



**Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica
Curso de Engenharia Mecânica**

DAVI PINHEIRO DE BARROS LEAL

**AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO MICRO RESÍDUO DE CARBONO EM
RELAÇÃO A PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM BIODIESEL DE SOJA
E GIRASSOL**

FORTALEZA

2016

DAVI PINHEIRO DE BARROS LEAL

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO MICRO RESÍDUO DE CARBONO EM
RELAÇÃO A PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM BIODIESEL DE SOJA E
GIRASSOL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Mecânica do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal do Ceará, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Engenheiro Mecânico.

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

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L47a Leal, Davi Pinheiro de Barros.
Avaliação quantitativa do micro resíduo de carbono em relação a parâmetros físico-químicos em biodiesel de soja e girassol / Davi Pinheiro de Barros Leal. – 2016.
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Aleksandra de Sousa Rios.

1. Energia da biomassa. 2. Carbono. 3. Biodiesel. I. Título.

CDD 620.1

DAVI PINHEIRO DE BARROS LEAL

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO MICRO RESÍDUO DE CARBONO EM RELAÇÃO A
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM BIODIESEL DE SOJA E GIRASSOL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Mecânica do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal do Ceará, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Engenheiro Mecânico.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roberto de Araújo Bezerra
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Alexandre Costa Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo o amor, atenção, apoio e esforços a mim dedicados. Agradeço-os por serem pessoas de boa índole e por me proporcionarem um ambiente de desenvolvimento pessoal e acadêmico enquanto crescia.

Ao meu pai, Francisco George de Barros Leal Júnior, que, por meio de exemplos diários, me mostrou o valor de seguir as intempéries da vida com otimismo e que acabou se tornando um herói cujos ensinamentos valem a pena serem seguidos.

À minha mãe, Emma Glaucieda Pinheiro de Barros Leal, que sempre esteve presente para averiguar os meus estudos.

A vocês, pai e mãe, que nunca pouparam esforços para proporcionar um ambiente familiar alegre e incentivador diariamente.

A todos os alunos que ingressaram em 2011.1, pelo convívio e momentos que me ajudaram a compor a pessoa que sou hoje, em especial, Artur Moreira, Juan Carlos, Victor Teixeira, Rafael Pacheco e Márcio Gomes.

À minha namorada, Monick Moreira, por sempre estar disponível para me apoiar com muita paciência e compreensão.

Ao CNPq, pela oportunidade a mim oferecida de experimentar uma construção acadêmica internacional.

Ao Laboratório de Biocombustíveis – NUTEC e todos os seus integrantes, que me proporcionaram a realização dos experimentos aqui encontrados e que se mostraram pessoas profissionais e amigas com as quais posso contar.

À Professora Doutora Maria Alexandra, que me orientou nesse trabalho com exímia dedicação, proporcionando a mim uma experiência engrandecedora.

RESUMO

Com o aumento da demanda de combustíveis de natureza renovável, ou seja, os biocombustíveis, diversos motores mecânicos necessitam de informações específicas sobre esses novos materiais para o seu funcionamento apropriado. Neste sentido, a análise do Micro Resíduo de Carbono é uma técnica utilizada nos mais diversos ambientes de pesquisa para a obtenção de restos de materiais orgânicos, que tem como intuito a determinação de impurezas após a queima, sob parâmetros específicos de um certo combustível. Neste trabalho, fez-se a parametrização e realização de experimentos no analisador de Micro Resíduo de Carbono, em duplicata, para os biodieséis de óleo de soja e óleo de girassol. De acordo com os resultados, pode ser observado que, provavelmente, a viscosidade, a estabilidade oxidativa e o teor de umidade possuem correlação com a quantidade de Micro Resíduos. Os parâmetros podem também variar de maneira significativa de acordo com o tipo de biodiesel utilizado nos experimentos.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Micro Resíduo de Carbono. Biodiesel de Soja. Biodiesel de Girassol.

ABSTRACT

As the demand for renewable fuels rise, in other words, the biofuels, many mechanical engines demand specific information about these new materials for a proper functioning. Therefore, the analysis of Micro Carbon Residue is a technique being used in the most diverse research environments for the obtainment of organic material residues, which have as purpose the ascertainment of impurities left by the burning process under certain parameters of any given fuel. In this work, the parameterization and completion of experiments in the analyser of Micro Carbon Residue was made, in duplicity, for the biofuels of soy and sunflower oils. According to the results, it can be observed that, probably, the viscosity, the oxidative stability and the moisture content have a correlation with the quantity of Micro Residues. The parameters can also vary significantly according to the type of biofuel used in the experiments.

Keywords: Biofuels. Micro Carbon Residue. Soy Biofuel. Sunflower Biofuel.

SUMÁRIO

1) Introdução.....	9
2.1) Objetivos	12
2.1.1) Objetivo Geral.....	12
2.1.2) Objetivo Específico.....	12
3) Aspectos Teóricos	13
3.1) Aspectos energéticos do biodiesel	13
3.2) Tecnologias de obtenção de biodiesel	13
3.3) Propriedades do biodiesel.....	14
3.3.1) Massa específica ou densidade	14
3.3.2) Viscosidade cinemática	14
3.3.3) Índice de acidez	15
3.3.4) Estabilidade Oxidativa.....	15
3.3.4) Poder calorífico.....	15
3.3.5) Teor de umidade.....	16
3.3.6) Micro Resíduo de Carbono	16
3.4) Processo de produção do biodiesel.....	17
3.5) Especificações do biodiesel	17
3.6) Matérias-primas	18
3.6.1) Óleo de Soja	18
3.6.2) Óleo de Girassol.....	18
3.7) Resíduo de Carbono	19
4) Materiais e Métodos	20

4.1) Reagentes	20
4.2) Matérias-primas	20
4.3) Produção do biodiesel	20
4.4) Caracterização físico-química do biodiesel.....	22
4.4.1) Índice de acidez (ABNT NBR 14448)	22
4.4.2) Viscosidade cinemática a 40 °C (ABNT NBR 10441).....	22
4.4.3) Estabilidade oxidativa (EN 14112)	23
4.4.4) Teor de umidade (ASTM D 6304).....	24
4.4.5) Poder calorífico (ASTM D 5865).....	25
4.4.6) Micro Resíduo de Carbono (ASTM D4530/2003)	25
5) Resultados e Discussão.....	30
5.1) Caracterização físico-química do biodiesel de soja – Amostras I e II.....	30
5.2) Caracterização físico-química do biodiesel de girassol.....	30
5.3) Parâmetros de qualidade do biodiesel.....	31
5.3.1) Índice de Acidez.....	32
5.3.2) Viscosidade cinemática a 40 °C	32
5.3.3) Teor de Umidade	33
5.3.4) Estabilidade Oxidativa.....	34
5.3.5) Poder Calorífico.....	34
5.3.6) Massa Específica.....	35
5.3.7) Micro Resíduo de Carbono	36
5.4) Dificuldades encontradas na realização dos experimentos de MRC.....	37
5.5) Relação percentual sem correção da vidraria	38

5.6) Normalização e correção dos frascos.....	40
5.7) Comparação ao diesel puro	41
6) Conclusão	42
7) Referências Bibliográficas	43

1.INTRODUÇÃO

Novas fontes de energia vêm crescendo no século XXI, principalmente no Brasil, devido a suas diversidades climáticas, uma grande costa litoranêa e posição vantajosa para a captação de energia solar.

Em busca da sustentabilidade, estudaram-se várias fontes de energia limpa com o intuito de minimizar o impacto do ser humano no ambiente. Os derivados da biomassa são fontes naturais de energia renovável. Quando entram no processo de combustão, produzem menos poluentes em comparação com os combustíveis de origem fóssil. Logo notou-se que a utilização de resíduos de biomassa poderia ser apresentada como uma solução para parte dos problemas gerados por combustíveis.

“Desde o início de novembro de 2014, o percentual de biodiesel no óleo diesel comercializado para o consumidor final subiu para 7%. Com isso, o Governo, que espera uma ampliação de 40% do mercado brasileiro de biodiesel, quer estimular o mercado e a procura por matéria-prima produzida através da agricultura familiar.” (ISOLANI, 2013).

Com a conscientização por parte dos governos e de suas respectivas populações, tem-se aumentado a demanda na produção e em pesquisas nesse âmbito. De acordo com a publicação da revista Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal do Paraná (UFPR), o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) previa um considerável aumento da produção de matérias-primas como mamona e dendê, principalmente nas regiões Norte e Nordeste, como uma alternativa econômica para os agricultores familiares (ISOLANI, 2013).

Ainda adicionado da Revista RENERGY, como medida de integração social, o Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA) em parceria com o PNPB, da Secretaria de Agricultura Familiar, criou o selo Combustível Social, que é composto por um conjunto de medidas específicas para estimular a inclusão social na agricultura, fazendo com que empresas produtoras de biodiesel apresentassem projetos, que incluiriam a agricultura familiar em sua cadeia produtiva ou garantiriam a compra de matéria-prima oriunda desse tipo de agricultura.

