleo de amendoim, cultura que naquela época era muito difundida nas colônias francesas da África (KNOTHE, 2006).

A princípio, os resultados foram satisfatórios quanto ao funcionamento do óleo no motor a diesel. Entretanto, foi constatado que a aplicação direta do óleo vegetal no motor apresentava algumas não conformidades, tais como: elevada viscosidade, baixa volatilidade, formação de goma, dentre outras. Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, estes problemas seriam resolvidos e tornar-se-ia possível utilizar os óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna. Em 1911, afirmou que o motor diesel poderia ser alimentado com óleos vegetais (KNOTHE, 2006).

Com o passar dos anos, inúmeras experiências com biocombustíveis alternativos passaram a ser investigadas e aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis, e que o motor do ciclo a diesel não sofresse grandes adaptações e problemas em relação ao seu desempenho.

No Brasil, o pioneiro do uso de biocombustíveis foi o Conde Francisco de Matarazzo, que nos anos 1960, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas impróprias para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel. (PARENTE, 2003).

Na década de 80, pesquisas elaboradas na Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo grupo do Professor Expedito José de Sá Parente com combustíveis alternativos, testou e patenteou um combustível com propriedades semelhantes às do óleo diesel. O projeto intitulado PRODIESEL, era constituído por uma mistura de

ésteres lineares obtidos a partir de óleos vegetais, por uma reação de transesterificação. O combustível foi testado por diversos fabricantes de motores a diesel que comprovaram sua eficiência (PARENTE, 2007; LIMA, 2007). Esse combustível foi denominado Biodiesel.

Assim, biodiesel é definido como um combustível renovável e biodegradável, sucedâneo do óleo diesel de petróleo, constituído por uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido convencionalmente pelo processo de transesterificação, no qual os triacilglicerídeos, em meio básico, são convertidos a ésteres de cadeias mais curta (MA e HANNA, 1999; MEHER et al.,2006). Devido suas características físico-químicas, o biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel de origem fóssil, sem haver a necessidade de nenhuma modificação nos motores por compressão. Contudo, é importante salientar que para isso o biodiesel deve apresentar um adequado padrão de qualidade (HOLANDA, 2004).

Segundo a literatura, (WANG et al., 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; BIODIVERSIDADE, 2004; TecBio, 2004; GERPEN, 2005), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens, são elas:

a) Vantagens:

- Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de autoignição e combustão. Este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;
- Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança;
- Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;
- É biodegradável, e não tóxico.

b) Desvantagens:

- O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem está em torno de 5%, em relação ao diesel convencional;
- Cristalização em baixas temperaturas: Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros.

3.1.2 Biodiesel no Brasil

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, que de acordo com a região podem apresentar-se abaixo de 20 °C (Sudeste e Sul) ou ainda superiores a 25 °C (Norte e Nordeste). Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável (BIODIESELBR, 2015), assim o modelo adotado para o desenvolvimento do Programa Biodiesel, a cadeia de produção desse biocombustível utiliza como principal matéria-prima espécies oleaginosas. A diversidade de culturas agrícolas (oleaginosas) a serem empregadas é grande e varia conforme as características de cada região ou Estado brasileiro (CAMPOS, 2003). A Tabela 2 mostra a distribuição de algumas oleaginosas nas regiões brasileiras.

Tabela 2 - Distribuição de algumas oleaginosas nas regiões brasileiras

REGIÃO	OLEAGINOSAS
Norte	Soja, dendê, babaçu
Nordeste	Soja, mamona, palma (dendê), algodão, coco (babaçu)
Sudeste	Soja, mamona, algodão, girassol, amendoim
Sul	Soja, colza, girassol, algodão
Centro-Oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela lei de Nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, tornando obrigatória a adição de um mínimo percentual de ésteres graxos ao diesel fóssil. Em janeiro de 2008, a adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo (B2) tornou-se obrigatória e em junho do mesmo ano, o percentual passou para 3% de biodiesel (B3).

A nova lei de Nº 13.033 de 2014 determina que o biodiesel necessário à adição obrigatória ao óleo diesel deverá ser fabricado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas pela agricultura familiar, com a mistura aumentando para 5% de biodiesel (B5). No final do ano de 2014, o Governo Federal aumentou o percentual de biodiesel no óleo diesel para 7%. Esse novo percentual de produção é denominado B7 (MME, 2014).

A aprovação da lei que ampliou para 7% a adição de biocombustível no diesel, em setembro passado, fez a Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (Aprobio) projetar um aumento de 25% na produção em 2015. Além de benéfico para o ambiente e para a saúde humana, o biodiesel também favorece a balança comercial brasileira, com o aumento da mistura, o país precisará importar menos diesel. Ao produzir 3,42 bilhões de litros de biodiesel em 2014, o país economizou US\$ 2,59 bilhões em importação de diesel no ano, de acordo com levantamento da Aprobio (ABIOVE, 2015).

O Brasil produzirá 4 bilhões de litros de biodiesel em 2015, sendo o segundo maior mercado mundial, atrás apenas dos EUA. Com a vigência do B7, desde novembro de 2014, o Brasil terá o processamento de 40,1 milhões de toneladas de soja no ano de 2015, um novo recorde histórico (ABIOVE,2015).

Com o novo aumento da percentagem de 7% do biodiesel presente no diesel, o Brasil não será o país com maior percentual, ficando atrás dos EUA, Argentina e China que apresentam 10% e da Costa Rica com 20% (BIODIESELBR, 2015)

3.1.3 Matéria prima

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de matérias-primas vegetais, como soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-mansão, babaçu, entre outras, e ainda matérias-primas de origem animal, tais como sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango. Os óleos e gorduras residuais, resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (PARENTE, 2003).

Os óleos vegetais ou gorduras animais utilizadas na produção do biodiesel são constituídos basicamente por triacilgliceróis, também chamados de triglicerídeos (TAG ou TG). Sendo os TG, ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol, substâncias insolúveis em água, portanto hidrofóbicas (DERMIBAS, 2008).

Os ésteres de ácidos graxos mais comuns contidos no biodiesel são do ácido palmítico (hexadecanóico), ácido esteárico (octadecanóico), ácido oleico (cis-9-octadecenóico), ácido linoléico (cis-9, cis-12-octadecadienóico) e ácido linolênico (cis, cis, cis-9,12,15 - octadecatrienóico) (KNOTHE,2008). Esta é a composição graxa do biodiesel de oleaginosas como soja, girassol, colza/canola, palma e amendoim. A tabela abaixo apresenta a composição graxa de alguns óleos vegetais (DERMIBAS, 2008).

Tabela 3 – Composição graxa de alguns óleos vegetais

Óleo vegetal	Palmitico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:2)
Algodão	29	1	13	57
Milho	6	2	44	48
Soja	14	4	24	52
Girassol	6	3	18	73
Palma	41	5	42	10
Piqui	40	2	47	4

Fonte: Silva, 2008.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos; e também pela presença e posição de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de algum grupo funcional na cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos

como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 2 (SILVA, 2008).

Figura 2 – Estrutura de alguns ácidos graxos



Fonte: Silva, 2008.

As principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são:

- Soja: É uma das principais fontes de proteína e óleo vegetais, importante matéria-prima na produção de biodiesel, pois quase 90 % da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (MOURAD, 2008).

- Girassol: É uma das quatro maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível, que se extrai da sua semente em utilização no mundo. Devido às características alimentares de seu óleo o seu emprego na produção energética poderá ser dificultada (MOURAD, 2008).

- Mamona: O principal produto da mamoneira é seu óleo, o qual possui propriedades químicas peculiares que lhe fazem único na natureza: trata-se do ácido graxo ricinoleico que tem larga predominância na composição do óleo (cerca de 90%) e possui uma hidroxila (OH) o que lhe confere propriedades como alta viscosidade, estabilidade física e química e solubilidade em álcool a baixa temperatura (EMBRAPA, 2015)

- Amendoim: É uma cultura totalmente mecanizável, contém mais óleo que proteína. Algumas variedades dessa cultura chegam a produzir 50% de óleo para produção de biodiesel. O amendoim pode ser uma das principais fontes de biodiesel nessa era energética dos vegetais (PARENTE, 2003).

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

- Dendê: O dendzeiro está entre as oleaginosas tropicais de maior rendimento em óleo. Do fruto são retirados o óleo da palma e o óleo de palmiste da amêndoa, que são utilizados em 30 produtos alimentícios, cosméticos, lubrificantes de máquinas, entre outros. É uma das culturas temporárias que merece destaque, pois apresenta a uma produtividade de mais de 5000 kg de óleo por hectare por ano, sendo esse valor 25 vezes maior que o da soja. No entanto, essa produtividade só é atingida em 5 anos após o plantio (MOURAD, 2008).

