

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA
E TESTE DE DESEMPENHO E EMISSÕES EM UM MOTOR AGRÍCOLA**

Gustavo Júlio Soares Teixeira

Belo Horizonte,

2019

Gustavo Júlio Soares Teixeira

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA
E TESTE DE DESEMPENHO E EMISSÕES EM UM MOTOR AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Sérgio de Morais Hanriot, D.Sc.

Belo Horizonte,

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

T226p Teixeira, Gustavo Júlio Soares
Produção de biodiesel de macaúba e teste de desempenho e emissões em um motor agrícola / Gustavo Júlio Soares Teixeira. Belo Horizonte, 2019.
159 f.: il.

Orientador: Sérgio de Moraes Hanriot

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

1. Macaúba. 2. Biodiesel. 3. Óleos vegetais como combustível. 4 Máquinas agrícolas. 5. Combustíveis para motores. 6. Motor diesel. 7. Emissões de veículos.
I. Hanriot, Sérgio de Moraes. II Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

SIB PUC MINAS

CDU: 662.6

Ficha catalográfica elaborada por Fabiana Marques de Souza e Silva – CRB 6/2086

Gustavo Júlio Soares Teixeira

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA
E TESTE DE DESEMPENHO E EMISSÕES EM UM MOTOR AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Prof. Sérgio de Moraes Hanriot, D.Sc.- PUC Minas (Orientador)

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa, D.Sc.- UFMG (Banca Examinadora)

Prof. Osmano Souza Valente, D.Sc. – PUC Minas (Banca Examinadora)

Belo Horizonte, 30 de Abril de 2019

*Dedico esse trabalho à minha esposa e filhos,
que além de apoiarem cada etapa,
demonstraram paciência e compreensão
nas longas noites de estudo e tardes de domingo*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e disposição para concretização deste sonho. Ao Professor José Ricardo Sodré (PUC Minas) pelo desafio lançado. À Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa e Prof. Daniel Bastos de Rezende (UFMG) pela compreensão e dedicação, fundamentais para a preparação do óleo de macaúba. Ao Dr. Alex Brasil da BChem Biocombustíveis pelo valioso apoio durante a preparação do biodiesel e ao Professor Osmano Valente pelo apoio na etapa final. Agradeço finalmente à FPT Industrial, em especial ao Eng. Alexandre Xavier pelo incentivo e suporte durante este projeto.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho e emissões de um motor diesel operando com biodiesel de macaúba. A pesquisa consistiu inicialmente em produzir biodiesel tendo como matéria prima o óleo de macaúba e posteriormente utilizá-lo como combustível de um motor diesel, em testes de consumo e emissões em dinamômetro. O óleo vegetal utilizado apresentava acidez de 46%, imprópria para a produção de biodiesel e foi submetido a glicerólise, processo através do qual, ao óleo com alto teor de ácidos graxos livres, foi adicionado glicerol em condições controladas de temperatura e pressão, atingindo 0,71% de acidez, ocorrendo a formação de mono-, di- e triglicerídeos, estando o óleo adequado para a produção de biodiesel. Foi utilizada a rota metálica, tendo como catalisador o metilato de sódio, com bateladas de 5 litros. O combustível foi caracterizado em laboratório, estando em conformidade com a Resolução ANP 45 de 2014 e utilizado em motor agrícola N67 com misturas de 10 e 20% em diesel fóssil e testado em dinamômetro. Nos testes, o biodiesel de macaúba apresentou desempenho, consumo e emissões compatíveis com o combustível comercializado atualmente no mercado brasileiro, com tendência de redução de monóxido de carbono e material particulado.

Palavras chaves: Biodiesel, macaúba, emissões, motor, agrícola

ABSTRACT

This work had the goal to evaluate performance and emissions of an engine fueled on macaúba biodiesel. The research consisted firstly in producing biodiesel from macaúba oil and after that, using a diesel engine fueled on this fuel, in testing the consumption and emissions on a dynamometer bench. Vegetable oil presented 46% of acidity, unsuitable for biodiesel production and due to this, it was submitted to glycerolysis, the chemical process in what glycerin was added to the oil with high content of free fatty acid, under controlled conditions of temperature and pressure, achieving 0.71% of acidity. Free fatty acids were converted then into mono-, di- and triglyceride, making the oil suitable for biodiesel production. Methyl route was adopted, with sodium methylate as the catalyst, with 5 liters batches. The fuel has been then characterized in laboratory, in conformity with ANP 45 de 2014 resolution. It was finally tested on dynamometer bench using an agricultural N67 engine, with 10 and 20% blends in fossil diesel. During the tests, macaúba biodiesel showed performance, fuel consumption and emissions compatible with fuel currently sold in Brazilian Market, with a trend of reduction in carbon monoxide and particulate matter.