No que se refere à produção de biodiesel, a partir de diferentes matérias graxas, a maioria das indústrias utilizam o processo de transesterificação. Por serem obtidos de diferentes oleaginosas e gordura animal, os biodieseis são praticamente livres de enxofre em sua composição. Sendo, o enxofre, um dos principais promotores da chuva

ácida, em decorrência da formação de óxido de enxofre (SO_2) e do contato deste com o vapor de água presente na atmosfera.

Atualmente, os motores operando com diesel de petróleo fornecem alto torque, são duráveis e eficientes (OZENER, 2012). Como resultado, esses motores dominam os setores agrícola, militar, da construção, da mineração, marítimos, de propulsão e o setor de eletricidade (PARENTE, 2007 e LIMA, 2007).

Nos motores a diesel não há possibilidade de misturas perfeitas e de combustões completas. Na câmara de combustão, ocorrem oxidações parciais, levando a formação de fragmentos orgânicos de elevado peso molecular e de particulados (fuligem), que são formados em regiões da câmara de combustão, nas quais as temperaturas são elevadas e a mistura ar/combustível é rica em combustível (fração rica em carbono), ambos liberados no escapamento (ZAMIAN et al, 2014).

O uso de misturas diesel/biodiesel normalmente resulta na diminuição da fuligem emitida (RAKOPOULOS, 2006). Entretanto, a presença do biodiesel pode ocasionar o aumento da fração orgânica composta de hidrocarbonetos de elevada massa molecular que são liberados (NG e NG, 2003). Baseando-se na Revista Virtual de Química: “Pode ser que justamente essa fração de compostos orgânicos não queimados acabe formando depósitos nas paredes da câmara de combustão de um motor”, pois é fundamental que o combustível injetado forme uma névoa com gotículas pequenas, conhecido como o processo de atomização, que assegure a perfeita vaporização para que ocorra uma queima homogênea da mistura ar/combustível no motor. Esse aumento pode estar associado à menor volatilidade do biodiesel, quando comparada ao diesel. Como esses fatores são dependentes da viscosidade e do teor de resíduo de carbono, torna-se relevante o estudo destas características na formação de depósitos na câmara de combustão (ZAMIAN et al, 2014).

Existem diversos métodos para a determinação do resíduo ou da fuligem deixada pelas mais diversas substâncias, entre eles estão a Detecção de Micro Resíduo de Carbono e a Termogravimetria. Entretanto, no presente trabalho, será abordada somente a técnica de Detecção de Micro Resíduo de Carbono.

A detecção do Micro Resíduo de Carbono é uma técnica que envolve a pirólise de um determinado combustível e a vaporização dos produtos formados sob atmosfera inerte, em condições controladas de temperatura. O valor do resíduo de carbono obtido na análise é de grande importância por correlacionar-se com a possibilidade de formação de depósitos no injetor e câmara de combustão do motor.

Este trabalho tem como motivação atender a nova demanda nacional de aumento do percentual de biodiesel na composição do diesel comercial, visando a estabilidade ou melhoria deste produto, observando isso a partir da detecção do Micro Resíduo de Carbono.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros físico-químicos de amostras de biodiesel de soja e biodiesel de girassol e identificar a relação destes com a quantidade de resíduos presentes na determinação pela técnica de Micro Resíduo de Carbono, para fins de comparação com subprodutos de óleos de origem não-renovável, como é o caso do diesel.

2.2 Objetivos específicos

- Transesterificar os óleos e obter seus respectivos biodieseis;
- Determinar as propriedades físico-químicas do biodiesel de soja e de girassol;
- Obter os resultados das impurezas deixadas pelo Analisador de Micro Resíduo de Carbono;
- Relacionar as propriedades;
- Comparar os resultados com os resultados para o óleo diesel.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Aspectos energéticos do biodiesel

Considera-se biodiesel, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por transesterificação, a qual consiste em uma reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool comum etanol e/ou metanol, estimulada por um catalisador (MEIRELLES, 2003).

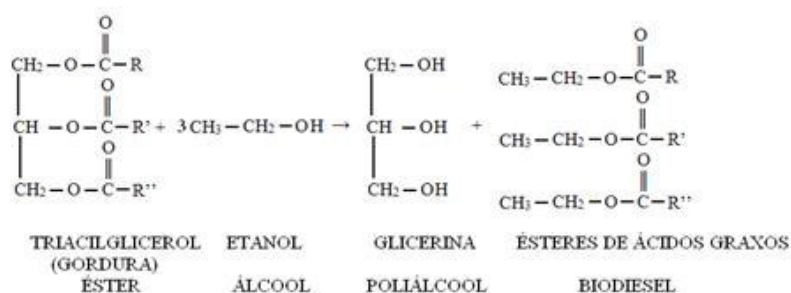
Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel (B100) é definido como o “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”. Existem diversas fontes das quais pode-se obter biodiesel, sendo estas mamona, girassol, soja, sebo bovino, óleo de peixe, dentre outras (MME, 2011).

A estrutura química deste biocombustível, similar a do óleo diesel, permite algumas semelhanças em suas propriedades físico-químicas, garantindo, assim, a sua utilização em motores do ciclo a diesel, sem que haja necessidade de alterá-lo (KOH e GHAZI, 2011; LEUNG *et al.*, 2010).

3.2 Tecnologias de obtenção de biodiesel

O biodiesel pode ser obtido por processos como a pirólise, microemulsão, esterificação, metanol supercrítico e a transesterificação. Devido ao procedimento operacional simplificado, a transesterificação é o método mais empregado, no qual os óleos são transesterificados gerando o próprio biodiesel, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema reacional para o processo de transesterificação



Fonte: FOGAÇA, 2016.

No processo com metanol supercrítico, utiliza-se o álcool a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa. O metanol supercrítico é utilizado no processo de produção de biodiesel sem a necessidade de um catalisador, providenciando um curto tempo de reação, com o detrimento de possuir elevado custo e consumo de energia (BRUNNER, 2015).

Com relação à reação de pirólise, a mesma ocorre pela ação de altas temperaturas e decomposição da estrutura molecular original. No referido processo, é promovida a ruptura molecular de um determinado composto, pela ação do calor, em ambientes com baixos índices de oxigênio. Na produção de biodiesel, apresenta-se como um método simples e não poluente, porém, apresenta baixa pureza (VENDERBOSCH, 2014).

A microemulsão é um sistema termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido de dois líquidos imiscíveis, estabilizados por um filme interfacial. Pode ser utilizado também na produção de biodiesel, por ser simples, porém possui alta viscosidade (DAMASCENO, 2010).

Quando comparada aos outros processos, a transesterificação leva vantagem no aspecto de produção de biodiesel a baixo custo, alto rendimento e propriedades semelhantes ao diesel, levando apenas à desvantagem de produzir impurezas, as quais podem ser retiradas em processos de purificação, se necessário (PINTO, 2015).

3.3 Propriedades do biodiesel

3.3.1 Massa específica ou densidade absoluta (kg/m^3)

É a relação entre a massa e o volume da amostra. A massa específica, ou densidade absoluta do biodiesel, aumenta com o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, sendo considerada uma propriedade relacionada à qualidade do combustível, uma vez que ocorre uma elevação desta com o tempo de estocagem.

3.3.2 Viscosidade cinemática (mm^2/s)

É a medida da resistência ao escoamento apresentada por um líquido, devido ao deslocamento do fluido sobre outra porção deste mesmo material. Viscosidades elevadas afetam os sistemas de injeção, principalmente nas temperaturas mais baixas,

ocasionando combustão mais pobre e aumentando as emissões (ISLAM *et al.*, 2004). Quanto menor o seu valor, melhor será a atomização do combustível (EJIM *et al.*, 2007).

3.3.3 Índice de acidez (mgKOH/g)

Expressa a quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1,0 g de amostra (MORETTO e FETT, 1989). A presença de água e ácidos graxos livres na amostra aumenta a sua acidez devido à formação de compostos ácidos, tais como aldeídos, cetonas, alcoóis, entre outros, ocasionados pela sua degradação, diminuindo, assim, sua qualidade (DEMIRBAS, 2008).

3.3.4 Estabilidade Oxidativa

A oxidação do biodiesel e do óleo vegetal está diretamente ligada ao número e posições das duplas ligações nas cadeias do ácido graxo. Óleos vegetais possuem uma significativa quantidade de ácidos graxos insaturados conseqüentemente, o biodiesel terá o mesmo perfil do óleo utilizado em sua fabricação. A estabilidade oxidativa é um parâmetro que determina a resistência ao processo oxidativo, assim, essa análise é de grande importância, pois a alteração da composição de uma amostra influencia diretamente as propriedades de massa específica, viscosidade e índice de acidez (KNOTHE *et al.*, 2006).

O tempo de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e insaturações podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade dos biocombustíveis (KNOTHE, 2005). No entanto, fatores como impureza e natureza da matéria-prima também influenciam a estabilidade oxidativa.