- Pinhão-manso: Planta nativa ainda não explorada comercialmente no Brasil que possui grande potencial para fornecimento de óleo, e adequado para ser desenvolvido na região nordeste. É uma cultura que apresenta alta produtividade, acima de 2 toneladas de óleo por hectare. Entretanto, como poucas pesquisas foram realizadas sobre esta planta, recomenda-se cautela no plantio dessa oleaginosa, já que existem relatos de produtividade inferiores a estas (MOURAD, 2008).

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

A utilização de óleos de origem vegetal como matéria-prima renovável apresenta qualidades que os diferenciaram das outras matérias-primas renováveis, que são: ausência de enxofre na sua composição química, o fato que sua produção industrial não gera compostos danosos ao meio ambiente e, além disso, são obtidas a partir de culturas vegetais que consomem dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese (ELIZIANE, 2011). Além dessas qualidades, os óleos vegetais apresentam vantagens, tais como boa lubricidade, natureza biodegradável, não tóxico, baixa volatilidade e alto índice de viscosidade sobre o óleo mineral.

3.1.3.1 Óleo de girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*), Figura 3, é uma das principais culturas oleaginosas em todo o mundo, cuja produção de óleo está entre 45-50% (baseado na massa da semente sem casca) e apresenta características desejáveis sob o ponto de vista agrônômico, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo, que se destaca por suas excelentes características físico-químicas, fazendo com que este produto seja uma boa opção para a produção de biodiesel (ANWAR, 2008; TAVARES, 2009), além de se adaptar bem a diversos ambientes, podendo tolerar temperaturas baixas e períodos de estresse hídrico. A germinação é inibida com temperaturas do solo inferiores a 4 °C, mostrando-se satisfatória com valores superiores a 8 a 10 °C (CARLOS,2003).

Figura 3 – a) Girassol e b) Semente de Girassol



Fonte: EMBRAPA, 2000.

O grande entrave para incluir o girassol na cadeia do biodiesel deve-se ao alto investimento tecnológico necessário e a cerosidade dos seus grãos, sendo necessário o refinamento do seu óleo bruto.

O óleo de girassol está entre os óleos vegetais que apresentam um dos maiores percentuais de ácidos graxos poli-insaturados, principalmente o ácido linoléico (C18:2). No entanto, contém apenas traços do ácido linolênico, facilmente oxidável na presença de luz e calor. As percentagens do ácido linoleico e linolênico são de aproximadamente 90% do total de ácidos graxos presentes no óleo de girassol. (OLIVEIRA E VIEIRA, 2004). O quadro 1 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de girassol.

Quadro 1 – Composição de ácido graxo do óleo de girassol

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
	C<14	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,0 - 10,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	14,0 - 35,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,5
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 1,0
Ácido Erúcico	C22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5
Ácido Nervônico	C24:1	< 0,5

Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.

Fonte: CAMPESTRE, 2015.

3.1.3.2 Óleo de soja

A soja (*Glycine max L.*) (Figura 4) é uma das mais importantes culturas na economia mundial. Seus grãos são muito usados pela agroindústria (produção de óleo vegetal e rações para alimentação animal), indústria química e de alimentos. Recentemente, vem crescendo também o uso como fonte alternativa de biocombustível (COSTA NETO & ROSSI, 2000).

Figura 4- Grãos de soja



Fonte: EMBRAPA, 2000.

Segundo VIEIRA *et al.* (2010), a composição do óleo de soja é constituído principalmente, pelos ácidos linoléico (54,5%), oléico (22,3%), ácidos graxos insaturados com pontos de fusão em -5 e 4 °C, respectivamente, bem como ácido palmítico (12,7%), linolênico(4,5%) e estearico(3,9%) (BELTRÃO,2007). A presença dos ácidos graxos de cadeias longas (que possuem elevados pontos de fusão) proporcionam turvação no óleo. Portanto, o óleo de soja é considerado por possuir um potencial para produção de biodiesel, pela abundância dessa matéria-prima e suas propriedades físico-químicas (VIEIRA, 2010). A composição graxa do óleo de soja com destaque para o ácido linoléico é mostrada na Tabela 4, abaixo.

Tabela 4 – Composição graxa do óleo de soja

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 - 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5- 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx.)

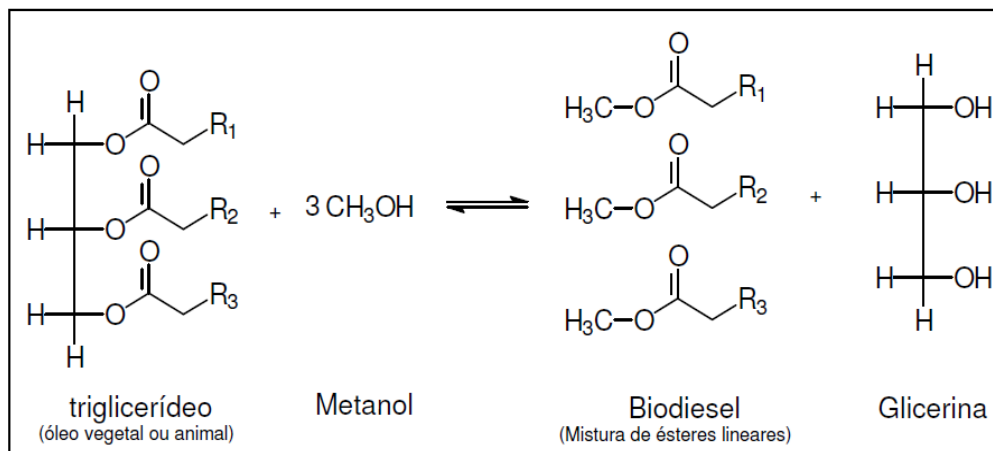
Fonte: EMBRAPA, 2000.

3.2. Reação de transesterificação para produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel empregado mundialmente é a transesterificação de triglicerídeos, que compreende os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, em maior quantidade, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol (VARGAS et. al., 1998; ZAGONEL; RAMOS, 2001), um líquido incolor de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, o qual tem inúmeras aplicações. Na indústria alimentícia, é usado como estabilizante, antioxidante, umectante e emulsificante.

Na indústria farmacêutica, encontra uso em cosméticos e medicamentos. Na indústria química, é utilizado na obtenção de resinas e poliésteres (ARRUDA et al., 2007). A reação de transesterificação de óleos vegetais é mostrada na Figura 5.

Figura 5- Reação geral de transesterificação



Fonte: GERPEN, 2005.

Apesar da estequiometria geral da reação requerer três moles do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade da reação exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento da reação (MEHER et al., 2006) e quanto ao catalisador, podem-se empregar dois tipos ácido ou alcalino, ou ainda, a catalise enzimática. Entretanto, geralmente a reação empregada na indústria é feita em meio alcalino, uma vez que apresenta melhor rendimento e menos tempo de reação que o meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos utilizados (SANTOS, 2007).

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas com o óleo diesel em proporções de 2 – 20%, sendo que para a mistura de 2% de biodiesel não é necessária nenhuma adaptação dos motores. Percentuais superiores a 20 % requerem avaliações mais elaboradas no desempenho dos motores (SILVA, 2004).

3.3 Blendas de girassol e soja.

O uso de blendas de óleos tem como finalidade a diminuição da dependência de apenas uma oleaginosa na produção do biodiesel, possibilitando adequar características de interesse conforme o tipo de matéria prima utilizada e tornar o processo de produção do biocombustível viável com matérias primas alternativas, que na maioria das vezes apresentam características específicas que inviabilizam ou dificultam o processo, ou ainda não se adequam aos parâmetros normativos.

Neste trabalho as blendas foram obtidas no intuito de enquadramento do biodiesel às especificações estabelecidas pela ANP.

3.4 Características físico-químicas

O biodiesel possui características físico-químicas semelhantes entre si, independente da origem da matéria prima e do álcool utilizado na transesterificação, o que permite uma variação nas técnicas de produção e diversidade de matérias primas utilizadas. Algumas características devem ser determinadas para permitir o biodiesel de ser comercializado.

3.4.1 Propriedades Físicas

3.4.1.1 Massa específica:

É a relação entre massa e volume, importante para o sistema de injeção dos veículos e é dependente da matéria-prima. O excesso de álcool usado na transesterificação diminui a massa específica do biocombustível (KRAUSE, 2008).

