



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MARIANNA MELO BARBOSA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DA EXERGIA DO BIODIESEL DE
SOJA EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

FORTALEZA

2018

MARIANNA MELO BARBOSA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DA EXERGIA DO BIODIESEL DE
SOJA EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Mecânica.

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

FORTALEZA

2018

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)

B199p Barbosa, Marianna Melo.

Produção, caracterização e análise da exergia do biodiesel de soja em escala de laboratório / Marianna Melo Barbosa. – 2018.

47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.

1. Energia. 2. Biocombustíveis. 3. Biodiesel. 4. Soja. 5. Exergia. I. Título.

CDD 620.1

MARIANNA MELO BARBOSA

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DA EXERGIA DO BIODIESEL DE
SOJA EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Mecânica.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Profª Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Claus Franz Wehmann
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Clodoaldo de Oliveira Carvalho Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao meu pai, Barbosa (*in memoriam*) e à
minha mãe, Lucinha.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor de todas as coisas. À Nossa Senhora, mãe de todos nós.

Ao meu pai (*in memoriam*), que nos deixou logo no início da minha difícil graduação, pelo amor e pela confiança depositada em mim e por todos os ensinamentos e valores a mim passados durante os nossos preciosos 22 anos de convivência.

À minha mãe e minhas irmãs, pelo amor e apoio incondicionais durante o extenso período de tempo longe delas.

Aos meus queridos Cássia, Carolina, Júlio, Lucas e Orlando por serem o meu suporte e minha segunda família durante todo esse tempo longe de casa.

Às minhas queridas amigas e amigo, Ana Leonor, Camila Oliveira, Camilla Cury-Rad, Laysa Andreza, Patrícia Chaib e Vinícius Ribeiro por serem verdadeiros portos-seguros nos momentos difíceis, pela solidariedade e pelas infinitas alegrias compartilhadas.

Aos meus amigos e colegas de curso, em especial, Israel, Ivo, Jefferson, João Paulo, Leandro, Michael Robson, Nízia, Raul, Tainá, Tito, Victor e Winner por todo o apoio e amizade durante a convivência dentro e fora da sala de aula.

Aos meus amigos do intercâmbio e da vida, Anderson, Fábio, Leice, Maycon, Nathalia, Nicole e Paulo pelo apoio, por comemarmos nossas vitórias e por me proporcionarem tantos momentos inesquecíveis.

À minha professora orientadora, Maria Alexandra Rios, pelo apoio, confiança e suporte durante todo o meu trabalho.

Aos meus demais professores do curso de Engenharia Mecânica, pelo apoio e pelos ensinamentos dentro e fora de sala de aula, em especial, Prof. Carlos André, Prof. Clodoaldo Filho, Prof. Francisco Ilson Jr., Prof. Luiz Soares Jr. e Prof. Paulo Alexandre.

Aos meus colegas do LARBIO, em especial, Alison e Rosali, pela disponibilidade e amizade.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica e da Coordenação, pela disponibilidade e suporte.

A todos os outros seres humanos que se dedicaram ao conhecimento, estudando e desenvolvendo tecnologias indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho e de muitos outros.

“Não deve haver limites para o esforço humano. Somos todos diferentes. Por pior do que a vida possa parecer, sempre há algo que podemos fazer em que podemos obter sucesso. Enquanto houver vida, haverá esperança.” (Stephen Hawking).

RESUMO

O atual modelo energético hegemônico mundial é majoritariamente baseado na queima de combustíveis fósseis. A forte dependência do petróleo e do gás natural para a geração de energia bem como a poluição resultante da queima de tais combustíveis fósseis é uma preocupação global. Em meio a um cenário onde gasta-se cada vez mais energia, pensar em alternativas para a geração dessa energia já se tornou uma necessidade. Biocombustíveis demonstraram ser uma boa saída para substituir ou diminuir a dependência do uso de fontes não-renováveis. A ANP é quem faz a regulamentação de todo e qualquer combustível no Brasil, sejam de fontes renováveis ou não-renováveis. Biodiesel de soja foi produzido em escala laboratorial por meio de uma reação de transesterificação. Foi realizada uma análise da exergia do processo e caracterização físico-química do biodiesel produzido e uma breve discussão sobre os seguintes parâmetros: poder calorífico superior e inferior, teor de água, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40°C, índice de acidez e estabilidade oxidativa, verificando a adequação aos parâmetros da Resolução ANP nº 45/2014 e que serviram de base para a discussão sobre a qualidade do biodiesel como combustível. De acordo com a análise da exergia e a caracterização físico-química feitas, apesar das desconformidades no teor de água e na estabilidade oxidativa, o biodiesel de soja mostrou-se como uma boa alternativa ao uso indispensável de combustíveis.

Palavras-chave: Energia, biocombustíveis, biodiesel, soja, exergia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira e no mundo	19
Figura 2 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de Biodiesel no Brasil.....	20
Figura 3 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel	28
Figura 4 – Processo de transesterificação do óleo de soja.....	30
Figura 5 – Processo de separação entre os produtos biodiesel e glicerina.....	31
Figura 6 – Processo de lavagem.....	32
Figura 7 – Processo de secagem do biodiesel de soja.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mapa dos testes em frota cativa com a mistura B5	26
Tabela 2 – Soluções, reagentes e equipamentos utilizados.....	27
Tabela 3 – Normas e parâmetros utilizados nas análises	33
Tabela 4 – Resultados obtidos utilizando o densímetro digital.....	33
Tabela 5 – Resultados obtidos utilizando o titulador Karl Fischer.....	37
Tabela 6 – Resultados obtidos utilizando o Rancimat.....	38
Tabela 7 – Composição elementar.....	39
Tabela 8 – Valores de PCI e PCS para o óleo e o biodiesel de soja.....	39
Tabela 9 – Exergia dos equipamentos.....	39
Tabela 10 – Exergia dos reagentes utilizados.....	40
Tabela 11 – Exergia dos produtos obtidos.....	40

LISTA DAS PRINCIPAIS SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária
AOCS - American Oil Chemists' Society
ASTM - American Society for Testing and Materials
CNPE - Conselho Nacional de Política Energética
EN - European Standard
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
LARBIO - Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito Parente
NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
PCI – Poder Calorífico Inferior
PCS – Poder Calorífico Superior
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Meio ambiente e fontes de energias renováveis no Brasil e no mundo ..	17
3.2 Matriz energética brasileira e o Biodiesel de Soja	17
3.3 Especificações e normas de produção e controle de biodiesel no Brasil	20
3.4 Energia e Exergia	22
3.5 Motores de ciclo Diesel de compressão direta	22
3.6 As propriedades do biodiesel no contexto dos combustíveis	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Produção do Biodiesel de Soja	27
4.1.1 Reação de Transesterificação	27
4.1.2 Lavagem	30
4.1.3 Secagem	31
4.2 Caracterização físico-química do Biodiesel	32
4.2.1 Massa Específica a 20 °C	33
4.2.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C	33
4.2.3 Teor de Água	33
4.2.4 Índice de Acidez	33
4.2.5 Estabilidade à Oxidação	33
4.2.6 Poder Calorífico Superior e Inferior	34
4.3 Análise da Eficiência Exergética	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização físico-química do Biodiesel	36
5.1.1 Massa Específica a 20 °C	36
5.1.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C	36
5.1.3 Teor de Água	36
5.1.4 Índice de Acidez	37
5.1.5 Estabilidade à Oxidação	37

5.1.6 Poder Calorífico Superior e Inferior	38
5.2 Análise da Eficiência Exergética	38
5.3 Análise dos parâmetros que influenciam na qualidade do biodiesel de soja como combustível	40
5.3.1 Massa Específica a 20°C	40
5.3.2 Viscosidade Cinemática a 40°C	40
5.3.3 Teor de Água	41
5.3.4 Índice de Acidez	42
5.3.5 Estabilidade à Oxidação	43
5.3.6 Poder Calorífico Superior e Inferior	43
6. CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia é algo indispensável na manutenção da vivência humana cotidiana. A maior parte dos combustíveis provém de tradicionais fontes de origem não-renovável como o petróleo e o gás natural. Tais combustíveis implicam em um alto índice de poluição e um previsível esgotamento de suas fontes, o que aumenta a preocupação com a busca de formas alternativas para a geração de energia.

O biodiesel é um tipo de combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona etc e, por esta razão, são menos poluentes quando comparados com os produzidos por fontes não-renováveis. De acordo com a ANP, no Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada.

Um dos primeiros usos de óleos vegetais transesterificados foi o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo curiosamente chamou a atenção de pesquisadores do exército norte-americano durante a década de 40, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas no período de guerra (Wikipedia, 2018).

A transesterificação alcalina é o processo químico geralmente mais utilizado no Brasil para produção do biodiesel por meio de óleos de origem vegetal. Os produtos da reação de transesterificação são o biodiesel e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) (Wikipedia, 2018).

Quem faz a especificação da qualidade e a regulamentação do biodiesel no Brasil é a ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. O Brasil foi pioneiro mundial no uso de biocombustíveis por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa interministerial do Governo Federal cujo objetivo era a implementação da produção e do uso do biodiesel de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, visando também diminuir a dependência de importação do derivado fóssil correspondente, o diesel (ANP, 2018).

A motivação principal do trabalho foi de caracterizar físico-quimicamente e analisar a exergia no processo de síntese de biodiesel de soja em escala laboratorial com finalidade de avaliar a eficiência exergética de cada etapa do processo, a fim de contribuir para o desenvolvimento de fontes de energias renováveis; bem como fazer uma breve discussão sobre os parâmetros importantes sobre a qualidade do biodiesel de soja como combustível.