3.3.5 Poder calorífico

O poder calorífico ou calor de combustão representa a quantidade de calor transferida na câmara durante a combustão ou a quantidade de calor liberado, durante a combustão de um grama de combustível, sendo geralmente usada para definir o conteúdo energético dos combustíveis (DEMIRBAS, 2008). Termodinamicamente representa a variação da quantidade de calor liberado durante a combustão de uma amostra, e em caso de combustíveis para motores, significa a energia disponível para o

funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel situa-se na ordem de 5 a 10%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (PARENTE, 2003).

3.3.6 Teor de umidade

Ácidos graxos livres podem surgir a partir da quantidade de água presente em uma determinada amostra, pois a água favorece a hidrólise de compostos apolares. A presença da água também ajuda na proliferação de micro-organismos, redução do poder calorífico e corrosão de metais aos quais compostos são armazenados. Portanto, a sua quantidade deve ser monitorada e controlada para evitar uma diminuição da eficiência dos biodieseis (ATADASHI *et al.*, 2013).

Na utilização do método Karl Fischer, é necessário verificar se a amostra não reage com os componentes do reagente Karl Fischer ou com iodeto de hidrogênio, que é formado durante a reação com a água (LUTZ, 2004). A Resolução ANP 45/2014 determina um máximo de 200 mg de água por kg da amostra. A norma ASTM D 6304 é utilizada na metodologia Karl Fischer Coulométrico.

3.3.7 Micro Resíduo de Carbono

A detecção de Micro Resíduo de Carbono é uma técnica que tem como objetivo, a obtenção da proporção de resíduo após o processo da queima de uma quantidade inicial de biodiesel. Com ela, pode-se obter a informação das impurezas que podem ficar retidas dentro de um motor mecânico, podendo, a longo prazo, serem responsáveis por um mal funcionamento ou até mesmo a quebra da máquina. Logo, é imprescindível a realização dessa análise para que haja uma manutenção preventiva devida e eficiente. A metodologia ASTM D4530, utilizada para a análise no Micro Resíduo de Carbono, possibilita a operação com muitas amostras simultaneamente.

Na Tabela 1 estão apresentados os métodos utilizados nas caracterizações físico-químicas.

Tabela 1 - Métodos utilizados nas caracterizações físico-químicas

Propriedades	Normas	Especificação (ANP)
Massa específica (kg/m ³)	NBR 14065/ASTM D4052	850-900
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	NBR 10441/ASTM D4052/EN ISO 3104	3,0-6,0
Índice de Acidez (mg KOH/g)	NBR 14448/ASTM D664/EN 14104	0,5
Estabilidade Oxidativa (h)	EN14112	> 8
Poder Calorífico (MJ/kg)	ASTM D5865	-
Teor de umidade (mg/kg)	ASTM D6304	200
Micro Resíduo de Carbono (m/m)%	ASTM D4530	0,050

Fonte: Autor

3.4 Processo de produção do biodiesel

No processo inicial, o óleo de soja e o óleo de girassol foram transesterificados com metanol, em meio básico, através do qual foram obtidos biodiesel e glicerina. Os ensaios físico-químicos foram realizados em todas as amostras, permitindo avaliar as principais mudanças ocorridas na porcentagem de Micro Resíduo de Carbono.

3.5 Especificações do biodiesel

A ANP demanda certos parâmetros, aos quais o biodiesel produzido deve atender. A fiscalização é feita segundo o que preconiza a Lei de N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Atualmente, o Governo aumentou o percentual de biodiesel no óleo diesel para 7% (novembro de 2014); e essa alteração pode colocar o país como o 2º maior produtor do mundo. A denominação B7 é dada para esse percentual na produção de diesel e, a expectativa é de que a produção seja 40% maior do que o mercado com B5, proporção estabelecida antigamente e que tem sido aumentada gradualmente (MME, 2014).

É imprescindível que as matérias-primas sejam de alta pureza, pois a presença de contaminantes comprometem a eficiência do processo de produção e a qualidade do biocombustível. A estocagem deve ser cuidadosa, pois há a possibilidade de variação de parâmetros, como temperatura, luminosidade, absorção de umidade e oxidação, que influenciam a degradação do combustível (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

3.6 Matérias-primas

Foi empregado o uso dos biodieseis de soja e de girassol para este trabalho, sendo esses dois tipos de vegetais comuns no Brasil e aproveitando-se da informação de que a soja representa aproximadamente 80% das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil (ANP, 2016). Na Figura 2 estão apresentadas as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, no cenário atual brasileiro.

Figura 2 - Matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil por região em abril de 2016.

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	99,99%	70,32%	89,62%	33,85%	80,17%
Gordura Bovina		27,28%	6,47%	55,15%	16,34%
Óleo de Algodão			0,79%		
Outros Materiais Graxos			2,09%	2,07%	0,98%
Óleo de Fritura usado	0,01%	0,09%	0,02%	7,40%	0,13%
Gordura de Porco			0,24%		2,35%
Gordura de Frango			0,01%	0,60%	0,03%
Óleo de Palma / Dendê		2,30%	0,77%	0,93%	

Fonte: ANP, 2016.

3.6.1 Óleo de Soja

A soja é uma planta pertencente à família Fabaceae e que engloba outras plantas como feijão e a ervilha. Segundo a Food and Agriculture Organization (2010), o Brasil é o segundo maior produtor de soja. A região Centro-Oeste se destaca, produzindo quase 50% do total da produção brasileira. O Nordeste, entretanto, é responsável por aproximadamente 8,3% da produção, tendo o Ceará na 17ª posição do País. Da semente, é extraído aproximadamente de 15 a 20% de óleo, sendo menos eficiente que outros tipos de semente. No entanto, a alta produção e o custo relativamente baixo tornam o óleo de soja uma boa matéria-prima para a produção do biodiesel.

3.6.2 Óleo de Girassol

O girassol é uma planta da família das Asteraceae. É uma planta de cultura com ampla capacidade de adaptação às diversas condições de latitude, longitude e

fotoperíodo. A maior tolerância à seca, menor incidência de pragas e de doenças, além da ciclagem de nutrientes, são alguns dos fatores que têm possibilitado sua expansão e consolidação como cultura técnica nos sistemas de produção. O Nordeste brasileiro é uma região que possui grandes possibilidades de sucesso na sua plantação, por isso tem sido investigada. O interesse é que possa vir a contribuir para a sustentabilidade da agricultura familiar, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2016).

Existem diversas sementes de girassol, porém uma híbrida categorizada como BRS 324 apresenta potencial de produtividade média de 1500 kg/ha e teor médio de óleo de 47%, quantidade superior à média, que é de 25 a 35% (FERNANDO GONÇALVES QUEIROZ, 2015).

Com essa semente desenvolvida para adaptar-se ao solo e clima brasileiros, é requerida uma menor necessidade de técnicas mais complexas, tornando fácil o acesso dessa matéria-prima à indústria.

3.7 Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono advindo de produtos do petróleo e outros óleos é a parte remanescente de uma amostra, após sua decomposição térmica. A quantidade de resíduo é dependente das condições de evaporação e pirólise do teste. O desenvolvimento do método para a determinação de Micro Resíduo de Carbono teve início na década de 70. O procedimento experimental segue a norma ASTM D4530/2003 – a qual determina que a amostra deve ser aquecida, por um tempo específico, em atmosfera inerte. É um método aplicável em produtos de petróleo que, parcialmente, são decompostos em pressão atmosférica e testados para diversos valores de resíduos de carbono.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais utilizados na caracterização das amostras de biodiesel foram realizados em conformidade com as normas ASTM, EN, AOCS, ABNT e o livro de métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

4.1 Reagentes

Os reagentes e solventes empregados na caracterização das amostras e produção do biodiesel foram:

- Álcool Metílico
- Hidróxido de Sódio
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 M
- Solução Indicadora de Fenofaleína a 1% p/v
- Sulfato de sódio anidro.

4.2 Matérias-primas

Os óleos de soja e girassol foram adquiridos no comércio local de Fortaleza-Ceará.

4.3 Produção de biodiesel

Os biodieseis foram obtidos por rota metílica. A mistura catalítica empregada consistiu em hidróxido de sódio, na proporção de 0,75% (m/m), dissolvido em um volume de metanol correspondente a 22% da massa de óleo utilizado. Depois da homogeneização do hidróxido de sódio no metanol, a mistura foi acrescida ao óleo. A mistura reacional permaneceu em um sistema de aquecimento, sob agitação constante, por 1 hora. O produto resultante foi transferido para um funil de separação, no qual houve a separada da glicerina formada, por decantação, após 30-60 minutos. Na Figura 2 estão apresentados os produtos obtidos da reação de transesterificação do óleo soja, sendo a glicerina a fase inferior e os ésteres metílicos (biodiesel) a fase superior.

Figura 2 – Separação do biodiesel e glicerina

Fonte: Autor

A lavagem é o processo que sucede à remoção da glicerina. O procedimento foi feito com o intuito de remover resíduos de sabão ou de catalisador, metanol e glicerina remanescentes. As lavagens foram realizadas com água destilada, utilizando-se como base de cálculo, massa igual a 10% da massa de óleo. O procedimento foi conduzido em três etapas: água destilada a 80 °C na primeira, a 60° na segunda e a temperatura ambiente na terceira, esperando-se 30 minutos para a devida decantação das impurezas.