3.4.1.2 Viscosidade cinemática

É a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível; é dependente da eficiência do processo de esterificação (KRAUSE, 2008).

3.4.1.3 Ponto de fulgor

Essa propriedade corresponde à menor temperatura na qual o produto torna-se inflamável, na presença de uma chama ou faísca. O ponto de fulgor do biodiesel é superior à temperatura ambiente, não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento (PARENTE 2003).

SORIANO *et al.*, (2006) investigaram amostras de biodieseis oriundos de diversos óleos vegetais e obtiveram valores para o ponto de fulgor na faixa de 175°C e 190°C, sendo encontrado para o biodiesel de soja 186°C e do biodiesel de colza 178°C.

3.3.1.4 Teor de ésteres

Indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção. O baixo teor de ésteres pode ocasionar uma combustão ineficiente e carbonização dos cilindros (KRAUSE, 2008).

3.4.1.5 Número de cetano

Mede a qualidade de ignição do combustível, quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão no motor diesel. Quanto mais baixo for o índice de cetano mais pobre será a ignição, podendo formar depósito e desgaste nos pistões, além de apresentar maior consumo de combustível (PARENTE 2003).

3.4.1.6 Ponto de fluidez e ponto de névoa (ou nuvem)

São propriedades de escoamento a baixas temperaturas. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, se torna turvo ou nebuloso devido à formação de cristais e a solidificação de saturados. Com a diminuição da temperatura, mais sólidos são formados e o líquido se aproxima do seu ponto de fluidez, que é a temperatura mais baixa na qual ele ainda escoar. Os sólidos e cristais formados nesses pontos entopem filtros e linhas de combustível causando problemas de operação nos motores (PARENTE, 2003).

3.4.1.7 Lubricidade

É a medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Possui efeito positivo na durabilidade do motor, que pode reduzir o desgaste dos motores a diesel. A lubricidade do biodiesel é uma propriedade importante, pois exige redução nos teores atuais de enxofre. Dessa forma, o baixo teor de biodiesel misturado ao diesel pode ser usado como lubrificante para aumentar e melhorar essa propriedade do combustível, devido ao baixíssimo teor de enxofre e as propriedades lubrificantes reduzidas (PARENTE, 2003).

3.4.1.8 Poder calorífico

Indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O poder calorífico está relacionado com a potência máxima atingida pelo motor (PARENTE, 2003).

3.4.2 Propriedades Químicas

3.4.2.1 Enxofre total

Em geral, o biodiesel é livre de enxofre. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente e ao motor. O teor de enxofre no combustível

gera emissões tóxicas e afeta o desempenho do controle de emissões do veículo (PARENTE, 2003).

3.4.2.2 Corrosividade ao cobre

O biodiesel solubiliza um grande grupo de substâncias orgânicas, incluindo as resinas que compõem as tintas, devido a sua composição em ésteres e ácidos carboxílicos, em função disso, cuidados com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do bocal de abastecimento. Os compostos com enxofre, bem como os ácidos graxos livres podem trazer problemas de corrosão nos tanques de armazenagem e em algumas peças do motor (KRAUSE, 2008).

3.4.2.3 Teor de Fósforo

O fósforo presente no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios (óleos vegetais e gorduras animais) e sais inorgânicos presentes na matéria-prima. O teor de fósforo acima de 10 mg/kg pode diminuir a eficiência de conversores catalíticos veiculares (SILVA, 2010).

O biodiesel possui características físico-químicas muito semelhantes ao diesel, podendo ser usado em substituição ou como mistura ao diesel. A Tabela 5 mostra a semelhança das características físico-químicas do biodiesel em relação ao óleo diesel.

Tabela 5 – Semelhanças das características do biodiesel e do diesel

Propriedades	Origem do Biodiesel					Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Algodão	Pequi	
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	nd	8	1
Índice de cetano	nd	65	Nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20°C (kg/m ³)	919,0	886,5	859,7	875,0	865,0	849,7
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	3,04
Ponto de fluidez (°C)	-30	nd	Nd	-3	-5	nd
Teor de enxofre (%)	0	nd	Nd	0	0	0,24
Resíduo de carbono (%)	0,09	0,03	0,02	nd	0,01	0,35

Fonte: SILVA, 2010.

3.5 Algumas características de óleos vegetais

3.5.1 *Índice de Refração*

A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos, mas também para as gorduras, cuja temperatura indicada é de 40 °C. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refração diferentes e, de acordo com sua natureza desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998; CECCHI, 2003).

3.5.2 *Índice de Saponificação*

Conforme RIBEIRO e SERAVALLI (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração, a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações. Assim, o índice de saponificação é definido como o número de (mg) hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação; para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais serão indicados para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

3.6 Especificações do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande diversidade de matéria-prima e de técnicas de produção; assim, fez-se necessário o estabelecimento de padrões de qualidade. No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de

comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da resolução ANP 45/2014.

A especificação brasileira é semelhante à europeia e americana, no entanto, há flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa, que determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. A mistura de biodiesel com diesel deve atender à especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão.

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

A determinação das características do biodiesel no Brasil foi realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN).

Na Europa as especificações de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN14214 (BIODIESEL STANDARD, 2003). Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D (BIODIESEL STANDARD, 1999; BIODIESEL STANDARD, 2002). As características monitoradas e os limites estabelecidos pela ANP segundo a resolução 45/2014 são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificação do Biodiesel

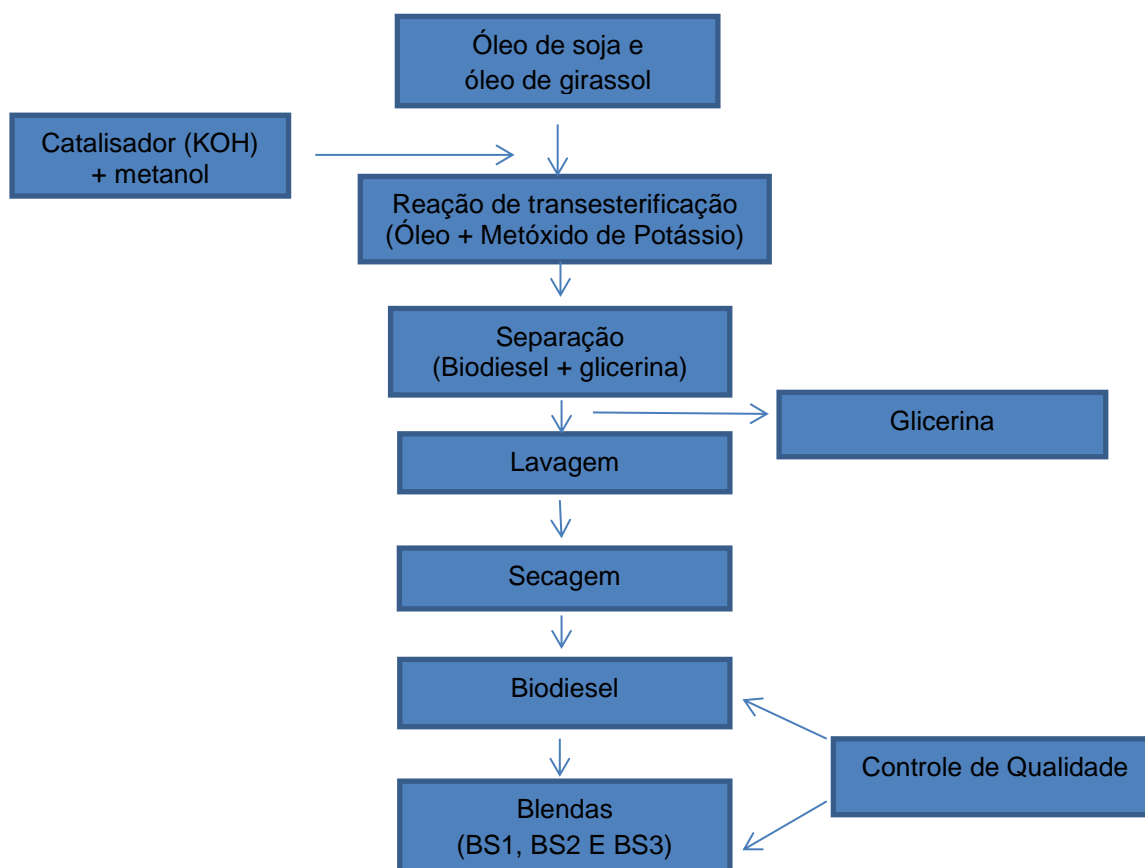
Características	Unidades	Limite
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	250,0 – 350,0
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Estabilidade à oxidação a 110 °C.	h	8

Fonte:ANP, 2014

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Referência em Biocombustíveis Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), da Fundação Núcleo de Tecnologia do Ceará (NUTEC), Pici, Fortaleza-CE. A Figura 6 apresenta o fluxograma da síntese do biodiesel.