Este trabalho foi realizado em parceria com o Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente (LARBIO), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Para a referida análise, foi realizada, em escala laboratorial, a produção biodiesel de soja por meio de rota metálica. Inicialmente, o óleo de soja foi transesterificado via catálise básica (com o metanol como agente transesterificante), onde foram obtidos o biodiesel e glicerina. Após a produção do biodiesel foi possível analisar a exergia final do processo, em escala de bancada. Também foram realizados ensaios físico-químicos para verificar a adequação do biocombustível em relação às especificações da Resolução ANP n° 45/2014.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi realizar a análise exergética do processo de produção do biodiesel de soja, em escala laboratorial, bem como relacionar alguns aspectos físico-químicos do biodiesel de soja com a sua qualidade como combustível.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a transesterificação do óleo de soja para obtenção do biodiesel;
- Realizar a caracterização físico-química do biodiesel para verificar a conformidade com os parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP nº 45/2014;
- Realizar a análise e exergia da produção do biodiesel;
- Relacionar os resultados obtidos de teor de umidade, viscosidade cinemática a 40 °C, estabilidade oxidativa e outras propriedades físico-químicas com a qualidade do biodiesel como combustível.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Meio ambiente e fontes de energias renováveis no Brasil e no mundo

O tema Meio Ambiente passou a ser de interesse geral há apenas três ou quatro décadas. É uma temática que se caracteriza por uma multiplicidade de fatores quase todos efeitos antropogênicos, ou seja, consequência da ação humana na natureza. Entre essas consequências, a principal é o aquecimento global e as mudanças climáticas, bem como a perda da biodiversidade, escassez de água e de outros recursos naturais, erosão e degradação de solos, acidificação de oceanos, redução da camada de ozônio e os consequentes problemas de saúde pública.

Antes de tudo, é preciso compreender as características da nossa civilização atual que favorecem o desequilíbrio generalizado do meio ambiente em que estamos inseridos, além das dificuldades de aplicarmos na prática soluções que resolvam esses impasses em tempo hábil. No Brasil, as questões ambientais e econômicas mais urgentes se referem ao efeito estufa e à geração de resíduos (MMA, 2017).

Infelizmente, a nossa matriz energética em vários aspectos ainda é muito dependente do petróleo e seus derivados – e a busca pela transição de métodos e fontes de energias alternativas ainda é muito lenta e pouco relevante se comparada ao cenário energético completo. Nosso sistema hegemônico prioriza produtos e consumo, crescimento econômico e uso crescente de recursos naturais; e não se preocupa ainda com o impacto no meio ambiente. Ao mesmo tempo, o fato de sermos uma sociedade tão extremamente dependente de energia dificulta pensar em formas de, não só pensar em outras fontes, mas em métodos mais conscientes e sustentáveis de utilização de energia (BUENO et al., 2009).

3.2 Matriz energética brasileira e o Biodiesel de Soja

Nas últimas décadas surgiram preocupações em relação à poluição ambiental e ao aquecimento global, bem como à grande dependência no uso do petróleo e seus derivados, fortalecendo a busca por soluções alternativas ao consumo desse combustível. O óleo diesel é o combustível mais utilizado no Brasil. Acompanhando essa tendência mundial, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa interministerial do Governo Federal cujo objetivo era a implementação da produção e

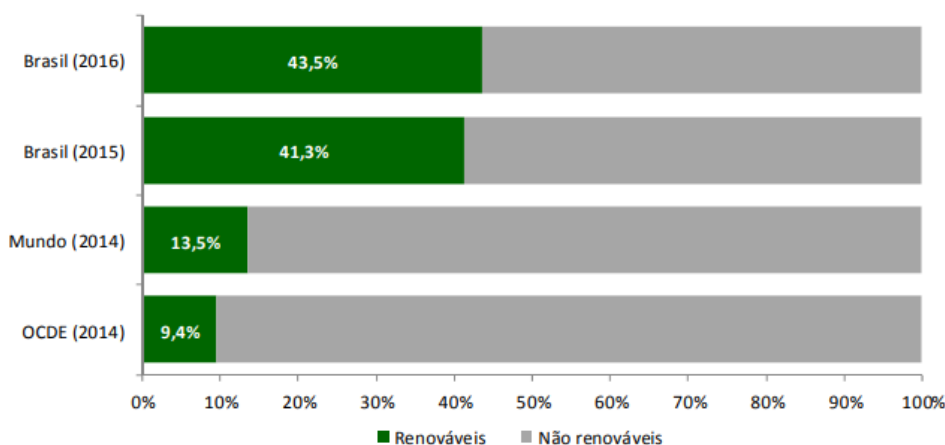
do uso do biodiesel de forma sustentável, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, visando também diminuir a dependência do uso do derivado fóssil, o diesel (MCT, 2017).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção mensal, em abril de 2018, aproximada de 446.177 m³ e uma capacidade nominal instalada de aproximadamente 678.601 m³ de biodiesel (ANP, 2018). De acordo com a ANP (2018), O Brasil, pioneiro mundial no desenvolvimento e no uso de biocombustíveis, alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo, apesar do percentual ainda baixo no uso de energias renováveis comparados aos outros países do mundo.

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, obtido a partir de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em 10% de proporção, de acordo com a ANP.

O Brasil é um país que tem configuração privilegiada da matriz energética em termos de sustentabilidade, uma vez que, cerca de 43,5% do consumo energético é atendido por fontes renováveis. Porém, é necessário verificar se existe alta concentração do consumo de energia renovável provinda de duas categorias: biomassa (lenha e bagaço de cana) e hidroeletricidade (BUENO et al., 2009). A Figura 1 traz essa porcentagem de renováveis no cenário energético brasileiro.

Figura 1: Participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira e no mundo.



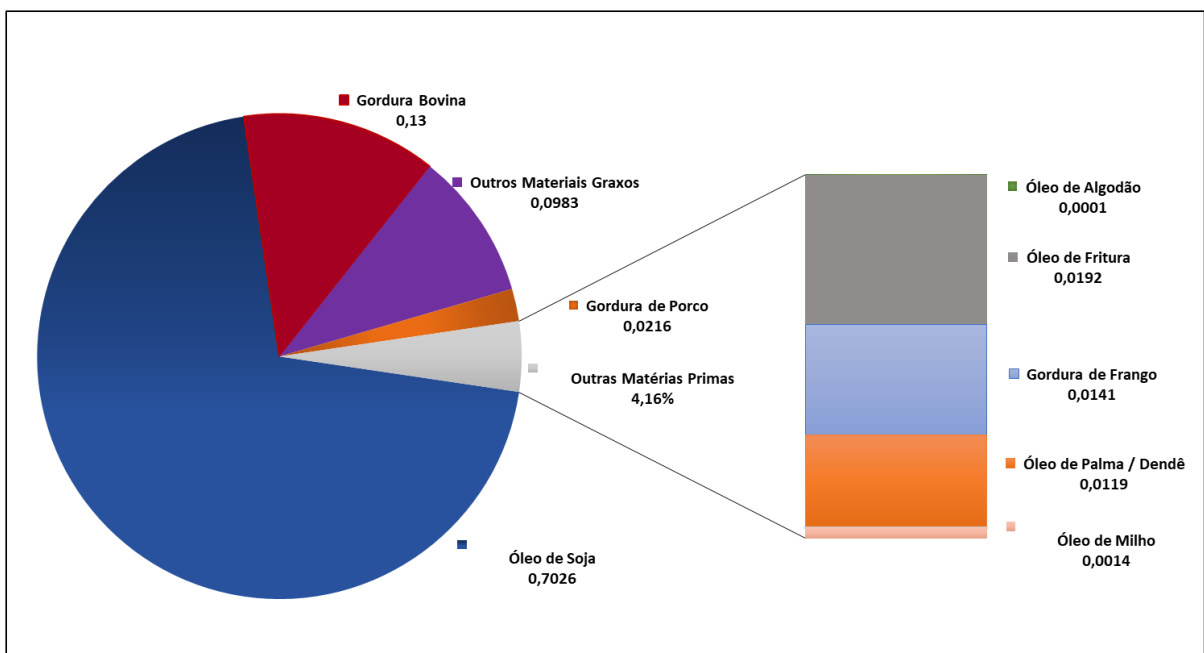
Fonte: Balanço Energético Nacional, 2017

Apesar do seu pioneirismo e aparente vantagem estratégica em relação ao restante do mundo no quesito de biocombustíveis, o Brasil ainda é um país que enfrenta grandes desafios no seu padrão energético, precisando diversificar equipamentos e máquinas, principalmente na indústria, onde utiliza-se de energia elétrica para se mover.

A solução do problema pode não estar em apenas diversificar a matéria-prima fonte de energia, pois as novas fontes energéticas podem ser tão nocivas ao meio ambiente quanto as atuais. Mas a diversificação envolvendo o uso de fontes renováveis e energias limpas, já minimiza tanto os riscos relacionados ao meio ambiente como a uma dependência restrita a uma única fonte de energia, já que o padrão de consumo de energia só tende a crescer.

No caso do biodiesel de soja, este foi escolhido para o presente estudo por apresentar menores custos de produção e um maior volume de oferta (MME, 2017). A soja permanece como a principal cultura para a produção de biodiesel no Brasil. Como é possível observar na Figura 2, o óleo de soja alcançou a marca de mais de 70% da matéria-prima de biodiesel em 2017.