Para remoção da umidade, após a lavagem, o biodiesel foi conduzido a uma etapa de aquecimento, a uma faixa de temperatura de 105-110 °C, por 30 minutos. Em seguida, para retirada de traços de umidade, adicionou-se 1% da massa de óleo de sulfato de sódio anidro. Ao final do processo, o biodiesel passou por uma etapa de filtração, para retirada do sulfato de sódio anidro. Na Figura 3 estão apresentadas as amostras de biodiesel de soja e biodiesel de girassol, após o processo de produção.

Figura 3 – Biodiesel de soja e de girassol

Fonte: Autor

4.4 Caracterização físico-química do biodiesel

4.4.1 Índice de acidez (ABNT NBR 14448)

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo e do biodiesel. O processo de degradação pode alterar a concentração de ácidos graxos livres. Desse modo, o método avalia a acidez titulável.

Para execução da análise, pesou-se 2 g de amostra em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 25 mL de solução de álcool absoluto neutralizada, na sequência adicionou-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a amostra com solução de NaOH 0,1 M, até o aparecimento de coloração rósea, a qual deve permanecer por aproximadamente 30 segundos. A fórmula utilizada para calcular o índice de acidez IA (mg KOH/g) está representada na Equação (1).

$$IA = \frac{56,11 * V * N * f}{m} \quad (1)$$

Na qual:

V é o volume consumido na titulação;

N é normalidade da solução de NaOH;

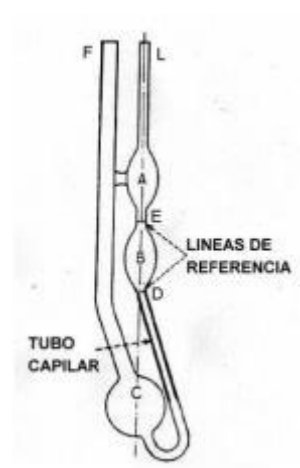
f é o fator da solução do NaOH;

M é a massa da amostra.

4.4.2 Viscosidade cinemática a 40 °C (ABNT NBR 10441)

Para determinação da viscosidade cinemática, utilizou-se um viscosímetro capilar de Cannon Fenske (Figura 4). O viscosímetro e a amostra foram inseridos em um banho termostático, Figura 5, a uma temperatura de 40 °C, até atingir o equilíbrio termostático. Após 30 minutos, a amostra foi succionada por meio de uma seringa acoplada à extremidade L, para que ela ultrapassasse da linha de referência E. Ao remover a seringa, o tempo começou a ser medido do início da linha E até a amostra atingir a linha D. As análises foram realizadas em duplicata. De acordo com a Equação (2), pode-se encontrar a viscosidade cinemática (mm²/s).

Figura 4 - Viscosímetro Capilar Cannon Fenske.



Fonte: WAZILEWSKI, 2012.

Figura 5 - Banho termostático utilizado



Fonte: Autor

$$\nu = C \cdot t \quad (2)$$

Na qual:

ν = Viscosidade Cinemática (mm²/s)

C = constante do tubo capilar (0,01598)

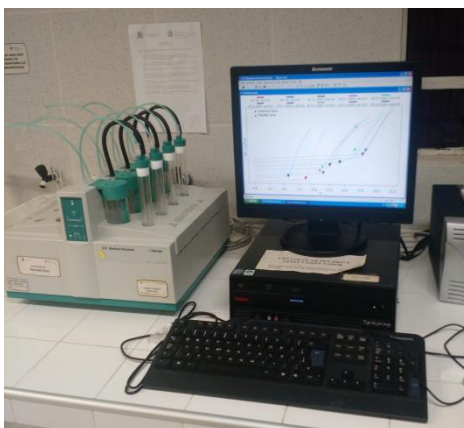
t = tempo (s)

4.4.3 Estabilidade oxidativa (EN 14112)

Para a determinação da estabilidade oxidativa, utilizou-se o equipamento Rancimat, modelo 873 Metrohm (Figura 6). Foi pesada uma amostra de 3 g em um tubo

de ensaio, a qual, em seguida, foi exposta a uma temperatura de 110 °C, sob um fluxo de ar de 10 L/h. Desse modo, a formação de compostos oxidados é acelerada e os compostos voláteis formados são carregados para a célula com água Milli-Q, o que altera a condutividade desta. A análise é interrompida quando ocorre um aumento abrupto da condutividade, o qual representa o ponto de estabilidade oxidativa da amostra.

Figura 6 - Equipamento Rancimat



Fonte: Autor

4.4.4 Teor de umidade (ASTM D 6304)

O Karl-Fischer Coulométrico, Figura 7, é o equipamento utilizado para detectar a umidade (mg/kg), tendo $\pm 0,03\%$ de precisão. Como foi mencionado, a Resolução ANP N° 45/2014, determina um máximo de 200 mg/kg de água. O procedimento foi realizado utilizando-se aproximadamente 0,5 g da amostra.

Figura 7 - Equipamento Karl Fischer Coulométrico



Fonte: Autor

4.4.5 Poder calorífico (ASTM D 5865)

Uma bomba calorimétrica da marca IKA C-1 foi utilizada para a determinação do poder calorífico (Figura 8). Para realização do experimento utilizou-se aproximadamente 0,5 g de amostra.

Figura 8 – Bomba calorimétrica IKA C-1



Fonte: Autor

4.4.6 Micro Resíduo de Carbono (ASTM D4530/2003)

Nessa seção, serão apresentadas as características e detalhes do Analisador de Micro Resíduo de Carbono MCRT-160 (Figura 9), segundo manual da empresa PENSALAB. Inicialmente, o processo pode ser resumido em 7 etapas, nas quais há variações de temperatura e de vazão. Essas etapas estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Programação de temperatura, tempo e vazão

Etapa	Set point (C)	Tempo (min)	Alta Purga
1	0	0	OFF
2	100	10	ON
3	500	30	OFF
4	500	15	OFF
5	0	0	OFF
6	0	53	ON
7	END(1)	OFF	OFF

Fonte: PENSALAB, 2004.

Como pode ser visto, as temperaturas variam do ponto 0 a 500 °C, sendo que a temperatura inicial é apenas referencial. A medida que o indicador aumenta, inicia-se a

etapa de aquecimento da amostra. Na etapa seguinte, a alta purga é acionada e, a amostra é aquecida até 100 °C, durante 10 minutos. Após essa etapa, ocorre um aumento de temperatura até 500 °C, na qual ocorre a combustão do biodiesel, e essa temperatura é mantida. Posteriormente, a amostra é resfriada e a purga é acionada novamente.

As funções estabelecidas são de aquecer até 100 °C com purga em alta vazão de nitrogênio, aquecer até 500 °C e saturar por 15 minutos, resfriar naturalmente e soar um alarme por 10 segundos, para alertar o operador que o teste acabou. É recomendado que o material seja retirado em 16 horas, pois passando o tempo estabelecido, o fluxo de gás é cortado automaticamente. Essa funcionalidade permite que as amostras permaneçam uma noite inteira sem desperdício de gás caso sejam esquecidas.

Figura 9 - Micro Resíduo de Carbono MRCT-160



Fonte: Autor

O equipamento dispõe de um exaustor, uma tampa selada, uma cabine para o teste, um medidor de vazão de gás, válvulas de medição para a vazão de gás, um recipiente de vidro para armazenamento de resíduos, um controlador programável, um medidor de pressão do gás, um botão de liga/desliga e um regulador de pressão, além de espaço para a entrada do gás e o conector para o cabo de força, Figura 10.

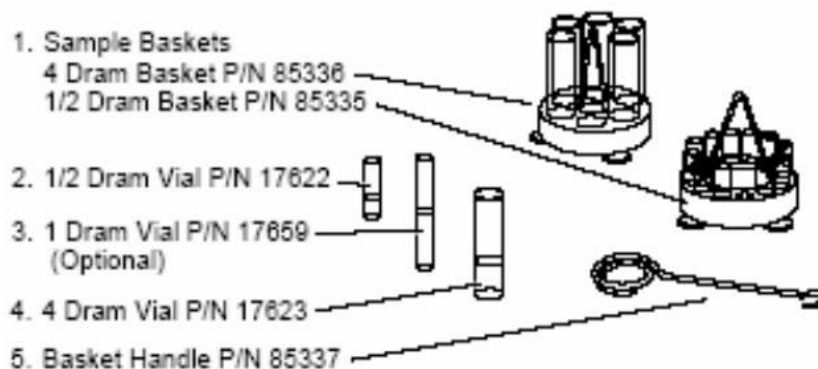
Figura 10 - Componentes da MCRT-160



Fonte: PENSALAB, 2004.

São acompanhados acessórios importantes para o manuseio devido e necessários para o cumprimento da Norma ASTM D4530. São estes recipientes para as amostras, frascos de vidro e um suporte para os recipientes (Figura 11).