Key words: Biodiesel, macaúba, emissions, engine, agricultural

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição potencial da macaúba na América Latina.....	45
Figura 2 – Principais componentes de um motor do ciclo diesel.....	64
Figura 3 – Os quatro tempos do motor.....	76
Figura 4 – Ranhuras causadas por fluidos com diferentes lubrificades.....	84
Figura 5 – Evidências de bactérias em tanque de combustível.....	89
Figura 6 – Palmeira macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>).....	94
Figura 7 – Plantação de Palmeira macaúba no norte de Minas Gerais.....	95
Figura 8 – Folhas da Palmeira macaúba.....	96
Figura 9 – Fruto da Palmeira macaúba.....	97
Figura 10 – Ruptura do epicarpo do fruto da Palmeira macaúba.....	97
Figura 11 – As partes do coco macaúba.....	98
Figura 12 – Regiões com maior ocorrência da macaúba.....	99
Figura 13 – Reação de transesterificação.....	117
Figura 14 – Fluxograma da reação de transesterificação.....	118
Figura 15 – Reator Ultrassônico.....	120
Figura 16 – Reator Ultrassônico.....	121
Figura 17 – Destilador em operação.....	121
Figura 18 – Excesso de metanol recuperado.....	122
Figura 19 – Decantação da mistura para separação de fases.....	123
Figura 20 – Presença de Glicerol no fundo do decantador.....	123
Figura 21 – Purificação através da coluna de resina de troca iônica.....	125

Figura 22 – Resina utilizada para purificação do biodiesel.....	125
Figura 23 – Dinamômetro ativo.....	128
Figura 24 – Medidor de fumaça.....	129
Figura 25 – Analisador de gases.....	129
Figura 26 – Motor FPT Industrial N67 instalado no dinamômetro.....	130
Figura 27 – Logística do complexo da soja.....	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – CP e PP calculados a partir de diferentes matérias primas.....	48
Tabela 02 – Conteúdo de ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba.....	56
Tabela 03 – Opacidade obtida com diferentes misturas de biodiesel de macaúba.....	61
Tabela 04 – Grupos de matérias primas para produção de biodiesel.....	77
Tabela 05 – Propriedades do combustível em função da composição.....	80
Tabela 06 – Especificações do biodiesel B100.....	81
Tabela 07 – Energia do diesel fóssil em comparação com biodiesel.....	85
Tabela 08 – Uso de distintas partes da macaúba.....	101
Tabela 09 – Teor de óleo da macaúba por fruto na base seca.....	102
Tabela 10 – Composição de ácidos graxos livres em palmáceas.....	103
Tabela 11 – Características físico-químicas dos óleos de macaúba.....	103
Tabela 12 – Rendimento potencial de biodiesel de cada fonte.....	104
Tabela 13 – Rendimento da carbonização de material a 450° C, 1° C/min.....	105
Tabela 14 – Classificação dos óleos segundo valores de acidez.....	112
Tabela 15 – Perfil graxo do óleo de polpa de macaúba, óleo de soja e sebo.....	114
Tabela 16 – Massa molar dos ácidos graxos.....	115
Tabela 17 – Massa molar dos óleos em função dos ácidos graxos.....	116
Tabela 18 – Reações de transesterificação metálica do óleo de macaúba.....	119
Tabela 19 – Relatório de ensaio da blenda com o biodiesel de macaúba (B10).....	126
Tabela 20 – Relatório de ensaio para determinação do teor de ésteres (B100).....	127
Tabela 21 – Especificações do motor base para a simulação.....	130