Figura 2: Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de Biodiesel no Brasil.



Fonte: Adaptado de ANP, 2017

3.3 Especificações e normas de produção e controle de biodiesel no Brasil

Segundo CARVALHO (2012), no Brasil, as misturas de biodiesel são denominadas genericamente como sendo “BXX”, onde XX representa quantidade percentual de biodiesel na mistura com o diesel. São exemplos de misturas de biodiesel comumente encontradas:

- B2 = 2% de biodiesel misturado com 98% de diesel.
- B5 = 5% de biodiesel misturado com 95% de diesel.
- B10 = 10% de biodiesel misturado com 90% de diesel.
- B20 = 20% de biodiesel misturado com 80% de diesel.
- B100 = 100% de biodiesel em sua forma pura.

O biodiesel puro (Biodiesel B100) deve cumprir as especificações físico-químicas determinadas pela ANP para que possa substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc).

No Brasil, o biodiesel puro B100 foi adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções progressivas. Em dezembro de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. A sua mistura ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, com a comercialização voluntária (CARVALHO, 2012).

A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira obrigando a adição inicial de 2% de biodiesel ao diesel comum nos postos de combustíveis do país. Atualmente, essa porcentagem já se encontra em 10% (Lei nº 13.263/2016), com projeções de aumento (ANP, 2018).

A especificação do biodiesel tem sido aprimorada constantemente ao longo dos anos, o que tem contribuído para a sua harmonização com outros países e normas internacionais e alinhamento da sua qualidade às condições do mercado brasileiro, assegurando maior segurança e previsibilidade aos consumidores e agentes econômicos.

Fazem parte do conjunto de especificação do biodiesel os seguintes atos normativos:

- Resolução ANP nº 30/2016, que estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, nos termos dos incisos I, II e III do art. 1º da Resolução CNPE nº 03, de 21 de setembro de 2015.
- Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que produzem e comercializam o produto em todo o território nacional. Esta última, tomada como base comparativa para os valores referência encontrados nas análises de caracterização físico-química do biodiesel de soja produzido no presente trabalho.

Também são de suma importância as demais normas de especificação: ABNT NBR 14448 (óleos lubrificantes e fluidos hidráulicos - determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica), ABNT NBR 10441 (produtos de petróleo - líquidos transparentes e opacos - determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica), ABNT NBR 14065 (destilados de petróleo e óleos viscosos - determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital), dentre outras (ANP, 2018).

3.4 Energia e Exergia

A Lei da Conservação da Energia garante que a energia não pode ser criada nem destruída, desta forma, é conservada e transformada por qualquer dispositivo ou processo. Porém, a energia que entra em um sistema sob a forma de combustível ou eletricidade pode ser conferida em seus produtos e subprodutos. A Segunda Lei da Termodinâmica enuncia que, durante um processo, a qualidade da energia se degrada. Essa deterioração da qualidade da energia é estimada de acordo com a produção de entropia ou de acordo com a perda de potencial para realizar trabalhos úteis. Esse potencial de gerar trabalho útil é chamado exergia. O conceito de exergia também pode ser utilizada a fim de quantificar os efeitos das irreversibilidades em um sistema (ÇENGEL et al., 2013).

Moran & Shapiro (2009, p.283) definem exergia como “o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema

e o ambiente, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (atinge o estado morto).”

No presente trabalho, utilizou-se um balanço de exergia simplificado por meio de relações termodinâmicas, que compara a exergia dos reagentes com a exergia do produto para o cálculo da eficiência exergética do processo de produção de biodiesel de soja em escala de laboratorial. No contexto dos combustíveis e biocombustíveis em geral, a exergia tem sua importância verificada como uma ferramenta para a identificação de resíduos, de materiais e de fontes de perdas de energia e, conseqüentemente, para a detecção de áreas que requerem uma melhoria, assim como também determina a capacidade máxima de um sistema e/ou processo de produzir trabalho na forma de potência.

3.5 Motores de ciclo Diesel de compressão direta

O motor a diesel foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, no começo do século XX, e, por essa razão, recebeu este nome. O combustível utilizado na época era o óleo de amendoim, um tipo de biocombustível obtido pelo processo de transesterificação alcalina, o mesmo processo utilizado atualmente. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção direta, ou seja, o combustível é injetado diretamente na câmara de combustão e não no coletor de admissão (Wikipedia, 2018). Isso faz com que esse tipo de motor seja capaz de dosar a quantidade de ar e combustível dentro da câmara de combustão de forma extremamente precisa. Tais motores, por assim dizer, “primitivos”, eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e óleos de peixe (TILLMANN, 2013).

É interessante se fazer observar aqui que o advento dos biocombustíveis surgiu juntamente com o a invenção do motor Diesel. Porém, as pesquisas na área de desenvolvimento de biocombustíveis foram interrompidas por interesses econômicos na extração e comercialização do petróleo e seus derivados. A indústria petrolífera começou a se desenvolver em escala mundial – e logo uma cadeia energética de exploração, produção, refinamento, comercialização e consumo dos derivados do petróleo foi montada. Os estudos em biocombustíveis só foram retomados nas últimas décadas do século XX, após a primeira crise do petróleo em 1970 e do surgimento das primeiras pesquisas sobre o efeito estufa e o aquecimento global (BUENO *et al.*, 2009).

Atualmente, a maioria das máquinas e meios de transporte faz uso de três tipos básicos de combustíveis em seus motores: gasolina, diesel e querosene (no caso de aeronaves), todos derivados do petróleo. Quase que cem por cento dos motores de combustão interna dos veículos mais comuns fazem uso diário um alto volume de gasolina (e/ou etanol, no caso dos motores *flex*) ou de diesel – demonstrando que o estudo na área de combustíveis é de essencial importância na atual conjuntura mundial.

Falando em termos de comparação, enquanto o motor a gasolina funciona com a taxa de compressão que varia geralmente de 8:1 a 12:1, no motor diesel, a taxa de compressão varia de 15:1 a 25:1, sendo por esta e outras razões, que o motor a diesel é considerado e utilizado de forma mais robusta. Também há diferenças quanto aos tempos e ao mecanismo de admissão. Enquanto o motor a gasolina admite (admissão - primeiro tempo do ciclo de quatro tempos de um motor Ciclo Otto) a mistura ar/combustível para o cilindro (injeção indireta, com o combustível sendo diretamente despejado no coletor de admissão, ao contrário da injeção/compressão direta do motor diesel), o motor Diesel aspira apenas ar, com o diesel sendo despejado diretamente no topo do cilindro (Educação Automotiva, 2018).

Em relação à ignição, nos motores a gasolina dá-se a partir de uma faísca elétrica da vela de ignição antes da máxima compressão na câmara de explosão, que acontece acima de 400 °C. Já no motor a diesel, a combustão ocorre quando o combustível é injetado e imediatamente inflamado pelas elevadas temperaturas (maiores que 600 °C) e devido ao ar fortemente comprimido na câmara de combustão (BRUNETTI, 2012).

Nos motores Diesel de compressão direta modernos, graças a um gerenciamento eletrônico, todo o processo de distribuição de queima é feito na quantidade e no tempo otimizados. Em outras palavras, o controle proporciona menos perda de energia no processo de combustão e, portanto, um maior rendimento. Graças ao uso da injeção direta combinada à tecnologia do bicombustível, consegue-se uma redução de até 10% no consumo e um aumento de até 20% em potência.

Visto isso, em relação à geração de potência por motores de combustão interna, o motor a diesel é a melhor alternativa tanto em relação ao consumo, potência e redução de emissões de poluentes por serem alimentados por biocombustíveis (TILLMANN, 2013).

3.6 As propriedades do biodiesel no contexto dos combustíveis

Uma das grandes vantagens do biodiesel é a sua considerável adaptabilidade aos motores ciclo diesel que já existem no mercado. O uso das misturas de biodiesel e diesel como combustível dispensa alterações nos motores atuais, sendo uma ótima alternativa como uma opção renovável de um combustível que possa atender toda a frota hoje movida a óleo diesel (MCT, 2013).

As matérias-primas para o biodiesel devem ter um alto índice de pureza, pois podem conter contaminantes que poderiam comprometer a qualidade do biocombustível e, conseqüentemente, a eficiência do processo produtivo. A estocagem do produto deve ser cuidadosa, pois pode ocorrer variação de temperatura e luminosidade, oxidação e absorção de umidade, fatores que acarretam na degradação do combustível (RAMALHO & SUAREZ, 2013). O biodiesel é mais suscetível a oxidação que os combustíveis oriundos de petróleo, podendo formar borras que danificam o funcionamento de motores, portanto, sugere-se o estudo para a prevenção desta reação indesejável (ALVES, 2016).

Com a criação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel – PNPB e a aprovação da Lei 11.097/05, que estabelece o percentual obrigatório inicial de 5% de adição de biodiesel ao diesel, exigiu-se a realização de uma série de testes e ensaios em motores, visando a validação do uso da mistura B5 para, assim, ser assegurado ao consumidor a manutenção da garantia de veículos e equipamentos que fazem uso do diesel como combustível.

No âmbito do PNPB, o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) desenvolveu o Programa de Testes e Ensaio com Motores (veiculares e estacionários) com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica do uso da mistura de biodiesel B5 (5% de biodiesel, com o aumento gradual da percentagem no óleo diesel de petróleo) e a validação do uso de misturas de biodiesel em variadas proporções. O programa de testes foi idealizado em duas etapas: testes em banco dinamométrico e em frota veicular dedicada (MCT, 2013).