Figura 11 - Acessórios do Micro Resíduo de Carbono MCRT-160



Fonte: PENSALAB, 2004.

Para a preparação do equipamento, deve ser conectado o nitrogênio seco e a pressão ajustada para um alcance de 135 kPa até 1000 kPa. É importante posicionar o sistema de exaustão de tal modo que não haja pressão negativa dentro do aparelho. Seguindo as instruções do manual, para preparar a análise, é preciso realizar as seguintes operações:

- Ligar o aparelho;

- Verificar a válvula de pressão colocando-a entre 70 e 90 kPa;
- Pressionar a chave TEST de baixa vazão para uma leitura de 0,15 litros por minuto;
- Pressionar a chave TESTE de alta vazão para uma leitura de 0,6 litros por minuto;
- Ajustar as vazões, caso necessário, em suas respectivas válvulas;
- Verificar o frasco de resíduos encaixado embaixo da câmara de teste.

Normalmente, para as amostras, é seguida a recomendação apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Amostras e massas sugeridas

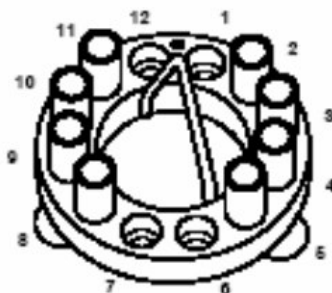
Tipo de Amostra	Peso da amostra
Sólida ou preta	0.1g
Viscosa, marrom escuro	0.5g
Pouco viscosas, claras	1.5g

		
sólida	viscosa	pouco viscosa

Fonte: PENSALAB, 2004.

É informado também que, para amostras com pouco resíduo, a utilização de frascos maiores não padronizados são uma alternativa para melhorar a precisão. Na Figura 13 está apresentada a disposição dos frascos no recipiente.

Figura 13 - Disposição de frascos no recipiente, para as amostras



Fonte: PENSALAB, 2004.

O procedimento experimental é realizado de acordo as seguintes etapas:

- ✓ Pesagem dos frascos antes de colocar as amostras;
- ✓ Adição das amostras aos frascos;
- ✓ Pesagem da quantidade de amostra adicionada;
- ✓ Acondicionamento do recipiente com os frascos + amostras dentro da câmara de aquecimento, tomando o cuidado para que os encaixes se posicionem;
- ✓ Vedação do conteúdo com a tampa proveniente do equipamento;
- ✓ Acionamento da tecla START após verificar uma temperatura abaixo de 100 °C;
- ✓ Curso do procedimento até o soar do alarme;
- ✓ Retirada das amostras e resfriamento;
- ✓ Pesagem dos frascos em uma balança e obtenção dos resultados.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa parte serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de girassol. Foram feitas duas amostras de biodiesel de óleo de soja, onde uma delas possui uma qualidade inferior (Amostra I de soja), devido a um maior tempo de estocagem e contaminação dos componentes utilizados para a fabricação do biodiesel. Fatores esses que foram corrigidos para a segunda amostra.

5.1 Caracterização físico-química do biodiesel de soja – Amostras I e II

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas, realizadas em duplicata, para os biodieseis de soja (Amostras I e II).

Tabela 3 - Resultados das caracterizações físico-químicas para os biodieseis de soja (Amostras I e II).

Caracterizações	Metodologia	Unidade	Amostra I	Amostra II
Índice de Acidez	NBR14448	mgKOH/g	0,1372 ± 0,0001	0,1380 ± 0,0001
Viscosidade (40 °C)	NBR10441	mm ² /s	4,82 ± 0,01	4,519 ± 0,001
Umidade	ASTMD6304	mg/kg	277,15 ± 3,95	140,0 ± 7,4
Poder Calorífico	ASTMD5865	MJ/kg	39,87 ± 0,03	39,745 ± 0,005
Estabilidade Oxidativa	EN14112	Hora (h)	3,485 ± 0,015	3,82 ± 0,07
Massa Específica	NBR14065	g/cm ³	0,884 ± 0,001	0,883 ± 0,001
Micro Resíduo de Carbono	ASTM D4530	(m/m)%	0,1015 ± 0,0061	0,0526 ± 0,0046

Fonte: Autor

Pode-se notar que o Teor de Umidade da Amostra I está superior à especificação da Resolução ANP N° 45/2014. Portanto, a Amostra I não se adequaria para ser vendida da forma que se encontra.

5.2 Caracterização físico-química do biodiesel de girassol

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas, realizadas em duplicata, para o biodiesel de girassol.

Tabela 4 - Resultados das caracterizações físico-químicas para o biodiesel de girassol

Análises	Metodologia	Unidades	Resultados Média
Índice de acidez	NBR14448	mgKOH/g	0,1024 ± 0,0256
Viscosidade	NBR10441	mm ² /s	4,965 ± 0,005
Umidade	ASTMD6304	mg/kg	86,25 ± 8,85
Poder Calorífico	ASTMD5865	MJ/kg	39,8003 ± 0,0524
Estabilidade Oxidativa	EN14112	Hora (h)	1,955 ± 0,396
Massa Específica	NBR14065	g/cm ³	0,88300 ± 0,0003
Micro Resíduo de Carbono	ASTM D4530	(m/m)%	0,0186 ± 0,0033

Fonte: Autor

Ao comparar os biodieseis, pode-se notar que o biodiesel de girassol, em relação aos biodieseis de soja, possui:

- Um menor índice de acidez;
- Uma maior viscosidade;
- Um menor teor de umidade;
- Poder calorífico aproximado à média das amostras de soja;
- Menor estabilidade oxidativa;
- Massa específica aproximada;
- Menor quantidade de micro resíduos de carbono.

5.3 Parâmetros de qualidade do biodiesel

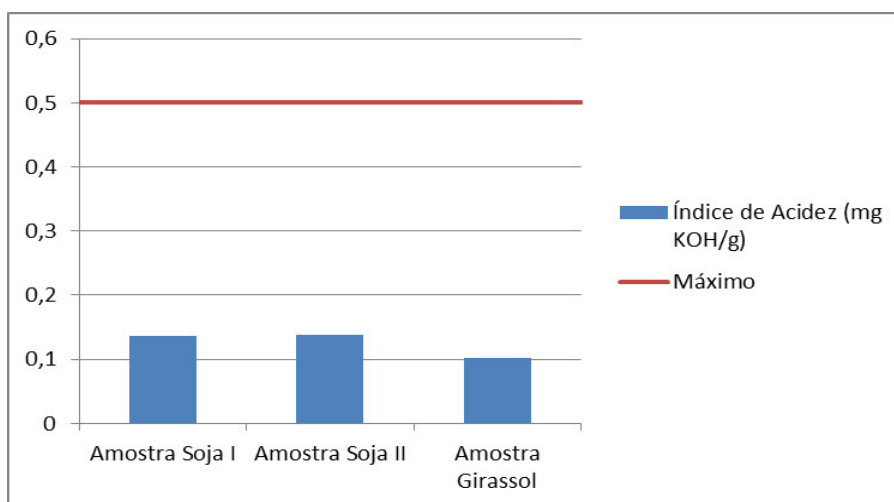
O biodiesel, tanto de origem vegetal como de origem animal, possui diversos fatores que aumentam a chance de ocorrer combustão incompleta. Para óleos não refinados, estes possuem alta viscosidade, alto índice de acidez, alto teor de umidade e densidade, entre outros, em comparação aos óleos minerais.

Várias alternativas estão sendo propostas, assim como as misturas de biocombustíveis e métodos mais refinados para a criação dos mesmos. O Micro Resíduo de Carbono é um parâmetro que serve para medir esses resíduos advindos da combustão incompleta e visa o melhor funcionamento do motor, ao estabelecê-lo como importante para a manutenção preventiva. A seguir, será feita uma comparação da relação dos diversos dados extraídos em laboratório, para relacioná-los ao resíduo formado. O poder calorífico e a densidade são parâmetros relevantes na previsão da atomização apropriada para determinado combustível, os quais determinam a facilidade de injeção (XUE, 2011).

5.3.1 Índice de Acidez

Elevados índices de acidez podem afetar a estabilidade do biodiesel, enquanto estiver na câmara de combustão. A presença dos íons de hidrogênio pode corroer os componentes do motor. Uma alta acidez ocasiona a corrosão de metais e polímeros e ajuda na formação de depósitos no motor (AQUINO, 2012). Os valores encontrados para os testes de acidez se encontram bem abaixo do máximo admissível segundo as especificações da Resolução ANP N° 45/2014, Gráfico 1. Isso ocorreu porque os óleos utilizados eram refinados.