Figura 6 - Fluxograma da síntese do biodiesel e blendas



Fonte: Autora, 2015

4.1 Reagentes e soluções utilizadas

Os reagentes e solventes empregados na caracterização das amostras e produção das amostras de biodiesel estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Reagentes utilizados para análises e/ou produção de biodiesel do óleo de girassol ou soja

Materiais	Pureza (%)	Fabricante
Álcool Metílico	99,5	VETEC
Hidróxido de Potássio	P.A	VETEC
Solução Indicadora de fenolftaleína a 1% p/v	-	LARBIO
Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 M	-	LARBIO
Álcool Etílico 96° GL	-	QUIMIDROL
Água Destilada	-	LARBIO
MilliQ	-	LARBIO

Fonte: Autora, 2015.

4.2 Matéria-prima

Os óleos refinados de girassol e soja foram obtidos no comércio local (Fortaleza -CE). As blendas de biodiesel de soja e de biodiesel de girassol foram preparadas nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25.

4.3 Metodologia

Os procedimentos experimentais utilizados na caracterização das amostras foram realizados de acordo com os métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz, com as normas ASTM (American Society of Testing and Materials), EN (European Standards), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas); foram realizados os procedimentos: índice de acidez total; massa específica; viscosidade cinemática; teor de umidade; ponto de fulgor; Poder Calorífico, Estabilidade Oxidativa e nos óleos refinados, Índice de Saponificação e Índice de Refração.

4.3.1 Síntese do biodiesel de soja e do biodiesel de girassol

Os óleos de girassol e de soja foram submetidos às análises de acidez e umidade, visando obter melhores condições na efetivação da reação de transesterificação. A acidez encontrava-se menor que 1 mg KOH/g, sendo o óleo de

girassol com índice de acidez de 0,75 e o de soja de 0,31. Os ésteres metílicos produzidos a partir dos óleos de soja e girassol foram obtidos pela reação de transesterificação dos triglicerídeos, com metanol na presença de KOH.

Inicialmente pesou-se 400 g de cada óleo em balões de fundo chato com três juntas; posteriormente, os sistemas foram dispostos de forma que incluíssem termômetro e chapa elétrica com agitador mecânico, Figura 7, foi colocado para aquecer com temperatura sendo controlada a fim de atingir 60° C. As reações foram executadas a Temperatura de 60 °C. Para produção do biodiesel, a mistura catalítica empregada consistiu de hidróxido de potássio na proporção de 0,7% (m/m), dissolvido em um volume de metanol correspondente a proporção estequiométrica (1:6 – óleo/álcool).

Figura 7- Sistema para produção de biodiesel de girassol e soja, respectivamente



Fonte: Autora, 2015.

Quando o sistema alcançou a temperatura de 60 °C adicionou-se o catalisador juntamente com o álcool; e a reação permaneceu cerca de 1h. Após esse período o material foi recolhido acondicionado em um funil de decantação, no qual permaneceu em repouso por 1 h, tempo de obtenção da separação de fases.

4.3.2 Separação de fases e lavagem do biodiesel

Conforme citado anteriormente, após 1 h observou-se a formação de duas fases, uma superior (menos densa) formada pela mistura de ésteres e a inferior (mais densa) formada pela glicerina e resíduos de reação, Figura 8. A glicerina foi retirada e

realizou-se a primeira lavagem com 40 mL de água quente (10% massa do óleo) a $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sistema permaneceu durante 30 minutos em repouso e logo após foi realizada mais uma etapa de lavagem com água. Foram realizadas três lavagens em cada biodiesel utilizando 40 ml de água em cada lavagem, totalizando 120 ml de água.

Figura 8 – Separação de fases: biodiesel de girassol e soja, respectivamente



Fonte: Autora, 2015

4.3.3 *Secagem do biodiesel*

Após as lavagens, os ésteres metílicos foram transferidos para um béquer e aquecidos a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nessa temperatura durante uma hora, Figura 9.

Figura 9 – Secagem do biodiesel de girassol e de soja.



Fonte: Autora, 2015.

Após esse período, os biodieseis obtidos, Figura 10, foram pesados e acondicionados em frascos e denominados de biosoja (oriundo do óleo de soja) e biogirassol (oriundo do óleo de girassol).

Figura 10 – Biodiesel de soja e girassol obtidos, respectivamente.



Fonte: Autora, 2015

4.3.4 *Pesagem do biodiesel*

O conjunto formado por frasco e amostra de biodiesel foi pesado em uma balança analítica; posteriormente pesou-se o frasco vazio e por diferença obteve-se a massa de cada biodiesel produzido, conforme a Equação (1):

$$M_{\text{biodiesel}} = M_{(\text{biodiesel} + \text{frasco})} - M_{(\text{frasco})} \quad (1)$$

Na qual:

$M_{\text{biodiesel}}$ = Massa de biodiesel puro

$M_{(\text{biodiesel} + \text{frasco})}$ = Massa do conjunto biodiesel e frasco

$M_{(\text{frasco})}$ = Massa do frasco vazio

4.3.5 *Rendimento da reação*

Os cálculos de rendimento foram realizados após a síntese de ambos os biodieseis, tendo como referência a massa inicial de óleo (M_o) e a massa final do biodiesel puro (M_f). O valor do rendimento reacional foi obtido mediante Equação (2):

$$\eta = \frac{M_f}{M_o} * (100\%) \quad (2)$$

Na qual:

M_f = Massa de biodiesel puro

M_o = Massa de óleo inicial

η = Rendimento em porcentagem (%)

5. BLENDA DE BIODIESEL

Após a produção dos biodieseis de soja e girassol, as blendas foram preparadas nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 (%V/V), utilizando um volume total de 100 mL, e foram codificadas como BS1, BS2 E BS3, considerando a ordem crescente de percentagem de biogirassol, conforme apresenta a Tabela 8.

Tabela 8 – Proporção e nomenclatura para cada blenda

BLENDA SOJA / GIRASSOL			
	% (V/ V)	Volume (mL)	Nomenclatura
SOJA	75	75	BS1
GIRASSOL	25	25	
SOJA	50	50	BS2
GIRASSOL	50	50	
SOJA	25	25	BS3
GIRASSOL	75	75	
TOTAL (por mistura)	100	100	-

Fonte: Autora, 2015.

6. ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

6.1 Índice de Acidez

Para a realização do índice de acidez foram pesados 2,0 g de amostra, a qual foi solubilizada em 25 mL de álcool etílico neutralizado. A esse sistema adicionou-se 3 gotas de uma solução de fenolftaleína e titulou-se com uma solução de NaOH 0,1 mol/L. O ponto de viragem dessa titulação é visualizado quando a solução contendo a amostra muda de transparente para cor rosa claro. O índice de acidez é obtido em mg de KOH por g de amostra, conforme a Equação (3).

$$I. A = \frac{V * f * 5,61}{m} \quad (3)$$

Na qual,

V = volume gasto de NaOH 0,1 mol/L na titulação;

f = fator de correção da solução de NaOH;

m = massa em gramas da amostra;

5,61 = equivalente grama do KOH.

6.2 Massa Específica

A densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular de suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade absoluta, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar a massa específica do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO, 2009).

A densidade (20 °C/4 °C) das amostras foi determinada segundo o método ABNT NBR 14065, utilizando-se um densímetro digital da marca ANTON PAAR modelo DMA 4500 (Figura 11).

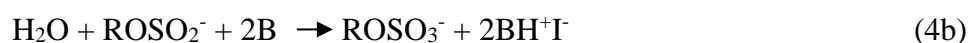
Figura 11 – Equipamento utilizado para ensaio de massa específica.



Fonte: Autora, 2015.

6.3 Teor de umidade pelo método Karl Fischer

O método Karl-Fischer detecta a presença de água a partir da reação química da água com o iodo, na presença de dióxido de enxofre, metanol e piridina (Equação 4a, 4b).



A determinação do teor de água nas amostras de ésteres metílicos foi realizada com o titulador automático da Metrohm (Figura 12), modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na ordem de mg/kg, conforme ASTM D-1744 (2000).

Figura 12 – Equipamento utilizado no ensaio de teor de umidade



Fonte: Autora, 2015.