O referido programa conta com uma comissão em colaboração com o Ministério de Minas e Energia (MME), Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Ministério do Meio Ambiente (MMA)/Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (Ibama), Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) e Sindicato Nacional da Indústria de

Componentes para Veículos Automotores (Sindipeças), além de institutos de pesquisa e universidades. A Tabela 1 traz o mapa de testes em frota cativa feitos com a mistura B5 pela comissão participante do programa.

Tabela 1: Mapa dos testes em frota cativa com a mistura B5.

Sistema de Injeção de Combustível	Testes	Participantes			Acompanhamento		Combustível		Veículos
	Cidade	Organizador	Frota	Fabricantes	Monitoramento	Situação do Custeio	Diesel	Biodiesel	Soja
Common Rail	Rio de Janeiro	Volkswagen SECT/RJ	Real Engemix	Bosch, Volkswagen, Cummins, MWM, Continental	INT, COPPE	Petrobras/SEC T/RJ + empresas	Shell	Ladetel COPPE	1 Ônibus Urbano
	Salvador	Secti/BA	Unifacs	Ford, Contrinental	UNIFACS/Petrobras	Secti/BA + empresas	BR	Unifacs	2 Caminhonetes
UIS	Cascavel	Tecpar/Scania	Rodomax	Scania, Bosch	Tecpar	Probiodiesel + empresas	BR	Brasil Ecodiesel	2 Caminhões Rodoviários
UPS	São Paulo	Tecpar/MBBras	Viação Cidade Dutra	Mercedes Benz, Bosch	Tecpar	Probiodiesel + empresas	Shell	Brasil Ecodiesel	6 Ônibus Urbanos
ROTATIVA	Ribeirão Preto	Ladetel	Cia. Bebidas Ipiranga	Volkswagen, Cummins, MWM, Fiat, Bosch	IPT, Ladetel	USP + empresas	Esso	Ladetel	6 Caminhões Urbanos
Máquina Agrícola (Rotativa)	Catanduva	Ladetel	Usina Catanduva	Delphi, Valtra	Texaco, Ladetel	USP + empresas	Texaco	Ladetel	1 Trator

Fonte: Adaptado de MME (2018)

Sobre a metodologia dos testes, foram utilizadas as referências internacionais quanto às propriedades do biodiesel dadas pelas normas europeias e norte-americanas associadas à toda a experiência brasileira - e que fundamentaram as resoluções ANP N° 42/2004 e N° 07/2008. A partir dos testes e especificações, foi definida a qualidade da mistura B100 (biodiesel puro) como base para todo o programa de testes e ensaios em motores.

Especificamente em relação aos testes dinamométricos, os parâmetros de desempenho e de emissão de poluentes seriam comparados aos parâmetros conhecidos do óleo diesel de petróleo metropolitano, em comparação com o biodiesel etílico e metílico (este último é o objeto de estudo do presente trabalho), produzido a partir do óleo de soja (aqui considerado) e do óleo de mamona. Para o óleo de soja, foram exploradas misturas de 5%, 20%, 50% e biodiesel puro (B100). As propriedades físico-químicas do biodiesel de soja produzido foram relacionadas com as propriedades dos testes na seção Resultados e Discussão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrita a metodologia empregada para a produção e análise do biodiesel de soja. Todos os processos de produção e caracterização físico-químicas do biodiesel de soja foram realizados de acordo com as normas ASTM (American Society for Testing & Materials), EN (European Standard), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e do livro de Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

A Tabela 2 mostra todos os reagentes e equipamentos utilizados para o processo de produção do biodiesel de soja:

Tabela 2: Soluções, reagentes e equipamentos utilizados.

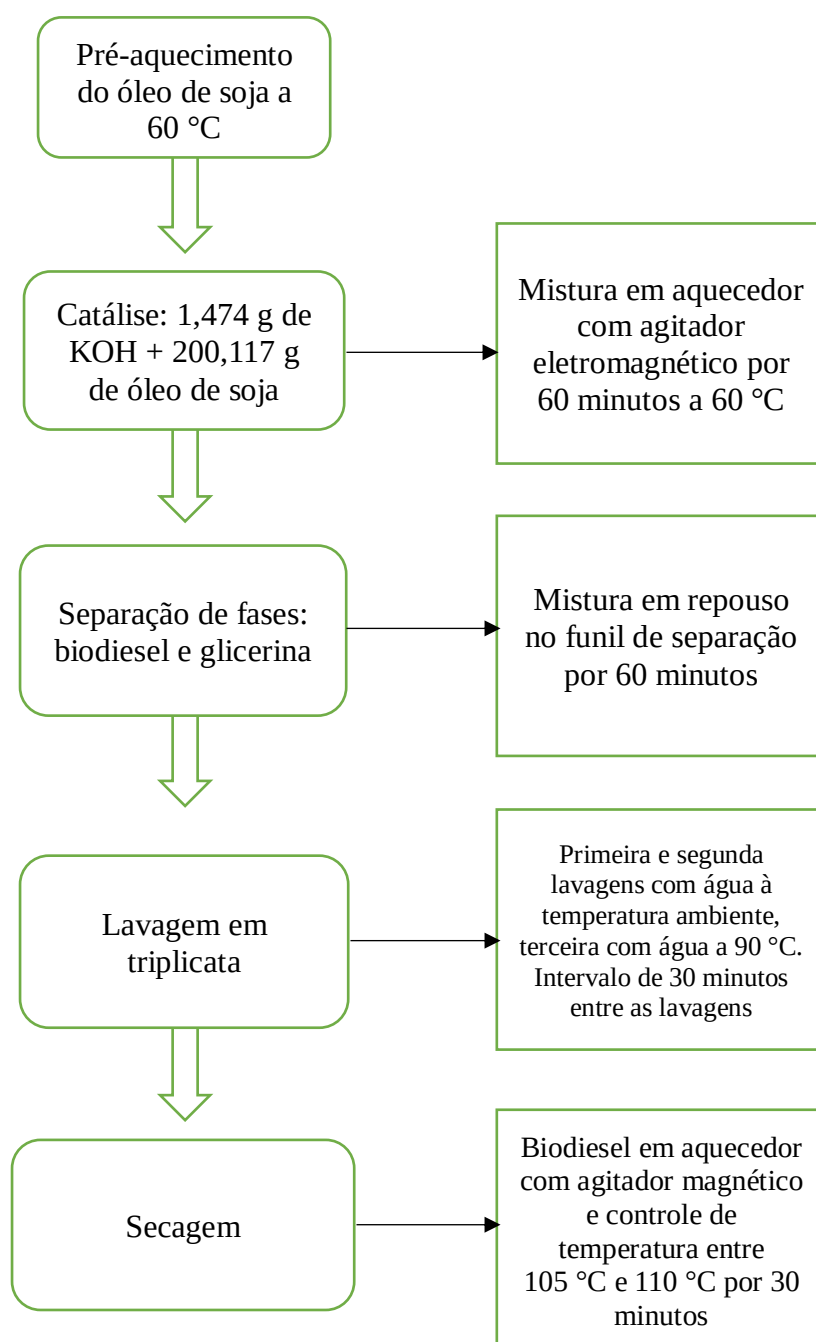
Materiais	Pureza (%)	Fabricante
Álcool Metílico	99,8	Qhemis
Álcool Etílico Absoluto	99,5	Qhemis
Éter etílico	99,0	Vetec
Hidróxido de Potássio	85,0	Vetec
Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 M	-	LARBIO
Solução indicadora de Fenolftaleína 1% p/v	-	LARBIO
Óleo de soja	-	Adquirido no comércio local de Fortaleza
Chapa aquecedora com agitador magnético	-	FISATOM

Fonte: Elaborada pela autora

4.1 Produção do Biodiesel de Soja

Todo o processo de produção do biodiesel encontra-se resumidamente esquematizado no fluxograma da Figura 3. Todo o processo é detalhado nas subseções seguintes.

Figura 3: Fluxograma do processo de produção do biodiesel.



4.1.1 Reação de Transesterificação

Antes de dar início à reação de transesterificação para obtenção do biodiesel de soja foi necessária a realização da determinação do Índice de Acidez do óleo de soja *in natura*.

Para esse procedimento foram preparadas 3 amostras do óleo, com massa de 2,0 g e 25 mL de uma solução de éter etílico/álcool etílico (2:1). Acrescentou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína (1%). Após esse processo, a mistura foi titulada com hidróxido de sódio a 0,1 M, onde registrou-se o volume do titulante utilizado até a solução atingir coloração rósea. O procedimento foi realizado em triplicada. Para calcular o índice de acidez, utilizou-se a Equação 1 abaixo (LUTZ, 2004):

$$\text{Índice de Acidez} = (v \cdot f \cdot 5,61) / P \quad (1)$$

Na qual:

v é o volume de NaOH consumido na titulação, em mL, f é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio e P massa da amostra, em g.

Após calcular os valores de acidez do óleo, foi possível dar início à produção do biodiesel de soja em escala laboratorial. Nesta etapa foi realizada a reação de transesterificação, onde consistiu-se em uma reação química usada para conversão de óleos ou gorduras em ésteres de cadeia longa.