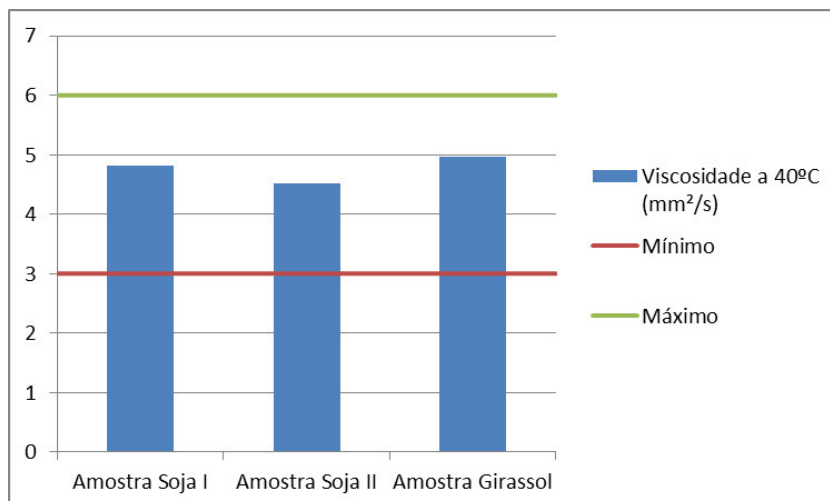
Gráfico 1 - Índice de acidez dos biodieseis e máximo admissível, de acordo com a ANP



Fonte: Autor

5.3.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C

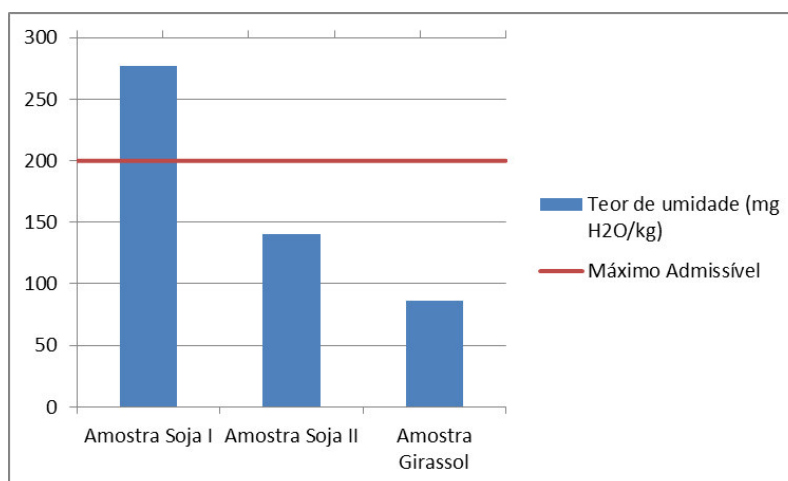
A atomização do combustível é afetada pela viscosidade quando esse está sendo injetado na câmara de combustão. Entupimento e formação de depósitos são os problemas normalmente encontrados. Logo, é sabido que uma viscosidade maior aumenta os problemas de um motor. Isto acarreta numa diminuição do seu tempo de vida útil e do desempenho (PONTES et al., 2010). Os resultados apresentados no Gráfico 2 estão em conformidade com os parâmetros de qualidade previstos na Resolução ANP N° 45/2014, que estabelece como faixa aceitável entre 3 a 6 mm²/s.

Gráfico 2 - Viscosidade Cinemática a 40 °C dos biodieseis

Fonte: Autor

5.3.3 Teor de umidade

O biodiesel, em geral, apresenta uma tendência de acumular água, portanto é um parâmetro de análise que compromete o desempenho de sua queima. Por ser higroscópico, o processo de secagem não garante que, no momento de entrega do produto, ele esteja com um baixo teor de umidade. Segundo a Resolução ANP 45/2014, é necessário que o biodiesel esteja com uma quantidade abaixo dos 200 ppm. A amostra de soja I ultrapassou os limites da ANP quanto a esse parâmetro (Gráfico 3). Assim, será analisada a sua relação com os resíduos deixados por essa amostra. Além disso, existe a possibilidade de submetê-la novamente a um processo de secagem, para torná-la própria para a venda.

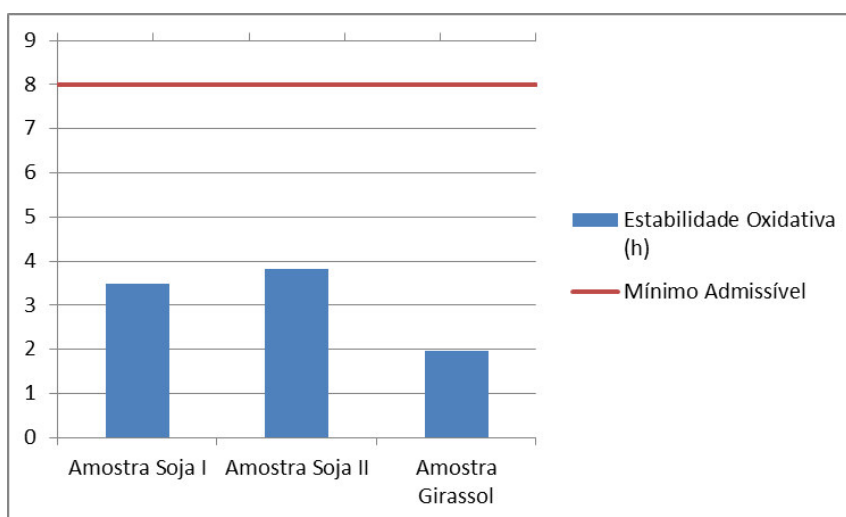
Gráfico 3 - Teor de umidade dos biodieseis e seu limite máximo

Fonte: Autor

5.3.4 Estabilidade Oxidativa

Os resultados variam de acordo com o número de insaturações dos ésteres metílicos. Um baixo valor indica que o biocombustível é oxidado com facilidade, promovendo a formação de produtos indesejáveis e que se tornam responsáveis pela formação de depósito e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Ao entrar em contato com o oxigênio atmosférico, ocorrem reações de oxidação no biodiesel, em especial, nos pontos ativos representados pelas insaturações mencionadas acima. A Resolução ANP 45/2014 delimita um mínimo de 8 horas de estabilidade para o teste em equipamento Rancimat. No Gráfico 4 estão apresentados os resultados, os quais indicaram valores de estabilidade oxidativa abaixo do valor estabelecido em norma, o que significa que há muitas moléculas carbono insaturadas.

Gráfico 4 - Estabilidade oxidativa dos biodieseis e limite mínimo



Fonte: Autor

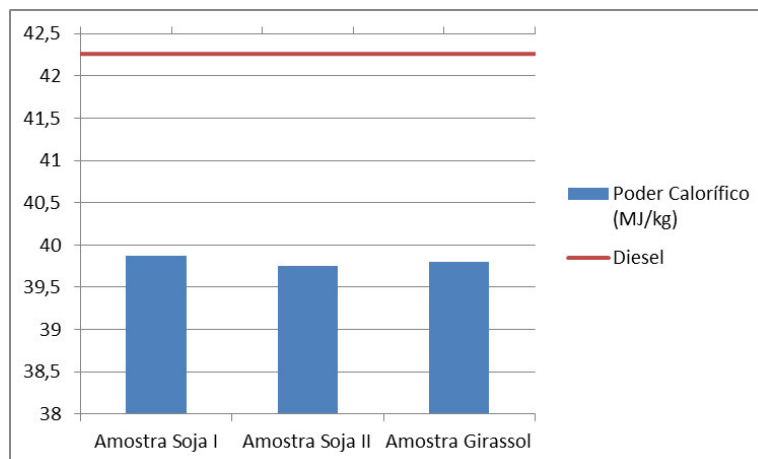
Para as amostras, podem ser adicionados antioxidantes sintéticos e/ou naturais para conferir maior estabilidade e resistência à oxidação (ANTONIASSI, 2001). Logo, esse parâmetro pode ser facilmente melhorado.

5.3.5 Poder calorífico

Responsável pelo desempenho e eficiência do motor, o poder calorífico representa um indicativo do consumo de combustível, uma vez que, quanto maior for o poder calorífico, menor será o consumo (OLIVEIRA, 2015). No Gráfico 5 estão apresentados os resultados de poder calorífico para os biodieseis de soja e girassol. Os

biodieseis apresentaram valores inferiores ao poder calorífico do diesel (42,26 MJ/kg). Embora sejam valores inferiores, os biocombustíveis estão em vantagem devido ao crescimento da demanda desses no mercado, e por impactarem menos o ambiente.

Gráfico 5 - Poder calorífico dos biodieseis e do diesel.