Tabela 22 – Pontos de medição de emissões do ciclo NRSC.....	131
Tabela 23 – Limites de emissões para tratores agrícolas.....	132
Tabela 24 – Limites de emissões para um motor de 150 kW.....	132
Tabela 25 – Desvios permissíveis de instrumentos de medição.....	133
Tabela 26 – Densidade do biodiesel de macaúba	136
Tabela 27 – Potência operando com biodiesel B10.....	136
Tabela 28 – Emissões de NO _x + HC.....	144
Tabela 29 – Temperatura de exaustão no motor.....	145
Tabela 30 – Emissões de CO.....	146
Tabela 31 – Emissões de MP.....	147
Tabela 32 – Emissões de CO ₂	149
Tabela 33 – Resumo dos testes com biodiesel de macaúba.....	150

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Variação de OSI em função de BAPE.....	46
Gráfico 2 – Variação de CP em função de ácidos graxos saturados.....	47
Gráfico 3 – Variação de CFPP em função de ácidos graxos insaturados.....	48
Gráfico 4 – Eficiência na reação de transesterificação usando diferentes óleos.....	52
Gráfico 5 – Composição típica do Material Particulado.....	75
Gráfico 6 – Perfil de matérias primas para biodiesel no Brasil.....	78
Gráfico 7 – Cadeias de carbono nas diferentes matérias primas.....	79
Gráfico 8 – Impactos do biodiesel sobre emissões em motores diesel.....	83
Gráfico 9 – Número de Cetano de diferentes fontes de biodiesel.....	85
Gráfico 10 – Perda de massa dos frutos durante o armazenamento.....	106
Gráfico 11 – Acidez do óleo do mesocarpo ao longo do armazenamento.....	107
Gráfico 12 – Estabilidade à oxidação do óleo ao longo do armazenamento.....	109
Gráfico 13 – Firmeza do mesocarpo ao longo do armazenamento.....	110
Gráfico 14 – Teor de óleo ao longo do armazenamento.....	110
Gráfico 15 – Ciclo NRSC - Ensaio de emissões para motores agrícolas.....	131
Gráfico 16 – Potência do motor.....	135
Gráfico 17 – Torque do motor.....	137
Gráfico 18 – Consumo específico do motor.....	138
Gráfico 19 – Lambda do motor.....	139
Gráfico 20 – Temperatura do ar na admissão do motor.....	140
Gráfico 21 – Temperatura de exaustão do motor.....	141

Gráfico 22 – Contra pressão no sistema de exaustão do motor.....	142
Gráfico 23 – Blow-by no motor.....	143
Gráfico 24 – Emissões de NO _x + HC.....	144
Gráfico 25 – Emissões de CO.....	146
Gráfico 26 – Emissões de material particulado.....	148
Gráfico 27 – Emissões de CO ₂	148

LISTA DE SIGLAS

ACEA	European Automobile Manufacturers' Association
AGL	Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APE	Allylic Position Equivalent
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAPE	Bis Allylic Position Equivalent
BMEP	Brake Mean Effective Pressure
B10	Mistura de 10% de biodiesel ao Diesel fóssil
B20	Mistura de 20% de biodiesel ao Diesel fóssil
B50	Mistura de 50% de biodiesel ao Diesel fóssil
B100	Combustível composto por 100% de biodiesel
CFP	Cold Flow Properties
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CI	Motores de Ignição por Compressão
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CP	Cloud Point
CH ₄	Metano
DPF	Diesel Particulate Filter ou Filtro de Partículas Diesel
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester

FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FPUI	Irradiação Ultrassônica de Placa Plana
FSN	Filter Smoke Number
GHG	Green House Gases ou Gases do Efeito Estufa
H ₂ O	Água
HC	Hidrocarbonetos não queimados
HCl	Ácido Clorídrico
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
IA	Índice de Acidez
IP	Induction Period
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
KOH	Hidróxido de Potássio
MM	Massa Molar
MP	Material Particulado
MS	Agitação Mecânica convencional
MSHA	Departamento de Administração Saúde do Trabalho em Mineração
NaOH	Hidróxido de Sódio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OSI	Oxidation Stability Index (Índice de Estabilidade à oxidação)
pH	Potencial Hidrogeniônico

PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PP	Pour Point
ppm	Partes por milhão
PTO	Power Take Off (Tomada de força)
PUI	Sonda de Irradiação Ultrassônica
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SO _x	Óxidos de Enxofre
SVO	Straight Vegetable Oil (Óleo Vegetal in natura)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UIMS	Irradiação Ultrassônica de Placa Plana com Agitação Mecânica