6.4 Estabilidade oxidativa

A Estabilidade Oxidativa de óleos e gorduras é um parâmetro global de avaliação da qualidade do produto. Esse parâmetro não depende apenas da composição química, depende também da qualidade da matéria-prima, das condições a que foi submetido o produto durante o processamento e condições de estocagem, além da presença de sabões, fosfolipídios, pigmentos no óleo e das condições do processo de desodorização (ROSEMAR ANTONIASSI, 2001).

O processo de oxidação pode ser intensificado e favorecido pela incidência de luz, pois esta atua como um catalisador. Os ácidos graxos insaturados têm uma menor estabilidade oxidativa quando comparados a ácidos graxos saturados devido à presença de ligações duplas em sua cadeia, o que o torna mais susceptível a reações de oxidação (BRUNA, 2013).

Na estabilidade oxidativa foi utilizado o equipamento Rancimat (Figura 13), no qual 3g de amostra foram aquecidas a 110 °C e oxidadas por um fluxo de ar (10 L/h), que arrasta os produtos voláteis para uma célula de medição com água MilliQ. O período de indução (PI) foi determinado pela medida de condutividade.

Figura 13- Equipamento utilizado nos ensaios de Estabilidade Oxidativa.



Fonte: Autora, 2015.

6.5 Ponto de Fulgor

A análise do ponto de fulgor foi realizada no equipamento de marca ISL, modelo FP93 5G2 (Figura 14) seguindo o método ABNT IBP MB-50.

Figura 14 – Equipamento utilizado no ensaio de Ponto de Fulgor.



Fonte: Autora, 2015.

6.6 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi medida utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V (Figura 15), na temperatura de 40 °C, conforme método ABNT NBR 10441.

Figura 15 – Viscosímetro manual



Fonte: Autora, 2015.

Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte Equação (5):

$$v = C \times t \quad (5)$$

Na qual:

v = viscosidade cinemática;

C = constante capilar do viscosímetro, na qual $C(40\text{ °C}) = 0,01598(\text{mm}^2/\text{s}^2)$

t = tempo (s).

6.7 Índice de saponificação

Para determinação do índice de saponificação usou-se o extrator soxhlet (Figura 16) e método titulométrico, fenolftaleína como indicador e a solução de ácido clorídrico a 0,5 N, como titulante, conforme metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

Figura 16 – Extrator Soxhlet.



Fonte: Autora, 2015.

O cálculo do Índice de saponificação é feito conforme Equação (6)

$$I.S = \frac{(V_b - V) * f * 28,05}{m} \quad (6)$$

Na qual:

m = Massa da amostra

V_b = Volume gasto com o branco (mL)

V = Volume gasto da amostra

f = fator de correção do ácido

28,05 = Massa em mg de KOH neutralizados por 1mL de HCL a 0,5 mol/L

I.S = Índice de Saponificação

6.8 Índice de refração

Para determinação do índice de refração utilizou-se o refratômetro de Abbe ajustado com água destilada à temperatura de 25 °C, de acordo com metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos e a discussão de cada um. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Inicialmente serão apresentados os rendimentos das reações de transesterificação para o biosoja e biogirassol; e os resultados referentes aos ensaios do óleo de girassol e soja. Os resultados experimentais estão apresentados em Tabelas. Posteriormente, serão apresentados os resultados referentes aos ensaios realizados nos biodieseis de soja e girassol. Os resultados serão avaliados a luz das especificações da ANP.

Por últimos serão mostrados, em forma de gráficos, os resultados obtidos das blendas (BS1, BS2 E BS3) oriundos da biosoja e do biogirassol nas seguintes proporções 25/75, 50/50 e 75/25.

7.1 Caracterização físico-química do óleo de girassol e soja

A Tabela 9 apresenta as caracterizações físico-químicas dos óleos de soja e girassol.

Tabela 9 - Caracterização físico-química do óleo de soja e girassol

Propriedades	Unidades	Óleo de Soja	Óleo de Girassol	Metodologia
Índice de acidez	mg KOH/g	0,75 ± 0,01	0,31 ± 0,01	Adolfo Lutz
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	913,5 ± 0,01	916,2 ± 0,01	ABNT NBR 14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	68 ± 0,01	83 ± 0,01	ABNT NBR 10441
Teor de umidade	mg/kg	232 ± 0,50	345 ± 0,50	ASTM D6304-07
Índice de refração	-	1,470 ± 0,01	1,469 ± 0,01	Adolfo Lutz
Índice de saponificação	Mg	178,75 ± 0,01	190,00 ± 0,01	Adolfo Lutz

Fonte: Autora, 2015.

As amostras apresentaram valores aceitáveis de índice de acidez (menor do que 1,0) para serem utilizados como matéria prima na síntese de biodiesel por transesterificação básica, pois esta é uma análise que orienta nas escolhas de matéria-prima a serem empregadas na produção de biodiesel, pois se o índice de acidez for elevado, indicando acentuada presença de ácidos graxos livres, desta forma, tal matéria-prima não deve ser utilizada em uma transesterificação básica, pois esta característica

favorece a formação de sabões (MA e HANNA, 1999). Para valores de acidez acima de 2 mg KOH/g, o óleo apresenta-se inadequado para produção de biodiesel, teores de umidade acima de 500 mg/kg podem também favorecer a formação de ácidos graxos livres através da reação de hidrólise, além de sabão através da reação de saponificação. De acordo com os resultados, os valores de teor de umidade dos óleos estão dentro dos limites aceitáveis.

O índice de saponificação (I.S) para os óleos é estabelecido segundo a RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999 da ANVISA, que delimita I.S para soja em um valor entre 189 a 195 enquanto o óleo de girassol tem como limite 188 a 194. Quanto maior esse índice menor será o peso molecular do ácido graxo, portanto para um óleo deteriorado a grande maioria dos ácidos graxos presentes é de cadeia curta, pois possui um menor peso molecular. No resultado apresentado o óleo de soja se encontra um pouco abaixo do limite estipulado pela ANVISA, indicando que o óleo apresentou deterioração provavelmente, devido ao tempo de armazenamento.

A massa específica dos óleos a 20°C apresentaram valores dentro dos limites da RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999 da ANVISA que é de 0,918 a 0,923 para o óleo de girassol e de 0,919 a 0,925 para o óleo de soja. Portanto, a massa específica obtida para ambos os óleos se encontram fora dos limites especificado pela ANVISA.

O índice de refração aumenta com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos, como os óleos contêm quantidades de ácidos graxos insaturados relativamente próximas, os resultados obtidos foram praticamente similares.

A pesagem e rendimento das reações de transesterificação do óleo de soja e de girassol foram calculados e os resultados apresentado abaixo:

7.1.1 Pesagem e Rendimento da reação

Massa obtida de biogirassol = 376,33 g

Rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol = 94,083%

Massa obtida do biosoja = 372,68 g

Rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja = 93,170%

7.2 Caracterização dos biodieseis de soja e girassol

A Tabela 10 apresenta os resultados das análises para o biosoja e biogirassol assim como, a metodologia utilizada e especificações da ANP.

Tabela 10 - Caracterização físico-química do biosoja e biogirassol

Propriedades	Unidades	Biosoja	Biogirassol	Especificação da ANP	Metodologia
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,10	0,22	0,50	Adolfo Lutz
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	886,4	880,96	850 a 900	ABNT NBR 14065
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	4,24	4,59	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441
Teor de Umidade	mg/kg	247,5	102,6	350,0	ASTM D6304-07
Ponto de Fulgor	° C	184	181	100	ASTM D97
Estabilidade Oxidativa	h	6,05	1,31	8	EN14112

Fonte: Autora, 2015.

Ao analisar os dados dispostos na Tabela 11 pode-se observar que os biodieseis se encontram dentro dos limites estabelecidos pela resolução ANP 45/2014, no que se diz respeito às propriedades Índice de Acidez, Viscosidade Cinemática, Massa Específica e Teor de Umidade. Já em relação às análises de Ponto de Fulgor e Estabilidade Oxidativa observa-se que ambos estão fora das especificações.

Diante dos resultados de massa específica para os biodieseis e comparando ao estudo realizado por DERMIBAS (2008), no qual foi comparada a massa específica de óleos vegetais como os do algodão, soja e girassol, com as massas dos ésteres metílicos destes mesmos óleos, comprovou-se que os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os dados apresentados na literatura. O quadro 2 apresenta a comparação entre os óleos puros e os ésteres metílicos.