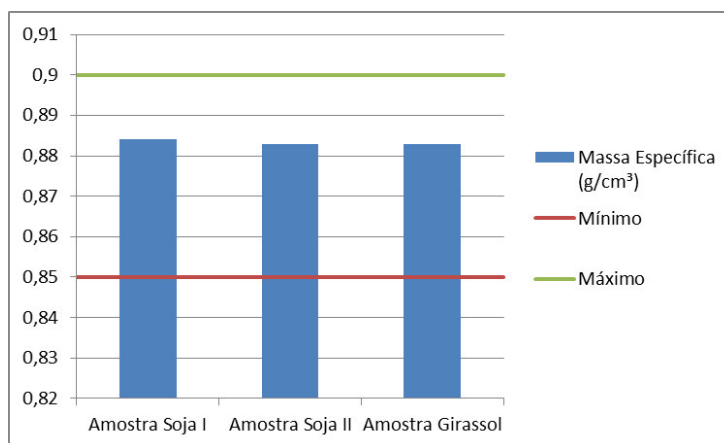


Fonte: Autor

5.3.6 Massa Específica

A massa específica influencia na partida e na pressão de injeção, além da pulverização do combustível, interferindo no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases. A fumaça negra e a emissão excessiva de material particulado são geradas, normalmente, pelas altas massas específicas (BAHADUR *et al.*, 1995). A Resolução ANP 45/2014 estabelece que a massa específica deve se situar entre 0,850 e 0,900 g/cm³. Os biodieseis avaliados estão em conformidade com os valores estabelecidos (Gráfico 6).

Gráfico 6 - Massa específica dos biodieseis e limites mínimo e máximo

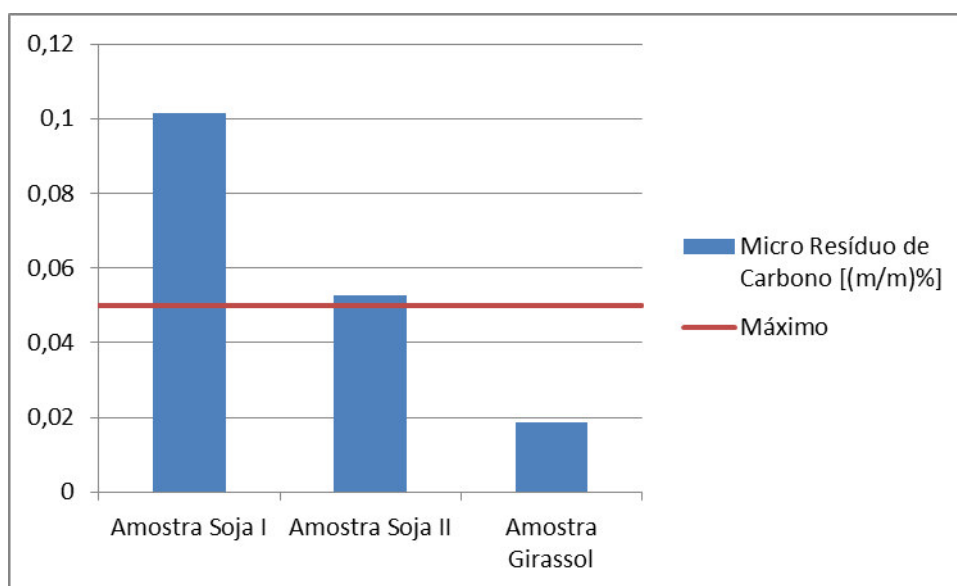


Fonte: Autor

5.3.7 Micro Resíduo de Carbono

Esse parâmetro tem como norma o limite de 0,050%. O intuito deste trabalho é de analisar o resultado de Micro Resíduo de Carbono e estabelecer relações com os parâmetros que possam ter impacto na variação de seu resultado. No Gráfico 7 estão disponibilizados os resultados e adiante será feita uma comparação com os outros parâmetros.

Gráfico 7 - Micro Resíduo de Carbono para os biodieseis



Fonte: Autor

Na Tabela 5 estão a apresentados todos os dados para obtenção do Gráfico 7.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios no Analisador de Micro Resíduo de Carbono

Amostras	Frasco antes do experimento (g)	Massa da amostra (g)	Frasco após o experimento (g)	Média final da porcentagem [(m/m)%]
Soja I	9,8020	5,0314	9,8075	0,1015
	9,9033	5,0145	9,9086	
	9,9088	5,0292	9,9133	
Soja II	9,7893	5,0108	9,7923	0,0526
	9,9124	4,9992	9,9151	
	9,8453	4,9985	9,8475	
Girassol	9,8047	5,0120	9,8053	0,0186
	9,9054	5,0308	9,9065	
	9,9104	5,0025	9,9115	

Fonte: Autor

A porcentagem final foi encontrada a partir da diferença da massa dos frascos antes e após o experimento e, dividindo-a pela massa de amostra, como já foi citado anteriormente.

Pode-se verificar, a partir do que foi exposto, que apenas a amostra de girassol a partir de base metálica possuiu um valor abaixo da norma. Entretanto, a técnica de detecção de Micro Resíduo de Carbono (MCR) é muito sensível a parâmetros externos e deve ser realizada com muita cautela. Mesmo assim, o resultado é passível de mudança pela amostra simplesmente estar exposta ao ambiente. A vidraria utilizada pode armazenar impurezas no decorrer do manuseio, então foi utilizado um parâmetro de correção, em que utilizou-se frascos vazios com o simples intuito do cálculo de uma média para a perda de massa desses mesmos frascos antes e após a queima. A análise está feita adiante, após expor as relações percentuais das caracterizações físico-químicas estudadas.

5.4 Dificuldades encontradas na realização dos experimentos de MRC

O equipamento para a realização dos ensaios de Micro Resíduo de Carbono possui muitos parâmetros fixados de acordo com a norma, tornando-o mais simples de ser utilizado. Entretanto, as especificações sobre o manuseio do frasco podem não ser apropriadamente seguidas, resultando em dados incongruentes ao serem comparadas com outros estudos ou até mesmo absurdos, onde, devido ao frasco acumular gordura advinda da manipulação, acaba, ao final do experimento, possuindo uma massa menor quando comparada ao frasco antes de ser inserida a amostra. Desse modo, foram realizadas muitas análises até que se chegasse a um procedimento padronizado.

Inicialmente, utilizou-se frascos com aproximadamente 1,5 a 3,0 g de amostra e verificou-se, como mostrado na Tabela 6, resultados incoerentes para os biodiesel a partir de álcoois metálicos, já que o frasco normalmente possuía gordura das mãos do operador, que era evaporada após o experimento, alterando, assim, a percepção de sua massa real. Para resultados com 3,0 g de amostra, houve uma melhora na coerência dos resultados, entretanto, os valores estavam muito baixos. Como o experimento é sensível a pequenas alterações, esses resultados foram descartados da análise dos resultados.

Na busca pela melhoria dos resultados, foram realizados experimentos nos quais a primeira etapa foi o aquecimento dos frascos em forno mufla, por 2 a 3 horas, a uma temperatura de aproximadamente 450 °C. Todos os frascos foram manuseados com

pinças devidamente higienizadas e guardados em um recipiente para minimizar o contato com o ambiente. Para esses experimentos foram utilizadas amostras de 5,0 g. Desse modo, pode-se minimizar a variação da massa ocorrida nos frascos, entretanto, não eliminando materiais indesejados em sua totalidade. Para isso, foi feita uma normalização calculando-se a média de massa perdida por frasco ‘limpo’, teoricamente, após simplesmente ser submetido ao experimento sem a adição das amostras.

Tabela 6 - Resultados a partir do manuseio indevido

Testes realizados com o biodiesel de soja (Amostra II)	Frasco antes do experimento (g)	Massa da amostra (g)	Frasco após o experimento (g)
1	9,9314	1,5056	9,9287
2	9,8122	1,4972	9,8101
3	9,9160	1,5178	9,9096
4	9,8066	1,5122	9,8046
5	9,9066	1,5048	9,9055
6	9,8464	1,5132	9,8440
7	9,9142	1,4980	9,9127
8	9,7909	3,0144	9,7909
9	9,7108	3,0090	9,7136

Fonte: Autor

Para os experimentos de 1 a 7, houve uma redução da massa. Já que o trabalho tem o intuito de verificar a massa do resíduo de queima no frasco, esses experimentos não agregaram valor com relação aos resultados, entretanto, eles reafirmaram a necessidade de um manuseio controlado. Já para os experimentos 8 e 9, um dos resultados apresentou valor de resíduo zero, resultado pouco provável, uma vez que, geralmente, os biodieseis apresentam resíduos de queima, após a combustão.

5.5 Relação percentual sem correção da vidraria

Na Tabela 7, estão apresentadas as relações entre os parâmetros índice de acidez, teor de umidade, viscosidade, estabilidade oxidativa, poder calorífico e massa específica com o Micro Resíduo de Carbono. Para cada um desses parâmetros, estabeleceu-se o maior como 1, representando 100%, e os valores abaixo reduzidos a um valor

proporcional ao valor máximo. Desse modo, foram dispostos valores entre 0 e 1 e discutidas suas relações com o valor do micro resíduo de carbono.