Para executar as reações, utilizou-se uma amostra de 200 g de óleo. Para calcularem-se o volume do álcool metílico utilizado e a massa do catalisador hidróxido de potássio (KOH), realizou-se os seguintes procedimentos (LUTZ, 2004), respectivamente:

$$\text{Volume de metanol} = 20\% \text{ da massa do óleo} / \text{Densidade absoluta do Metanol} \quad (2)$$

$$\text{Massa de catalisador} = m. \text{ do óleo} \cdot (\% \text{KOH} / 100 + \text{Índice de Acidez} / 1000) \cdot 1 / 0,85 \quad (3)$$

Na qual,

%KOH é o percentual de massa do hidróxido de potássio e 0,85 é o seu grau de pureza.

A massa de catalisador utilizada foi de 1,474 g para aproximadamente 200 g (200,117 g) de óleo de soja. Após determinar esses valores de massas de agente transesterificante e catalisador, submeteu-se o óleo de soja a um preaquecimento até

atingir a temperatura de 60 °C. Ao atingir a temperatura desejada, adicionou-se a solução de metanol com hidróxido de potássio (metóxido). Em seguida foi monitorado a temperatura para que não ultrapassasse 60 °C, o tempo de reação foi de 60 minutos. A reação foi realizada em “banho maria”, para se ter um melhor controle de temperatura.

O esquema montado com a mistura de óleo e solução em processo de transesterificação é mostrado na Figura 4.

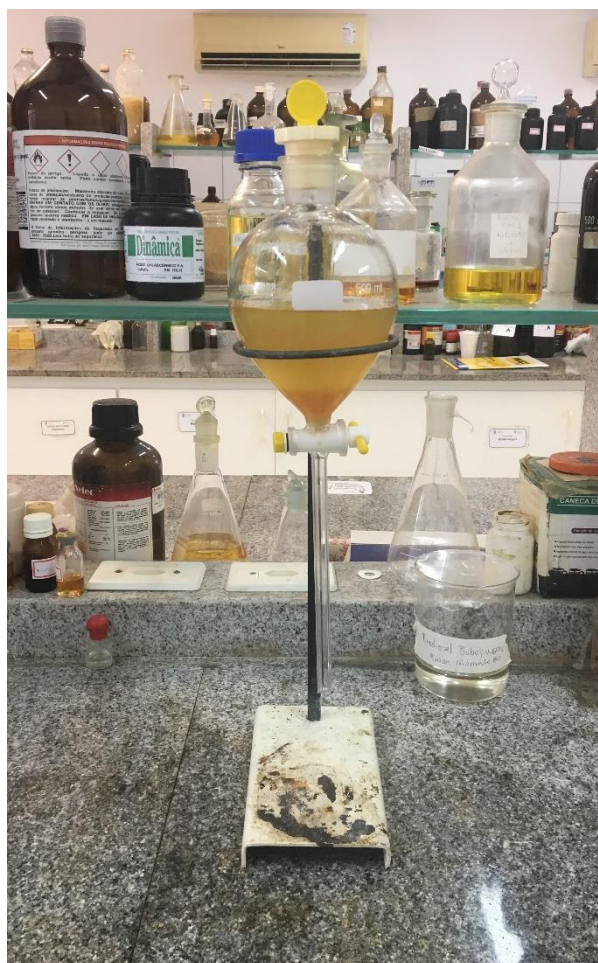
Figura 4: Processo de transesterificação do óleo de soja.



Fonte: Autora

Após terminar a reação, transferiu-se a mistura para um funil de separação, onde ocorreu a separação do biodiesel e glicerina. O tempo do processo foi de 60 minutos. Na Figura 5 está apresentado o aparato experimental do processo de decantação:

Figura 5: Processo de separação entre os produtos biodiesel e glicerina.



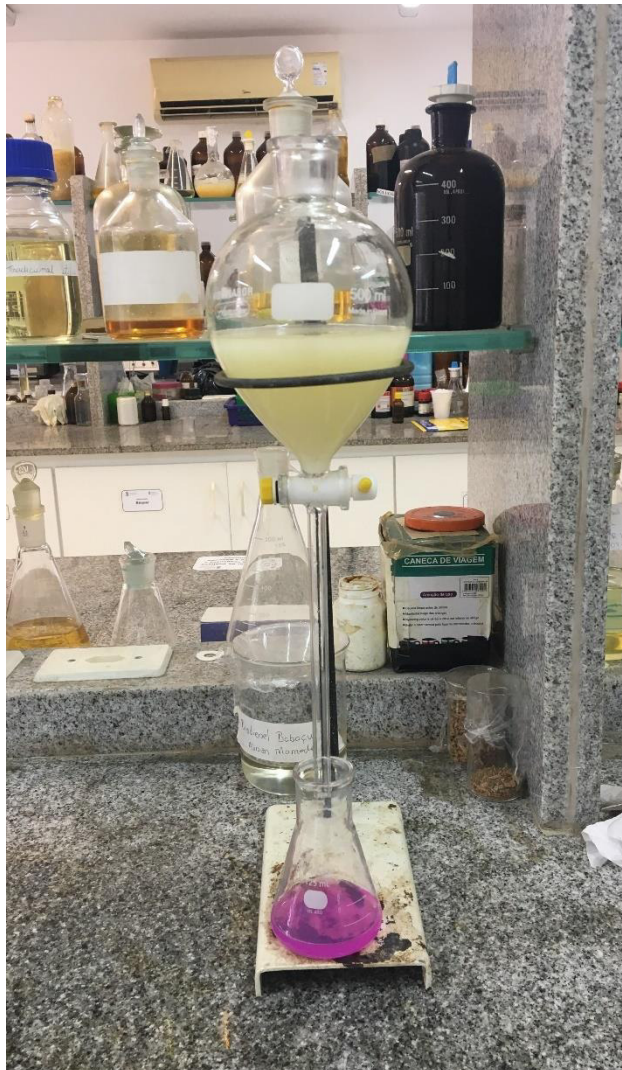
Fonte: Autora

4.1.2 Lavagem

Ao término da reação, fez-se necessário realizar o procedimento de lavagem do biodiesel. Essa etapa consiste na remoção dos subprodutos e reagentes residuais, como, sabão, metanol e catalisador.

Foram realizadas 3 lavagens, onde pesou-se 20 g de água, que corresponde a 10 % da massa do óleo. Nas duas primeiras lavagens, a água estava em temperatura ambiente e a terceira e última, aqueceu-se os 20 g de água a uma temperatura de 90 °C e repetiu-se o procedimento. O intervalo entre as lavagens foi de 30 minutos. A mistura de biodiesel e água no processo de lavagem pode ser observada na Figura 6.

Figura 6: Processo de lavagem.



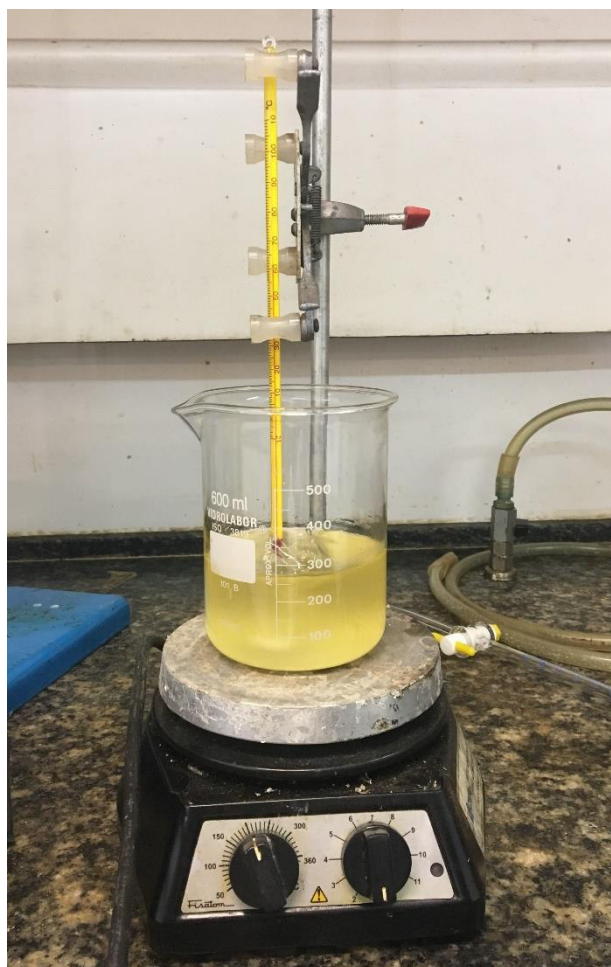
Fonte: Autora

4.1.3 Secagem

Após a lavagem, o biodiesel foi submetido ao procedimento de secagem, onde colocou-se o mesmo em uma chapa aquecedora até atingir 105 °C. Ao chegar-se nessa temperatura, permaneceu por mais 30 minutos, sempre na faixa de controle de temperatura entre 105 e 110 °C.

O objetivo desse procedimento é reduzir significativamente a umidade ocasionada pela etapa de lavagem. É importante o controle da temperatura, para que, nesta etapa, não ocorra a degradação do biodiesel. Na Figura 7 está apresentado o aparato experimental utilizado no processo de secagem.

Figura 7: Processo de secagem do biodiesel de soja



Fonte: Autora

4.2 Caracterização físico-química do Biodiesel

Os métodos de caracterização físico-química do biodiesel foram realizados de acordo com o regulamento técnico ANP 3/2014 contido na resolução ANP de nº 45/2014. As normas utilizadas e seus respectivos parâmetros estão apresentado na Tabela 3:

Tabela 3: Normas e parâmetros utilizados nas análises.