Quadro 2 - Comparação entre os óleos puros e os ésteres metílicos

Massa específica (kg/m ³)					
Óleos			Ésteres Metílicos		
Algodão	Soja	Girassol	Algodão	Soja	Girassol
914,8	913,8	916,1	880,0	885,0	880,0

Fonte: Autora, 2015.

Quanto à viscosidade cinemática a 40 °C houve redução do valor obtido no biodiesel, em relação aos óleos puros, conforme mostrado no quadro 3. Em um experimento realizado por RAMADHAS *et al*, 2006, os autores obtiveram dados, que estão próximos aos resultados encontrados neste trabalho.

Quadro 3– Comparação dos dados de viscosidade dos óleos puros e seus metílicos

Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)							
Óleo				Biodiesel			
Algodão	Soja	Colza	Seringueira	Algodão	Soja	Colza	Seringueira
50,0	65,0	39,5	66,2	4,0	4,08	4,5	5,81

Fonte: Autora, 2015.

O Ponto de Fulgor do biodiesel de soja (184 °C) e do biodiesel de girassol (183°C) apresentaram valores acima do mínimo permitido. Logo, quanto maior o ponto de fulgor do combustível menor o perigo de explosão. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto, está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível (KNOTHE, 2006).

Geralmente, o biodiesel apresenta ponto de fulgor em torno de 130 °C, ou seja, maior que o diesel, o qual fica em torno de 52 °C. O alto peso molecular do biodiesel diminui sua volatilidade, gerando maior segurança do que o diesel, levando em consideração o ponto de fulgor (FERNANDO, 2007). A maior proporção de ácidos graxos insaturados aumenta o ponto de fulgor da amostra, como o óleo de girassol possui quantidade maior de ácido linoléico (18:2), em torno de 55 a 75%, enquanto o biosoja é de 49 a 56%, seu ponto de fulgor é maior do que o óleo de soja.

Os estudos de SORIANO *et al*. (2006) investigaram o ponto de fulgor para a amostra de biodiesel oriundo de diferentes óleos, como mostrado no quadro 4, corroborando com o presente estudo.

Quadro 4 – Comparação de valores do ponto de fulgor para biodieseis de diferentes óleos vegetais

Biodiesel	Ponto de fulgor (°C)
Girassol	181
Soja	186
Palma	179
Colza	178

Fonte: Autora, 2015.

7.3 Caracterização físico-química das blendas

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais possui limitações em relação às características físicas e químicas como alta viscosidade, elevado índice de acidez, alto teor de umidade e densidade, baixa estabilidade oxidativa, ocasionando diversos problemas como corrosão das peças metálicas, depósito de sedimentos, perda da eficiência, queima incompleta, entre outros. Assim, as blendas constituem uma boa alternativa para melhorar a qualidade de alguns desses parâmetros. Os resultados para as blendas estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização físico-química das blendas

Propriedades	Unidades	BS1	BS2	BS3	Especificação da ANP	Metodologia
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,22	0,29	0,30	0,50	Adolfo Lutz
Massa Específica a 20°C	g/cm ³	882,3	880,7	880,44	850 a 900	ABNT NBR 14065
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	4,18	4,53	4,66	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441
Teor de Umidade	mg/kg	352,3	298,8	418,2	350	ASTM D6304-07
Estabilidade Oxidativa	H	4,06	2,32	2,20	6	Adolfo Lutz

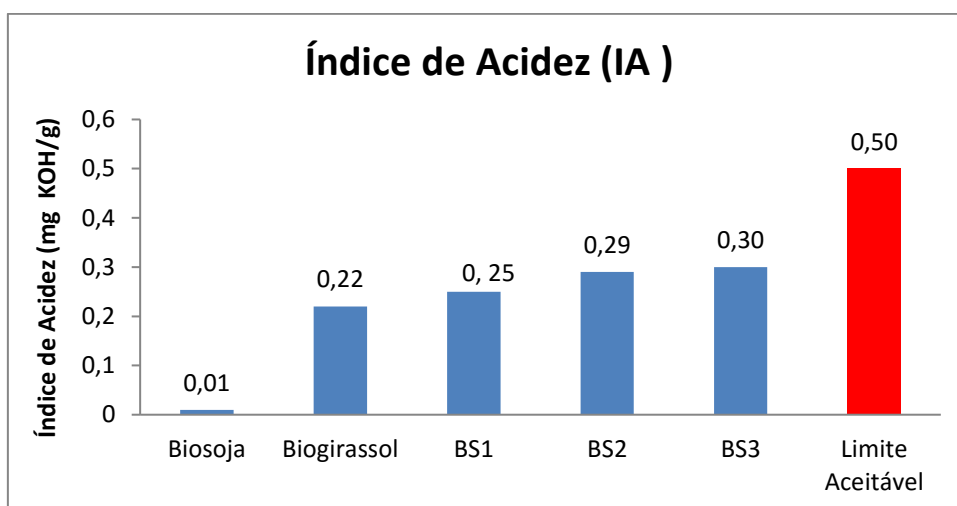
Fonte: Autora, 2015.

7.4. Parâmetros de qualidade

7.4.1 Índice de acidez

Os elevados índices de acidez podem afetar a estabilidade do combustível na câmara de combustão, havendo a possibilidade de uma ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Os biodieseis com elevada acidez são indesejáveis, pois além de ocasionarem a corrosão das peças metálicas e materiais poliméricos (elastômeros), também ajudam na formação de depósitos no motor (AQUINO, 2012). Os índices de acidez obtidos para os biodieseis e suas blendas se encontram dentro das especificações da Resolução ANP 45/2014, ver Gráfico 1.

Gráfico 1 - Índice de acidez dos biodieseis e de suas blendas



Fonte: Autora,2015.

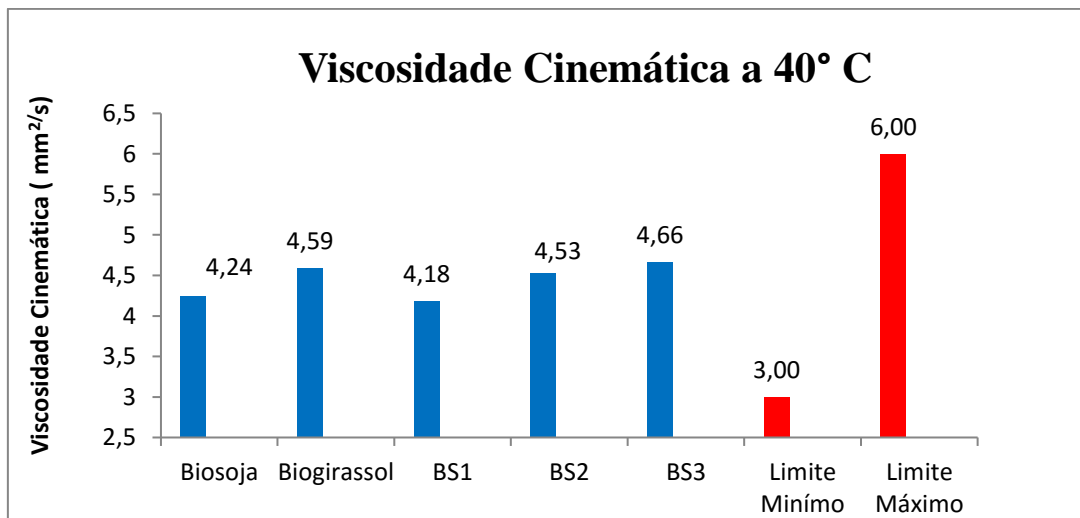
O biosoja e o biogirassol apresentaram índice de acidez menor do que os óleos de origem. As blendas BS2 E BS3 indicaram índice de acidez semelhante.

7.4.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade afeta a atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão, acarretando inúmeros problemas como entupimento e formação de depósitos dentro do motor. Quanto maior a viscosidade do combustível, maior os problemas causados nas peças do motor, diminuindo o desempenho e vida útil da

máquina (PONTES *et al.* 2010). No Gráfico 2 pode-se observar os resultados obtidos para viscosidade cinemática a 40 °C.

Gráfico 2 - Viscosidade Cinemática a 40 °C dos biodieseis e de suas blendas



Fonte: Autora,2015.