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Potência do motor [kW]
n_f	eficiência do motor [%]
m_a	massa de ar introduzida no cilindro por ciclo [kg]
N	rotação do motor [rpm]
Q_{HV}	poder calorífico superior do combustível [MJ/kg]
F/A	razão combustível/ar
T	torque do motor [Nm]
n_v	eficiência volumétrica [%]
V_d	volume deslocado [dm ³]
$\rho_{a,i}$	densidade do ar admitido [kg/m ³]
S_{fc}	consumo específico de combustível do motor [g/kWh]
\dot{m}_f	vazão mássica de combustível [g/h]
n_c	número de átomos de carbono por mol de combustível
n_H	número de átomos de hidrogênio por mol de combustível
$n_1... n_{10}$	número de moles da espécie do produto correspondente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	37
1.1 Justificativa.....	38
1.2 Objetivo Geral	39
1.3 Objetivos Específicos.....	39
1.4 Escopo da dissertação	40
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
2.1 Desenvolvimento de novas matérias primas para a produção de biodiesel.....	41
2.2 Estudos para aumentar a viabilidade e produtividade do biodiesel.....	49
2.3 Testes em motores utilizando o biodiesel de macaúba.....	60
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	63
3.1 O motor Diesel	63
3.2 Funcionamento de um motor diesel.....	64
3.2.1 <i>Tempo de admissão</i>	65
3.2.2 <i>Tempo de compressão</i>	65
3.2.3 <i>Tempo de ignição ou expansão</i>	66
3.2.4 <i>Tempo de exaustão</i>	66
3.3 Principais parâmetros de funcionamento de um motor diesel	67
3.4 Emissões.....	71
3.5 O biodiesel	76
3.5.1 <i>Principais matérias primas</i>	77
3.5.2 <i>Variação das propriedades para cada tipo de matéria prima</i>	78
3.5.3 <i>Benefícios do uso do biodiesel</i>	82
3.5.4 <i>Desafios do uso do biodiesel</i>	86

3.6	Macaúba.....	94
3.6.1	<i>Principais características da macaúba.....</i>	95
3.6.2	<i>Distribuição Geográfica.....</i>	98
3.6.3	<i>Usos da macaúba</i>	100
3.6.4	<i>Pós Colheita</i>	105
4.	PRODUÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA	111
4.1	Pré tratamento do óleo	111
4.1.1	<i>Impurezas</i>	111
4.1.2	<i>Umidade</i>	111
4.1.3	<i>Acidez.....</i>	111
4.1.4	<i>Teor de Fósforo</i>	113
4.1.5	<i>Perfil graxo do óleo</i>	113
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	117
5.1	Produção do biodiesel de macaúba.....	117
5.2	Preparação das misturas a serem testadas.....	127
5.3	Equipamentos e instrumentos utilizados durante os testes.....	128
5.4	Testes de desempenho e emissões	130
5.5	Acurácia	132
6	RESULTADOS	135
6.1	Desempenho do motor operando com biodiesel de macaúba	135
6.2	Emissões no motor operando com biodiesel de macaúba	143
7	CONCLUSÕES.....	151

ANEXO A - Complexo da soja	157
APÊNDICE A – Cronograma de atividades	159

1. INTRODUÇÃO

Quando Rudolf Diesel fez os seus testes usando óleo de amendoim, há cerca de cem anos, provavelmente não imaginava o quanto aquele tipo de motor estaria presente no dia-a-dia das gerações futuras. Não somente automóveis, mas caminhões, ônibus, barcos ou locomotivas. O diesel é usado nos centros urbanos e nas áreas rurais, nas regiões mais remotas e mais inóspitas do planeta. Preocupações com esgotamento de reservas mundiais de petróleo, oscilação de preços nos mais diferentes mercados, disputas políticas e mais recentemente esforços para redução dos impactos do aquecimento global têm levado cientistas e pesquisadores a desenvolverem novos combustíveis, principalmente os renováveis.