Ensaio	Norma
Massa específica a 20°C	NBR 14065
Viscosidade Cinemática a 40°C	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	EN ISO 1297, ASTM D6304
Índice de acidez, máx.	Adolfo Lutz
Estabilidade à oxidação a 110 °C, min	EN 14112

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.1 Massa Específica a 20 °C

O procedimento da análise foi realizado em um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo 4500. Por ser baseada no princípio comprovado de tubo em U oscilante, os valores foram obtidos com alta precisão. Todo o procedimento foi realizado em triplicata e de acordo com a norma NBR 14065.

4.2.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C

Para realizar a análise da viscosidade, introduziu-se uma amostra do biodiesel de soja em um viscosímetro capilar, com o auxílio de uma seringa. Em seguida, introduziu-se o viscosímetro no banho termostático da marca Petrotest à temperatura de 40 °C, durante 15 minutos, até atingir o equilíbrio térmico.

A amostra, então, foi succionada até atingir a altura especificada pelo viscosímetro para se medir o tempo de escoamento. A determinação foi realizada em triplicata.

4.2.3 Teor de Água

Para se verificar o teor de água do biodiesel, utilizou-se do método coulométrico (Karl Fischer) estabelecido pela ANP e de acordo com a norma ASTM D6304. A análise é capaz de detectar umidade na ordem de mg/kg, com precisão de 0,03%. As análises foram realizadas em triplicatas e utilizou-se 0,2 g de cada amostra.

4.2.4 Índice de Acidez

Determinou-se o Índice de Acidez do biodiesel produzido através do método similar ao apresentado na seção 4.1.1.

4.2.5 Estabilidade à Oxidação

Para determinar a estabilidade oxidativa utilizou-se o equipamento 892 Rancimat. Esse método apresenta a principal vantagem de ser muito rápido, podendo substituir outras técnicas de longa duração. Também permite avaliar diversos tipos de óleos e de biodiesel levando-se em conta a aceleração na composição em ácidos graxos livres e também permite dizer se a adição de antioxidante foi eficaz e se o biodiesel está com algum tipo de contaminação (SILVA et al., 2010).

Para executar a análise oxidativa, pesou-se uma massa de 3 g das amostras em um tubo de ensaio. As amostras foram expostas a uma temperatura de 110 °C, sob um fluxo de ar de 10 L/h. Com essas condições, intensificou-se a formação de

compostos oxidativos e levou-se os gases para uma célula contendo água Milli-Q, onde teve sua condutividade monitorada. A análise é então finalizada quando ocorre um súbito aumento da condutividade, no qual corresponde ao valor da estabilidade oxidativa das amostras. O procedimento foi realizado em triplicata, seguindo-se metodologia descrita na Norma EN 14112.

4.2.6 Poder Calorífico Superior e Inferior

Para o cálculo das exergias químicas do óleo de soja *in natura* e do biodiesel de soja foi necessário quantificar os percentuais mássicos do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes nessas substâncias e encontrar seus respectivos Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). Esses dados de percentuais mássicos e PCS foram obtidos na literatura.

4.3 Análise da Eficiência Exergética

Uma opção de análise simplificada é feita a partir da medida do trabalho, através da termodinâmica clássica, que é a capacidade de realizar trabalho mecânico definida pela exergia.

O modelo de análise de eficiência exergética adotado é a de um experimento realizado em reator batelada em escala de bancada. Por este motivo, as exergias potencial, cinética e física (exceto exergia do equipamento elétrico utilizado), presentes na Equação 4, serão desconsideradas, já que não ocorre nenhum fluxo de massa nas etapas do processo. A exergia total de um processo pode ser calculada como sendo (KOTAS, 1995):

$$e_{Total} = e_P + e_K + e_F + e_{CH} \quad (4)$$

Na qual:

e_P é a exergia potencial específica, e_K é exergia cinética específica, e_F é a exergia física específica e e_{CH} é a exergia química específica dos compostos biomássicos.

Dessa forma, é preciso calcular-se a exergia química dos compostos biomássicos, no caso, o óleo e o biodiesel de soja. Para o cálculo da exergia química foram necessários os valores do Poder Calorífico Inferior (PCI) e do coeficiente adimensional (β) presentes na Equação 5 (Arredondo, 2009):

$$e_{CH} = \beta \cdot PCI \quad (5)$$

Para obterem-se esses parâmetros, utilizou-se, respectivamente, as Equações 6 e 7, específicas para o óleo de soja. (Arredondo, 2009).

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \cdot H/C + 0,0567 \cdot O/C \quad (6)$$

$$PCI = PCS - 0,0894 \cdot 2442,3 \cdot H \quad (7)$$

No qual:

H é a porcentagem de hidrogênio na substância, H/C é a porcentagem de hidrogênio sobre a porcentagem de oxigênio na composição elementar da substância e O/C é a porcentagem de oxigênio sobre a porcentagem de carbono na composição elementar da substância presentes na literatura.

Após realizarem-se os cálculos, foi possível obter as exergias totais (MJ) dos reagentes e dos produtos presentes no processo, respectivamente, a partir do produto das massas (kg) utilizadas e obtidas (reagentes e produtos) no procedimento juntamente com a exergia química calculada (MJ/kg).

Os resultados de eficiência foram obtidos a partir da Equação 8 onde utilizou-se a exergia dos reagentes e a exergia do equipamento utilizado como as exergias de entrada e a exergia do produto, como as exergia de saída. Desta forma, a eficiência exergética foi calculada, de acordo com Grossman (1950):

$$\mu_{EX} = e_{entrada} / e_{Saída} \times 100 \quad (8)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes aos parâmetros utilizados para o cálculo da eficiência exergética e à caracterização físico-química da amostra de biodiesel de soja. Também serão analisados os parâmetros que influenciam diretamente na qualidade do biodiesel de soja, adequados aos parâmetros da Resolução ANP n° 45/2014.

5.1 Caracterização físico-química do biodiesel

5.1.1 Massa específica a 20 °C

Os resultados estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Resultados obtidos utilizando o densímetro digital.

Medida	Massa Específica (kg/m³)
1 ^a	882
2 ^a	883
3 ^a	882
Média	882

Fonte: Autora.

Os valores obtidos para a massa específica estão de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece um limite entre 850 e 900 kg/m³.

5.1.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C

O resultado obtido para o biodiesel foi de $V = 0,01598 \times 272 = 4,3 \text{ mm}^2/\text{s}$. Este resultado está de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece um limite entre 3,0 mm²/s e 6,0 mm²/s.

5.1.3 Teor de Água

Os resultados são descritos na Tabela 5:

Tabela 5: Resultados obtidos utilizando o titulador Karl Fischer.

Medida	Teor de Água (mg/kg)
1 ^a	282,2
2 ^a	244,7
3 ^a	250,2
Média	259,0

Fonte: Autora.

Os valores obtidos para o teor de água ficaram acima do permitido pela Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece um limite máximo de 200 mg/kg, porém, ainda dentro de um limite de tolerância admissível. A Resolução indica que, para efeito

de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor. O limite três vezes mais alto para o distribuidor do que para o produtor pode ser explicado pelo tempo de armazenamento na distribuição ser maior do que na produção.

Inicialmente, a ANP estipulava um valor de até 500 mg/kg no teor de umidade. Com o passar o tempo, esse limite foi reajustado por várias vezes, com projeções de diminuição.

5.1.4 Índice de Acidez

O procedimento foi realizado três vezes, sendo gasto 0,05 mL da solução de NaOH 0,1 M em todas as repetições. Utilizando-se a Equação 1, obteve-se um índice de acidez de 0,14 mgKOH/g. Este resultado está de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece um limite máximo de 0,50 mg KOH/g.

5.1.5 Estabilidade à Oxidação

Os resultados são descritos na Tabela 6:

Tabela 6: Resultados obtidos utilizando o Rancimat. Fonte: Elaborada pela autora.

Medida	Horas
1 ^a	3,65
2 ^a	3,71
3 ^a	3,76
Média	3,70

Fonte: Autora.

O biodiesel ideal deve resistir a um mínimo de 8 horas de indução, de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014. Porém, os respectivos resultados já eram esperados, já que a maioria dos biodieseis B100 produzidos e sem adição de antioxidantes não atendem a esta especificação.

5.1.6 Poder Calorífico Superior e Inferior

Os dados de percentuais mássicos do óleo de soja e do biodiesel de soja para o cálculo do PCI foram obtidos na literatura e estão discriminados na Tabela 7.

Tabela 7: Composição elementar.

Matéria-prima	C (%)	H (%)	O (%)
Óleo de soja	39,27	5,76	52,95
Biodiesel de soja	74,70	12,20	13,10

Fonte: Arredondo, 2009; Ferreira, 2014; Vieira, 2012.

A partir dos dados de composição do óleo e do biodiesel de soja, foi possível calcular os valores de PCI de acordo com a Equação 4 descrita no item 4.3. Os dados de PCS foram obtidos também da literatura. Os valores são descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de PCI e PCS para o óleo e o biodiesel de soja.

Descrição	Óleo de Soja	Biodiesel de Soja
PCI (kJ/kg)	38.159,81	37.301,90
PCS (kJ/kg)	39.417,46	39.965,67

Fonte: Arredondo, 2009; Mendonça, 2015 (adaptado)

5.2 Análise da Eficiência Exergética

Foi realizada uma análise de exergia da produção do biodiesel de soja. A Tabela 8 apresenta o consumo de energia elétrica, o tempo de utilização e a exergia gerada para cada um dos equipamentos utilizados. O coeficiente de energia elétrica é considerado 1, logo, 1 kJ de energia elétrica corresponde a um fluxo de exergia de 1 kJ (AYRES et al., 2001). O resultado encontra-se na Tabela 9:

Tabela 9: Exergia dos equipamentos.