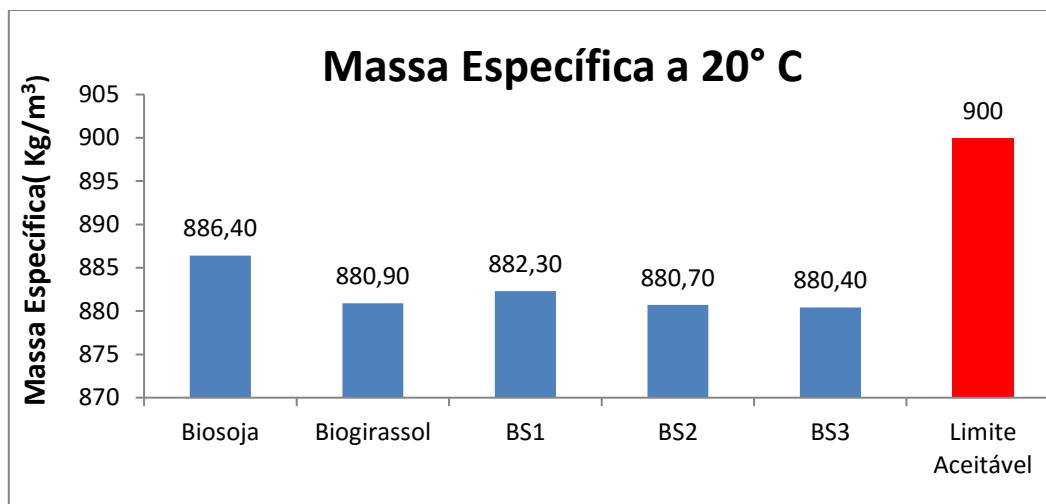
Em relação à viscosidade cinemática do óleo de soja e girassol pode-se observar que houve redução, um indicativo de transesterificação efetiva. O valor da viscosidade do biogirassol é maior do que do biosoja isto se deve a uma quantidade maior de ácido linoleico (18:2), em torno de 55 a 75%, enquanto que no biosoja é de 49 a 56%.

A blenda que apresentou menor viscosidade foi a BS1, que embora contenha maior quantidade de biogirassol, maior viscosidade, há uma redução da mesma quando adicionado 25% do biosoja.

7.4.3 Massa específica a 20 °C

A Resolução ANP 45/2014 fixa uma faixa de valores de massa específica entre 850 a 900 kg/m³. Como observado no Gráfico 3, as blendas apresentaram valores dentro da faixa aceitável.

Gráfico 3 - Massa Específica a 20 °C dos biodieseis e suas blendas.



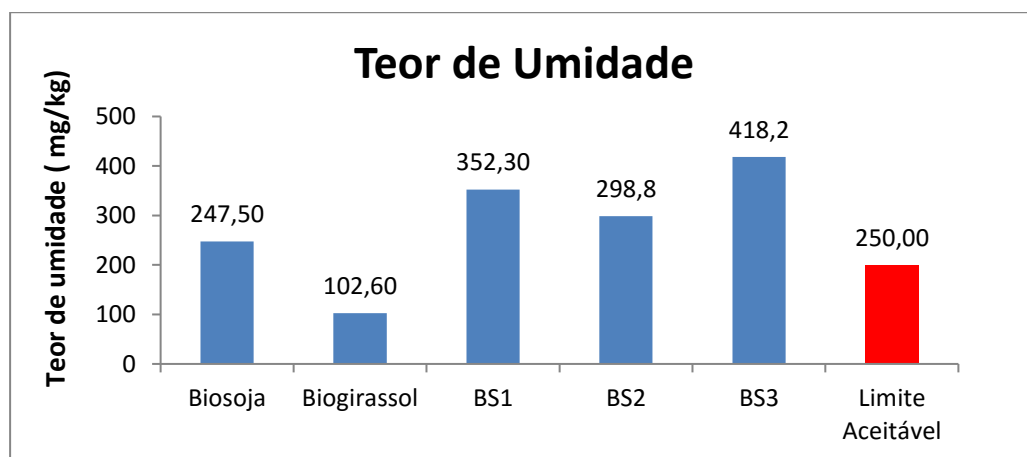
Fonte: Autora, 2015.

A massa específica exerce grande influência na injeção de combustíveis e a preparação deste para ignição automática (KNOTHE, 2006). O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, onde uma elevada massa específica para o biodiesel resulta em uma entrega maior da massa de combustível (DERMIBAS, 2008). As blendas apresentaram massas específicas similares, com destaque para BS2 e BS3 que apresentaram valores menores do que BS1 devido à quantidade crescente de biogirassol.

7.4.4 Teor de umidade

Biodiesel de forma geral absorve água, que pode provocar a sua degradação hidrolítica. Este é considerado um fator de grande importância de avaliação do biocombustível, embora a presença de substâncias, tais como, mono- e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, possam influenciá-lo fortemente dada a capacidade de emulsificação em contato com a água (PUCKETT *et al.*, 1948), assim a água presente no biodiesel pode conter ácidos graxos livres devido à hidrólise dos ésteres, podendo estar associada à proliferação de microrganismos e a corrosão de tanques de estocagem com depósito de sedimentos. No Gráfico 4 estão dispostos os resultados obtidos para os biodieseis e as blendas.

Gráfico 4 - Teor de umidade dos biodieseis e de suas blendas.



Fonte: Autora,2015.

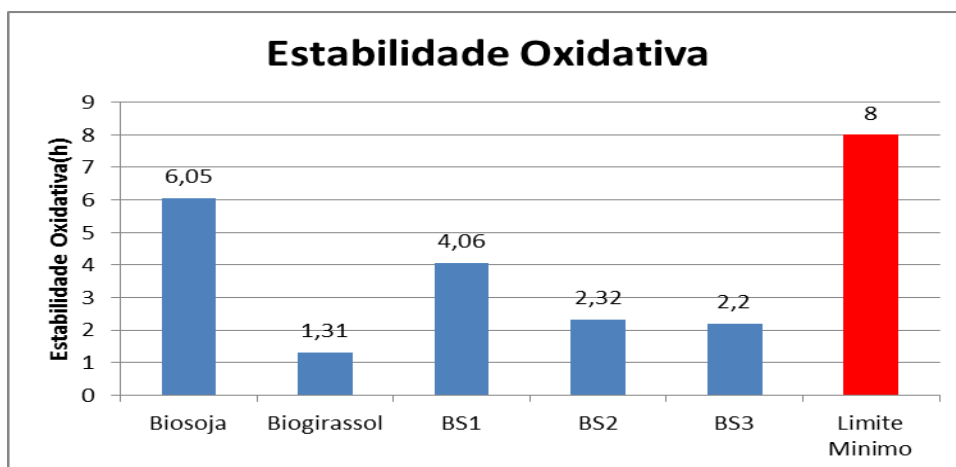
O teor de umidade do biosoja e biogirassol estão dentro do limite máximo aceitável de 250 mg/kg para os produtores; e apenas a BS2 está dentro dos parâmetros adotados para distribuição (até 350 mg/kg), segundo Resolução ANP N° 45/2014.

7.4.5 Estabilidade oxidativa

Quando um biocombustível é oxidado com facilidade este apresenta um baixo valor de estabilidade oxidativa, podendo levar a formação de produtos indesejáveis, responsáveis pela formação de depósito e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. As reações de oxidação ocorrem quando o oxigênio atmosférico e/ou o dissolvido no biodiesel reage as insaturações dos ésteres metílicos causando uma baixa estabilidade oxidativa.

A Resolução ANP 45/2014 delimita um mínimo de 8 horas de estabilidade para o teste em equipamento Rancimat. O Gráfico 5 apresenta os resultados obtidos para estabilidade oxidativa dos biodieseis e suas respectivas blendas.

Gráfico 5 - Estabilidade Oxidativa dos biodieseis e de suas blendas



Fonte: Autora, 2015.

De acordo com os resultados é possível observar que o biosoja é o que alcança o maior valor entre as amostras analisadas e o mais próximo do valor limitado pelas especificações da ANP. Segundo Cosgrove et al. (1987), a taxa relativa de propensão à oxidação de ésteres de C18 pode ser representada na seguinte ordem: linolênico>linoléico>>oleico. Como esses biodieseis são constituídos, em sua maioria pelo ácido linoléico e oléico, compostos insaturados, possuem uma baixa estabilidade oxidativa, portanto são oxidados facilmente. O Biogirassol é o que possui a menor estabilidade oxidativa devido serem constituídos por ácido linoleico (73%) e oleico (18%), totalizando mais de 90%, compostos facilmente oxidados.

Quanto às blendas a BS1 é a que apresenta a melhor estabilidade oxidativa devido a maior proporção de biosoja com 75%, melhorando as propriedades do biogirassol que possui uma baixa estabilidade oxidativa. A BS2 e BS3 apresentam valores semelhantes para essa análise.