Tabela 7 – Relação Percentual dos parâmetros e do Micro Resíduo de Carbono

Relação em percentual dos parâmetros com o MCR	Amostra Soja I	Amostra Soja II	Amostra Girassol
Índice de Acidez	0,9942	1,0000	0,7420
Viscosidade	0,9718	0,9113	1,0000
Teor de Umidade	1,0000	0,5054	0,3105
Estabilidade Oxidativa	0,9110	1,0000	0,5131
Poder Calorífico	1,0000	0,9970	0,9982
Massa Específica	1,0000	0,9989	0,9989
Micro Resíduo de Carbono	1,0000	0,5182	0,1833

Fonte: Autor

A Tabela 8 utilizou-se dos valores expostos da Tabela 7 e relacionou-os com a variação de uma etapa à outra, ou seja, a variação percentual da etapa de Soja I para Soja II e de Soja II para Girassol. A escolha dessa transição deu-se pelo fato de haver uma queda de Micro Resíduo de Carbono, facilitando encontrar uma correlação desse parâmetro com os demais.

Tabela 8 – Variação percentual dos parâmetros e do Micro Resíduo de Carbono

Variação percentual dos parâmetros	Variação Soja I para Soja II (em porcentagem)	Variação Soja II para Girassol (em porcentagem)
Índice de Acidez	0,5831	-25,7971
Viscosidade	-6,2241	9,7345
Teor de Umidade	-49,4585	-38,5714
Estabilidade Oxidativa	9,7701	-48,6911
Micro Resíduo de Carbono	-48,1800	-64,6276
Poder Calorífico	-0,3000	0,1204
Massa Específica	-0,1100	0,0000

Fonte: Autor

Antes de fazer os comentários dessa seção, é preciso atentar-se ao fato de que não houve uma comparação a partir de um parâmetro fixado, pois é algo feito utilizando-se de análise multivariada, que foi de encontro ao escopo deste trabalho. Logo, essas variações não correspondem a uma alteração simples, onde apenas um parâmetro é modificado e o comportamento de outro é observado. Nesse caso, observou-se a intensidade da variação de micro resíduos com os outros, sabendo que

todos esses parâmetros podem estar relacionados de uma maneira não-linear. A variação ocorrida entre a amostra de soja II e a de girassol foi adicionada para a verificação da existência de outros parâmetros que possam provocar uma variação e que não foram incluídos neste trabalho e para mostrar que os parâmetros verificados realmente influenciam de uma maneira mais complexa a relação entre esses fatores.

Das relações analisadas, pode-se notar que a que mais nitidamente interfere com o resultado de Micro Resíduo é o teor de umidade. Como no caso da última amostra ser de composição diferente, outros parâmetros não analisados, como a presença de átomos diferentes e em proporções diferentes, podem alterar esse tipo de análise. Entretanto, ao analisar as amostras de soja, pode-se observar que, para a massa específica, o poder calorífico e o índice de acidez, por sofrerem uma variação percentual muito baixa, tornam-se parâmetros difíceis para se encontrar uma correlação forte com a variação de Micro Resíduo de Carbono. Contudo, a viscosidade, a estabilidade oxidativa e o já citado teor de umidade possuem variações significativas para estabelecerem a correlação, sendo o teor de umidade e a viscosidade diretamente proporcionais à quantidade de resíduos deixadas pelo teste e a estabilidade oxidativa inversamente proporcional à quantidade de resíduos deixados.

Então, para se ter um número menor de resíduos de carbono é preciso que haja um aumento da estabilidade oxidativa, uma redução do teor de umidade e uma redução da viscosidade, tendo em mente que o teor de umidade possui uma relação mais direta com a quantidade de resíduos deixados.

5.6 Normalização e correção dos frascos

Na realização dos experimentos de Micro Resíduo de Carbono, foram executados procedimentos com frascos vazios para poder encontrar o quanto de massa era perdida, em média, pelos frascos vazios, já que estes poderiam alterar o resultado significativamente. Notou-se que, em média, os frascos perderam o equivalente a 0,00107 g. Ao aplicar essa correção para as amostras que foram rejeitadas anteriormente, notou-se que os valores permaneceram conforme apresenta a Tabela 8.

Tabela 8 - Valores após correção

Amostra	Novo valor de micro resíduo de carbono (m/m)%
Amostra Soja I	0,0803 ± 0,0063
Amostra Soja II	0,0313 ± 0,0048
Amostra Girassol	-0,0027 ± 0,0035

Fonte: Autor

Para a amostra Soja I, a rejeição permanece. Contudo, a amostra de Soja II agora apresenta resultado coerente com os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM D4530. O mesmo aconteceu com a amostra de girassol, que, mesmo sem a correção, já estava dentro dos parâmetros estabelecidos pela norma. A média dos resultados para essa amostra ficou abaixo de zero, porém a correção da variação dos frascos somado à correção da variação das medições das amostras em si apresentam um valor que pode superar a marca zero quando somadas à nova média de girassol. Esse valor é tão baixo que pode-se afirmar que houve pouca formação de resíduos.

5.7 Comparação ao diesel puro

Segundo a Revista Virtual de Química (ZAMIAN et al., 2014), o diesel puro apresenta 0% de Micro Resíduo de Carbono, provavelmente, por ser livre de contaminantes. Contudo, como os biodieseis possuem composições diferentes, esse valor é alterado. A amostra de biodiesel de soja II e biodiesel de girassol, por serem de melhor qualidade, são aprovados pelo limite estabelecido de 0,050%.

6.CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, é verificado que os biodieseis produzem Micro Resíduos de Carbono em sua queima e que podem vir a danificar os motores. Medidas já são tomadas para que não ocorram falhas de máquinas antes de seus períodos de revisão. A importância de averiguar as relações de diversos parâmetros, como a quantidade de resíduos, é mostrada pelo baixo limite superior especificado na norma ASTM D4530. Estabeleceu-se que provavelmente a viscosidade, a estabilidade oxidativa e o teor de umidade possuem correlação com a quantidade de Micro Resíduos, sendo o teor de umidade, um parâmetro com alta influência.

Essa relação foi feita tendo base as diferentes amostras de biodiesel de soja. Os resultados para o biodiesel de girassol mostraram que, dependendo da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel, alguns parâmetros podem variar sensivelmente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ozener, O.; Yuksek, L.; Ergenç, A. T., Ozkan, M. **Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics.** *Fuel* 2012, 115, 875.

D. R.; Neto, O. S.; Conceição, L. R. V.; Costa, C. E. F.; Rocha Filho, G. N.; Zamian, J. R.* **Determinação de Resíduo de Carbono em Misturas de Diesel/Biodiesel Nascimento, Rev. Virtual Quim.,** 2014, 6 (4), 911-923. Data de publicação na Web: 12 de junho de 2014

CARVALHO, C. G. P. de; OLIVEIRA, A. C. B. de; AMABILE, R. F.; CARVALHO, H. W. L. de; OLIVEIRA, I. R. de; GODINHO, V. de P. C.; RAMOS, N. P.; LEITE, R. M. V. B. de C.; GONCALVES, S. L.; BRIGHENTI, A. M., **Cultivar de girassol BRS 324: variedade com alto teor de óleo e precocidade.** 2013.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **"Reações de Transesterificação"**; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/reacoes-transesterificacao.htm>>. Acesso em 06 de junho de 2016.

MACHADO, Yguatyara de Luna. **Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545).** 2014. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

LIMA, José Renato de Oliveira et al. **Biodiesel De Babaçu (Orbignyasp.) Obtido Por Via Etanólica.** *Química Nova*, Piauí, v. 30, n. 3, p.600-603, jan. 2007.

GERIS, Regina et al. **Biodiesel De Soja – Reação De Transesterificação Para Aulas Práticas De Química Orgânica.** *Química Nova*, Salvador, v. 30, n. 5, p.1369-1373, maio 2007.

WAZILEWSKI, Willian Tenfen. **Estudo Da Estabilidade Do Biodiesel De Crambe E Soja.** 2012. 38 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pósgraduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

PENSALAB EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA. (São Paulo) (Org.). **MCRT-160 Micro Resíduo de Carbono Manual do Usuário**. 14042004. ed. São Paulo, Sp: Pensalab Equipamentos Industriais Ltda, 2004. 64 p.

EMBRAPA (Distrito Federal). **Girassol**. Disponível em:
<<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>>. Acesso em: 30 jun. 2016.

ISOLANI, K. A. **Desenvolvimento E Meio Ambiente**, V. 28, P. 157-171, Jul./Dez. 2013. Editora Ufpr **157 Produção De Biodiesel No Brasil Com O Advento Do Selo Combustível Social E Os Impactos Na Agricultura Familiar**. Paraná: Editora Ufpr, v. 28, 2013.

Ng, J. H.; Ng, H. K.; Gan, S. **Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties**. Fuel 2012, 95, 544.

RH Venderbosch, W Prins, Biofuels, Bioprod, **Fast pyrolysis technology development**. Bioref.4:178–208 (2010).

Brunner, G. (2010). "**Applications of Supercritical Fluids**". Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 1: 321–342. doi:10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311. PMID 22432584.

Damasceno, B.P.G.L. **MICROEMULSÃO: UM PROMISSOR CARREADOR PARA MOLÉCULAS INSOLÚVEIS**. João Pessoa: Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, 2010.

Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; J. Braz. **Chem. Soc.** 2005, 16, 1313.

Barroso, W. M. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural . **Boletim Mensal Do Biodiesel**. Maio/2016.