Instrumento	Consumo (W)	Tempo de uso (s)	Exergia (MJ)
Agitador magnético com aquecimento – pré-aquecimento	650	3600	2,34
Agitador magnético com aquecimento – transesterificação	650	5400	3,51
Total	1300	7200	5,85

Fonte: Autora.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os valores de exergia e as quantidades de cada reagente e produto utilizado no processo. Para determinar esses valores de exergia, realizou-se um cálculo, que consistiu em: o produto da Exergia Química (MJ/kg) com o valor das massas (kg), com isso obteve-se os valores de exergia dos reagentes (MJ). Para determinação das exergias do metanol (22,14 MJ/Kg), e hidróxido de potássio (KOH) (8,67 MJ/Kg), foram utilizados dados de exergia padrão encontrados na literatura (ARREDONDO, 2009).

Tabela 10: Exergia dos reagentes utilizados.

Reagentes	Exergia química (MJ/kg)	Quantidade (g)	Exergia do reagente (MJ)
Óleo de soja	37,49	200,117	7,498
Metanol	22,14	40,020	0,886
KOH	8,67	1,474	0,012
Total	68,30	241,611	8,396

Fonte: Noleto et al. (adaptado);

Tabela 11: Exergia dos produtos obtidos.

Produtos	Exergia química (MJ/kg)	Quantidade (g)	Exergia do reagente (MJ)
Biodiesel de soja	38,38	196,027	7,522
Glicerina	16,26	24,385	0,396
Total	54,64	220,412	7,918

Fonte: Oliveira et al, 2010; (adaptado);

Com a soma da exergia dos equipamentos e dos reagentes utilizados (exergia de entrada) e a soma dos produtos obtidos (exergia de saída), foi possível calcular a eficiência exergética do processo. Para biodiesel de soja a soma dos valores de exergia de entrada foi de 14,246 MJ e a soma das exergias de saída foram aproximadamente 7,918 MJ, apresentando uma diferença de 6,328 MJ nas exergias de entrada e saída. Tal diferença pode ser atribuída às irreversibilidades como perdas de calor e resíduos não reativos da reação. Assim, a eficiência exergética calculada de acordo com a Equação 8 foi de 55,58%.

5.3 Análise dos parâmetros que influenciam na qualidade do biodiesel de soja como combustível

Nesta parte do trabalho serão discutidos os principais parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja e suas respectivas influências na qualidade do seu uso como combustível. Foram utilizados, além dos dados obtidos na análise e caracterização físico-química, os limites estabelecidos pelas normas da ANP e alguns dados obtidos por meio de ensaios com a mistura B5 consultados na literatura (MCT, 2013).

5.3.1 Massa específica a 20 °C

De acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, os limites inferior e superior estão entre 850 kg/m³ e 900 kg/m³. A massa específica do biodiesel produzido foi de 882 kg/m³, valor em conformidade com a norma. Em geral, biocombustíveis possuem naturalmente uma maior densidade que o diesel de petróleo devido à sua natureza molecular. O ensaio de densidade pode revelar alguma alteração relacionada ao líquido que está sendo testado. Em um combustível a presença de água pode influenciar significativamente na densidade, fazendo com que esse combustível traga prejuízo para o sistema onde irá atuar (OLIVEIRA, 2010).

Em relação ao biodiesel produzido, além de naturalmente possuir a densidade um pouco mais elevada que o diesel comum, o teor de umidade mais alto também acaba influenciando na densidade e, conseqüentemente, na qualidade e no desempenho do biodiesel (CARVALHO, 2012).

Além disso, há influência da massa específica na queima do combustível. A quantidade do ar/combustível necessária para ocorrer a combustão é chamada

mistura estequiométrica. Como a densidade do biodiesel é maior, mais massa de combustível é necessária para a combustão completa, gerando um maior consumo de biodiesel em relação ao diesel de petróleo (TILLMANN, 2013).

5.3.2 Viscosidade Cinemática a 40 °C

Pela Resolução ANP nº 45/2014, os limites inferior e superior estão entre 3,0 mm²/s e 6,0 mm²/s. A viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel produzido foi de 4,3 mm²/s, ou seja, em conformidade com os limites da norma.

A viscosidade cinemática de um combustível influencia em vários aspectos, sendo um deles a variação na pressão de injeção e o desgaste das faces dos anéis e dos cilindros dos motores, bem como de outros componentes (PNPB, 2009). A propriedade chamada de lubricidade do óleo diesel é definida como a habilidade do combustível de evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga e está relacionada com sua composição química e também com sua viscosidade cinemática (Petrobras, 2013).

O diesel de petróleo, como um óleo mineral, é um composto polar (podendo ser sulfurado, nitrogenado e oxigenado) o que proporciona boas características lubrificantes. Além das características necessárias para apresentar um bom desempenho como combustível, o óleo diesel deve também apresentar características que lhe confirmam um bom desempenho como lubrificante, já que nos componentes dos sistemas de injeção, como por exemplo, componentes internos de bombas rotativas e injetores, ele atua também como lubrificante (Petrobras, 2013).

O óleo diesel com baixo enxofre (< 50 ppm) tende a apresentar baixa lubricidade, em função do hidrotreatamento severo que remove também compostos polares, promotores naturais dessa propriedade. Na produção de óleo diesel com baixo enxofre, o esquema de refino não é a única variável determinante das características lubrificantes do produto final. Os aditivos melhoradores de lubricidade consistem em misturas de ácidos graxos ou de ésteres e têm atuação comprovada na restituição do poder lubrificante do óleo diesel (Petrobras, 2013).

Assim, uma das formas de correção dessa característica consiste na incorporação de biodiesel ao óleo diesel. Destaca-se que a adição de 2% vol. de biodiesel ao óleo diesel com baixo enxofre é suficiente para correção da sua

lubricidade (desgaste a 60 °C <<< 460 µm, medido pelo ensaio HFRR a 60 °C). (Petrobras, 2013). Por esta razão, pode-se dizer que o biodiesel, devido a sua natureza química, se sobressai quanto a esta propriedade de lubricidade em relação ao óleo diesel comum devido à sua viscosidade, apesar de que a viscosidade se torna desvantajosa no aumento do consumo do combustível (CARVALHO, 2012).

5.3.3 Teor de Água

O teor de umidade de um combustível diz respeito à quantidade de água presente no mesmo, tanto por conta dos procedimentos de lavagem e secagem quanto pela própria estocagem que, se mal condicionada, pode ser de grande relevância (Petrobras, 2013).

O teor de água do biodiesel de soja produzido foi de 259 mg/kg, valor que encontra-se fora do limite de 200 mg/kg estabelecido pela Resolução ANP nº 45/2014, considerado alto até mesmo para a situação de produtor (250 mg/kg). Esta não-conformidade pode ser explicada por dois motivos: um tempo lavagem do combustível muito extenso durante o processo de produção e/ou a qualidade do óleo de soja utilizado.

A quantidade de água presente no combustível, variadas quantidades, tem o potencial de favorecer a atividade microbiana, que degrada o combustível, gera borras e satura elementos filtrantes mais rapidamente, além de prejudicar o funcionamento da bomba injetora ou bico injetor do motor à diesel. A água contribui ainda para causar corrosão em equipamentos da cadeia de distribuição do combustível (Petrobras, 2013).

Pela Resolução ANP nº 45/2014, um limite máximo de 200 ppm é estabelecido, porém, existe um limite de tolerância admissível.

O biodiesel de soja teve uma média de 259 ppm de água, que chegou a ultrapassar o limite estabelecido pela norma, mas que não é considerada uma situação crítica que elimine a possibilidade do seu uso como combustível.

5.3.4 Índice de Acidez

A Resolução ANP nº 45/2014 estabelece um limite máximo de 0,50 mg KOH/g, estando o biodiesel de soja produzido dentro deste limite. A análise do índice de acidez tanto da matéria prima quanto do biodiesel produzido é imprescindível. O índice de

acidez do biodiesel produzido foi de 0,14 mgKOH/g, considerado satisfatório de acordo com o limite da norma.

A experiência prática mostra que a corrosividade do biodiesel é em geral neutra, mas em biodieseis com acidez elevada o mesmo torna-se corrosivo, mostrando uma correlação entre o número de acidez e a corrosividade. Altos índices de acidez também têm efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. A presença de água e sedimentos é uma das explicações para um alto índice de acidez (OLIVEIRA, 2015).

Van Gerpen et al. (2004) afirmam que uma acidez elevada não é recomendada devido ao fato de o catalisador neutralizar os ácidos graxos livres, diminuindo a quantidade de catalisador disponível no meio reacional para a transesterificação dos triacilgliceróis, além de aumentar o tempo de reação. Tudo isso contribui para um baixo rendimento, baixa eficiência de produção e baixa exergia do combustível.

Segundo Visentainer e Santos Júnior (2013), a reação de saponificação no meio reacional, formada pelos ácidos graxos livres, aumenta a solubilidade dos ésteres formados em meio ao glicerol, podendo atrapalhar na separação de fases ou até ocorrendo perda dos ésteres na hora da separação do glicerol com o biocombustível, outro fato que pode interferir diretamente na qualidade do biodiesel como combustível.