Considerando parâmetros importantes na qualidade do biodiesel como Índice de acidez, estabilidade oxidativa e viscosidade cinemática, a blenda que obteve os melhores resultados foi a BS1 contendo 75% de biogirassol e 25% de biosoja.

8. CONCLUSÃO

A análise dos dados evidenciou que o óleo de soja e girassol apresentaram maiores valores quanto ao índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática em comparação aos seus biodieseis. Em relação ao parâmetro teor de umidade houve uma redução significativa do óleo de girassol em relação ao biogirassol, enquanto no biosoja houve um aumento no valor dessa propriedade, portanto, é muito importante a caracterização da matéria prima, pois influencia na qualidade e modo de preparo do biodiesel. Os resultados encontrados na literatura, para experimentos de massa específica, ponto de fulgor e viscosidade cinemática de óleos e biodieseis, corroboram com o presente estudo.

As análises realizadas encontram-se quase todas dentro das especificações da ANP, exceto estabilidade oxidativa, portanto, matérias primas com potenciais na produção de biocombustíveis. O grande problema dentre os parâmetros analisados é a estabilidade oxidativa que possui um baixo valor, comparado ao limite especificado pela ANP, portanto sujeito a oxidação. Quanto ao ponto de fulgor dos biodieseis são altos devido ao seu alto peso molecular, portanto, garante mais segurança a explosão.

Dentre as blendas testadas no trabalho é possível observar um melhoramento das características das blendas como índice de acidez, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa à medida que aumentou o teor de biosoja. O teor de umidade ainda apresenta um elevado valor devido ser o biodiesel um produto higroscópico com grande afinidade a água. A blenda que obteve a maior parte das características dentro das especificações da ANP foi a BS1, no qual predomina a maior percentagem de biosoja, ou seja, 75% em volume em relação à biosoja com valor de 25%, melhorando algumas propriedades do óleo de girassol.

9. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos com as blendas, o maior problema encontra-se na baixa estabilidade oxidativa das blendas, embora a BS1 apresente um valor superior as demais, esse valor ainda é baixo comparado ao mínimo exigido pela ANP. Para superar desvantagens de estabilidade oxidativa, a estratégia pode estar no aprofundamento de pesquisas que levem à combinação apropriada entre biodiesel e no desenvolvimento de antioxidantes que podem tornar possíveis a utilização dessas blendas para substituição do diesel ou a sua utilização combinada com o diesel. Esses biodieseis compatibilizados, por seus potenciais positivos, podem representar alternativas viáveis para a questão energética do país. As pesquisas podem conjugar e potencializar as características mais vantajosas de ambas, resultando em um biodiesel de alto desempenho. Atualmente há uma necessidade maior de conhecimento sobre a utilização de blendas para a produção do biodiesel com o objetivo de adequar propriedades em não conformidade, tais como acidez, viscosidade e estabilidade oxidativa.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Resolução ANP 45 de 25/08/2014**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> > Acesso em: 20 de jun. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Regulamento Técnico**. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 26 de jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Petróleo e Derivados**. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 29 de jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999. D.O.U. – Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.

ANWAR, Farooq et al. **Production of sunflower oil methyl esteres by optimized álcali-catalyzed methanolysis**. Biomass and Bioenergy, v.32, p.1202-1205, 2008.

AOCS – **American Oil Chemists Society**: Official and Tentative Methods. 3ª ed., Chicago, Vol.1, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Method D6304**: Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. 2009.

BRASIL. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** /Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2008.

BIODIESELBR. **Biodiesel no mundo**. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com.br>> Acesso em: 28 jul. 2015.

BIODIESEL STANDARD; **EN 14214**, European Standard Organization, 2003.

BIODIESEL STANDARD; **EN 14214**, European Standard Organization, 1999.

BIODIESEL STANDARD; **EN 14214**, European Standard Organization, 2002.

BIODIVERSIDADE. **Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.biodiversidade.com>>. Acesso em: jul.2015.

CAMPESTRE. **Especificações do óleo de girassol**. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br>>. Acesso em: 06 de ago.2015.

CAMPESTRE. **Especificações do óleo de soja**. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br>>. Acesso em: 06 de ago.2015.

CAMPOS, I. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil**. Revista de Ecologia do Século 21, Rio de Janeiro, v.80, Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 23 jul.2015.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p

COSGROVE, J.P.; CHURCH, D.F.; PRYOR, W.A. **The kinetics of the auto oxidation of polyunsaturated fatty acids**. Lipids 22: 299–304, 1987.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, ano 4, p.516, 2000.

DERMIBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. Turquia: Springer. 2008,208 pag.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Cultura do algodão no Cerrado. Brasília, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Culturas oleaginosas para produção do biodiesel. Brasília, 2000.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION - EIA. International energy statistics. Washington: EIA, 2010 Disponível em: <<http://tonto.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=1>>. Acesso em: 06 jun. 2015.

FERNANDO, S.;KARRA,P.; HERNANDEZ,R.; BOOCOCK, D.G.B.;JHAS,S.K.; **Energy**, 2007, 32, 844.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova. vol. 28. P.19-23, 2005.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, 86:1097– 1107, 2005.

HAAS, M.J.; **Processing Tecnology**,2005,86,1087.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), p. 29-33, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4a edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2006.

KNOTHE,G." **Designer" biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties**. Energy &Fuels, 22, 1358-1364, 2008.

KRAUSE, L.C.; **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** Tese de Doutorado, PPGQ, UFRGS,131p,março de 2008.

LÔBO, I.P.; FERREIRA,.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Pârametros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova.** vol,32. p.1596-1608.2009.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: a review.** Bioresource Technology, 70:1-15, 1999.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.10, p. 248–268, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Programa nacional de produção e o uso de biodiesel (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (BEN) 2014). Homepage. Disponível em <<http://www.pronaf.gov.br>>. Acesso: 13 jun.2015.

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

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

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Utilization of used frying oil for the production of biodiesel.** Química Nova, 23:531-537, 2000.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado.** Rio de Janeiro. IX CBE, v.4, p.17-72, 2002.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, SANTOS, M. A. **Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relativo ao seu uso em motores de combustão.** São Paulo, 2007. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-graduação em Energia (IEE / EP/ IF / FEA), Universidade de São Paulo, 2007.

OLIVEIRA, M.F.de; VIEIRA,Osvaldo Vasconcellos. **Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa.** Campina Grande. Embrapa soja. Londrina – PR,2004.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Unigráfica, p.66. 2003.

PONTES, A.S.G.C.; SANTOS, I.M.G.; FILHO, J.R.C.; SOUSA, A.G., **Influência da temperatura nas propriedades das blendas diesel\biodiesel de óleo de peixe IV** Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de oleaginosas energéticas, João Pessoa. Anais áreas. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p.122-127.

PUCKETT, A. D., AND CAUDLE, B. H., U. S. Bur. Mines, Inform. Circ., 7474, 14pp.1948.

RAMADHAS,A.S.; Jayaraj, S.; C.; Fuel, 2005, 84, 335.

RAMOS, L. P. **Produtos alternativos da soja: biocombustíveis e lubrificantes automotivos.** In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA E COMPETITIVIDADE DA SOJA NO MERCADO GLOBAL, 2000, Cuiabá. Anais... Cuiabá: Centro de Eventos do Pantanal, 2000. p. 111-116

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUČEK, K. T.; WILHELM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento. v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em:<<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acesso em: 06 ago.2015.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2004.

SANTOS, Eliziane Haluch. **Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado.** 2011. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011

SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos . Editora Edgard Blucher.** Instituto Mauá de Tecnologia, São Paulo, p.184. 2004 Tecbio. Disponível no site:<<http://www.tecbio.com.br/Biodieselnobrasil>> Acesso em: 20 jun.2015.

SILVA, F. **Estudo e otimização do processo de biodiesel etílico, obtido pela transesterificação do óleo vegetal de babaçu (Orbignya Martiana).** Monografia de graduação em Química. Universidade Federal do Maranhão, 2004.

SILVA, N. L. **Produção de biodiesel: processo e caracterização.** 2010. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SORIANO Jr., N.U.; Migo, V. P.; Matsumura, M.; Fuel,2006,85,25.

TAVARES, MARILEIDE LIRA DE ARAÚJO. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (helianthus annuus).**2009.158f.Tese(Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. **Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification.** Environ. Sci. Technol., 34:933-939, 2000

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review;** J. Braz. Chem. Soc.,v.9, p.199-210, 1998.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e Caracterização de Biocombustíveis a partir da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja.** Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2000. Dissertação de Mestrado.