5.3.5 Estabilidade à Oxidação

O biodiesel ideal deve resistir a um mínimo de 8 horas de indução, de acordo com a Resolução ANP nº 45/2014. O biodiesel produzido no presente estudo não teve um bom desempenho em relação a esta propriedade, obtendo-se uma estabilidade oxidativa de 3,7 horas. Para resultados em conformidade com a Resolução ANP nº 45/2014, antioxidantes devem ser utilizados no processo de produção do biodiesel como forma de reduzir a oxidação nas etapas de armazenamento, distribuição e consumo.

A estabilidade oxidativa também é de extrema importância por conta da suscetibilidade ao fenômeno de cristalização do combustível e a formação de borras e impurezas que podem entupir e danificar os componentes do motor (Petrobras, 2013). Tal degradação também provoca mais alterações na densidade e na

viscosidade do óleo, alterando diretamente na sua qualidade e no seu desempenho, como já comentado anteriormente (CARVALHO, 2012).

5.3.6 Poder Calorífico Superior e Inferior

O Poder Calorífico de combustíveis é definido como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será essa energia contida. As diferenças de potência entre o diesel de petróleo e o biodiesel de soja em suas várias proporções é explicada pelo menor poder calorífico do segundo em relação ao primeiro (TILLMANN, 2013).

O poder calorífico é dividido entre Poder Calorífico Superior e Poder Calorífico Inferior. Poder Calorífico Superior é a quantidade de calor produzida por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão, em excesso de ar, e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado (TILLMANN, 2013).

Já o Poder Calorífico Inferior, de maneira análoga, é a quantidade de calor que pode produzir 1kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água. Como a temperatura dos gases de combustão é muito elevada nos motores endotérmicos, este último se torna uma medida de maior importância para o combustível (TILLMANN, 2013).

Os poderes caloríficos superior e inferior considerados para a análise da exergia foram retirados da literatura e foram de, respectivamente, para o óleo de soja e para o biodiesel de 39.417,4 kJ/kg e 39.965,67 kJ/kg (PCS) e 38.159,81 kJ/kg e 37.301,90 kJ/kg (PCI).

Apesar de não ter sido analisado, o alto ponto de fulgor do biodiesel em relação ao diesel comum também interfere no uso do biodiesel como combustível. Uma maior quantidade de calor e uma maior temperatura são necessárias para que se inflame o biodiesel, afetando diretamente na queima e no seu desempenho (Petrobras, 2013 & Carvalho, 2012).

5. CONCLUSÃO

Uma das principais competências do engenheiro mecânico é estudar, projetar e melhorar sistemas de geração de potência. Somado a isto, temos hoje, como engenheiros, além de responsabilidades morais e éticas, uma responsabilidade ambiental a ser levada em conta durante todo o curso de nossa carreira, seja como professor, pesquisador, consultor ou projetista. Além disso, o atual desafio da humanidade como um todo é desenvolver a capacidade de gerar energia necessária para o consumo de forma sustentável.

A caracterização físico-química do biodiesel trouxe resultados de conformidade com a norma, porém, dois parâmetros apresentaram valores de não-conformidade. Foram eles: o teor de água e a estabilidade à oxidação.

A massa específica do biodiesel produzido foi de 882 kg/m^3 , a viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ do biodiesel produzido foi de $4,3 \text{ mm}^2/\text{s}$, o índice de acidez do biodiesel produzido foi de $0,14 \text{ mgKOH/g}$, todos dentro dos limites estabelecidos pela Resolução ANP 45/2014.

Os parâmetros em não conformidade, teor de água e estabilidade à oxidação foram de 259 mg/kg (59 mg/kg a mais do que o estabelecido) e $3,7$ horas (com 8 horas como limite), respectivamente. Esta não-conformidade pode ser explicada por vários motivos: um tempo lavagem do combustível muito extenso durante o processo de produção e/ou a qualidade do óleo de soja utilizado pode ter alterado o teor de água do biodiesel analisado. A baixa estabilidade à oxidação é explicada pela não-adição de antioxidantes.

Embora o B100 tenha apresentado parâmetros em não-conformidade com as especificações da Resolução ANP 45/2014, especificamente em relação ao teor de água e à estabilidade à oxidação, nenhuma ocorrência foi considerada crítica, não necessitando de uma intervenção ou repetição de procedimentos. O biodiesel de soja pode ser considerado, portanto, de qualidade satisfatória. A eficiência exergética do processo de produção do biodiesel de soja em escala laboratorial foi de $55,58\%$.

Em relação ao consumo, pode-se dizer que o consumo de biodiesel é ligeiramente superior ao consumo do óleo diesel de petróleo. Este aumento é justificado com a propriedade de menor conteúdo energético (poder calorífico e exergia) do biodiesel de soja e suas demais características de combustão em motores.

Por fim, o biodiesel de soja mostrou-se como uma boa alternativa ao uso indispensável de combustíveis pelos países em desenvolvimento, que contabilizam dois terços do crescimento da demanda de energia, já que se necessita, cada vez mais, levar para a população condições mínimas de conforto energético. O investimento no desenvolvimento de pesquisas na área de biocombustíveis trata-se, sem dúvidas, de uma vantagem estratégica para o Brasil.

REFERÊNCIAS

ALVES, Raiana. **Proposta De Um Roteiro Para Aula Prática De Termodinâmica: Produção De Biodiesel De Soja, Caracterização Físico-Química E Análise De Exergia Em Escala Laboratorial**. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Mecânica - UFC. Fortaleza, 2016.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 05 abr. 2018.

ANTON PAAR. **Módulo de Medição da Densidade DMA 4500**. Disponível em: <http://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/modulo-de-medicao-da-densidade-dma-4500-me/>. Acesso em 16 abr. 2018.

ARREDONDO, H.I.V. **Avaliação exergética e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis**. 2009. 235f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

AYRES, U. R., MASINI, A., & AYRES, W. L. **An application of exergy accounting to five basic metal industries**. France: Insead. (2001).

BIODIESEL. **Wikipedia**. Disponível em: <http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>. Acesso em 13 mai. 2018.

BIODIESEL. GOV. **Legislação e Normas sobre Biodiesel**. 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/legislacao.html>. Acesso em 24 mai. 2018.

BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna: Volume 1**. Bloucher. Rio de Janeiro: 2012.

BUENO, O. C.; ESPERANCINI, Maura Seiko; TAKITANE, Tsutsui Izabel Cristina. **Produção de biodiesel no Brasil: aspectos socioeconômicos e ambientais**. Revista Ceres (2009).

CAMPOS, Ronaldo José Amorim. **Metodologia de Análise Energética e Exergética Aplicada à Planta Piloto de Biodiesel de Caetés – PE. Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

CARVALHO, H. M; RIBEIRO, A. B. **Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional**. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense. Rio de Janeiro: 2012.

ÇENGEL, Y.A.; BOLES, M.A. **Termodinâmica**. 12. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2013.

EDUCAÇÃO AUTOMOTIVA. **Taxa de compressão e sua influência na performance**. Disponível em: <<https://educacaoautomotiva.com/2017/04/18/taxa-de-compressao/>> Acesso em 01 jun. 2018.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. ed. Melbourne: Krieger, 1995.

LUTZ, I. A. (2004). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. São Paulo: 1004 p.

MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. **Testes e Ensaios para Validação do Uso da Mistura Biodiesel B5 em Motores e Veículos**. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília: 2009.

METROHM. **Estabilidade Oxidativa Rancimat**. Disponível em: <<http://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/estabilidade-oxidativa/rancimat/>>. Acesso em 05 mai. 2018.

METROHM. **Titulador Karl Fischer**. Disponível em: <<http://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/titula%C3%A7%C3%A3o-karl-fischer/>>. Acesso em 20 abr. 2018.

MMA. **Ministério do Meio Ambiente**. <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em 14 abr. 2018.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional 2017 – ano base 2016**. <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2017>>. Acesso em 12 abr. 2018.

MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. Grupo Editorial Nacional. (2009)

NOLETO, M. G.; PIRES, A. C.; MENDONÇA, R. M. L. **Use of vegetable oils in diesel engines: an analysis of sustainability**. Universidade Federal de Brasília, 2007. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/anais/cobem/2007/pdf/COBEM2007-2064.pdf>>. Acesso em 30 de janeiro de 2016.

OLIVEIRA, E. L. B.; LOPES, N., DULLIUS, J.; SEFERIN, M. **Análise exergética da produção de biodiesel a partir de óleo de cocção em escala laboratorial.** Faculdade de Química – PUCRS. (2010)

OLIVEIRA, M. P de; ALMEIRA, F. N. C. de; BERNI, J. V.; PASA, T. L. B.; PEREIRA, N. C.; **Influência Do Teor De Acidez Na Produção De Biodiesel Etílico De Canola Por Rota Alcalina.** Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química. 2015.

PETROBRAS, **Manual Técnico – DIESEL S10.** Rio de Janeiro: 2013.

RAMALHO, H. F. and P. A. Z. SUAREZ (2013). **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino.** Revista Virtual de Química 5(1): 2-15.

RUDOLF DIESEL. **Wikipedia.** Disponível em:
<https://pt.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Diesel>. Acesso em 23 jun. 2018.

TILLMANN, Carlos A. da Costa. **Motores de Combustão Interna e seus Sistemas.** Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS. Pelotas (2013).

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Production Technology.** NREL, 2004.

VISENTAINER, J. V.; SANTOS JUNIOR, O. de O. **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras.** Editora da UEM, 2013.