Alguns países dispõem de maiores territórios, agricultáveis e com clima favorável, como é o caso do Brasil. Por outro lado, utilizar energia nuclear, queimar carvão ou mesmo óleo combustível para geração de energia ainda faz parte da matriz energética de muitas nações, inclusive na Europa ou Ásia. O Brasil é reconhecido mundialmente por sua matriz energética, com considerável utilização de energia renovável. O etanol é amplamente utilizado há décadas e hoje a grande maioria dos veículos comercializados no país dispõem de tecnologia flex, podendo operar tanto com gasolina quanto etanol. O etanol movimenta uma importante cadeia industrial, com geração de milhares de empregos, e de maneira similar, outros combustíveis renováveis têm aumentado a sua participação, como é o caso do biodiesel e do biometano. Eles possibilitam ao Brasil importantes reduções de emissões de poluentes, que poderão permitir a utilização por décadas de motores a combustão interna sem obrigatoriedade de veículos elétricos, proibições de tráfego, entre outras estratégias que já são comuns em outras partes do mundo.

O biodiesel é obtido a partir das mais variadas fontes, vegetais ou animais. Existem mais de 350 matérias primas, de primeira, segunda ou terceira gerações, competindo diretamente com alimentos, reaproveitando resíduos (agrícolas, sebo bovino, entre outras) ou mesmo aqueles que não têm qualquer ligação com alimentos, como algas, madeira, entre outros. O biodiesel brasileiro é composto em sua maioria por óleo de soja e por sebo bovino, mas também existem outras matérias primas, como gordura de frango, algodão, entre outros. A biodiversidade brasileira possibilita o desenvolvimento de muitas outras fontes, como é o caso da macaúba.

O combustível deve apresentar pontos positivos em comparação com os combustíveis fósseis para se mostrar viável. Mas inevitavelmente traz alguns desafios. Dificuldades de armazenamento por longos períodos (em função da oxidação), perda de potência quando em maiores percentuais de mistura devido ao menor poder calorífico, aumento de consumo e em casos mais críticos, a redução da vida útil do motor. O óleo de macaúba poderá contribuir fortemente para a redução de poluentes, como uma das alternativas promissoras para os próximos anos.

A macaúba, palmeira presente principalmente no sudeste e centro-oeste brasileiro, mas com incidência também no norte e nordeste, outros países da América do sul e Caribe e até mesmo no sul dos Estados Unidos, vem sendo objeto de uma série de estudos visando o aprimoramento da espécie e aumento de produtividade, pois tem capacidade de geração de óleo dez vezes maior que a soja, considerando a mesma área plantada. Bons resultados como esses trazem questionamentos sobre a qualidade do biodiesel em si, como redução efetiva de emissões, eventuais impactos sobre consumo, desempenho, entre outras características.

Neste estudo, foram descritas diversas características desta oleaginosa, do biodiesel produzido a partir dela e seus resultados quando aplicado a um motor utilizado em um trator agrícola. O combustível foi produzido a partir do óleo adquirido da Cooper Riachão, no norte do estado de Minas Gerais. O biodiesel foi caracterizado segundo a Resolução ANP 45 de 2014 e utilizado como combustível em um motor agrícola N67 em testes em dinamômetro segundo as normas ISO 14396 e ISO 8178.

1.1 Justificativa

No Brasil o teor de biodiesel no combustível nos últimos anos partiu de 5% para 7% em 2016, 8% em 2017 e 10% em 2018. Em novembro de 2018 foi aprovado pelo Ministério de Minas e Energia o aumento para 15% em aplicações rodoviárias e para 20% para as aplicações fora-de-estrada ou frotas cativas a partir de março de 2019.

O aumento de 1% de biodiesel adicionado ao fóssil resultará em um incremento de 400 mil toneladas na produção anual de óleo de soja, o que demanda a necessidade de maior plantio e esmagamento do referido grão. O Gráfico 1 mostra o crescimento da área plantada de soja nos últimos anos para atender a essa demanda crescente.

O esmagamento gera, além do óleo, o farelo de soja, que é utilizado principalmente para a produção de ração animal. De acordo com FGV (2017), o escoamento da produção nacional de farelo de soja tem sido visto como um desafio para as indústrias do setor, uma vez que o país está elevando sua produção, porém os volumes consumidos têm apresentado crescimentos marginais. Com isso, o Brasil enfrentará um excedente cada vez maior de farelo gerado em função do aumento da produção do biocombustível, que tem como subproduto cerca de dois milhões de toneladas de farelo. O grande desafio das empresas é encontrar compradores para esse enorme volume adicional, que dificilmente será absorvido pelo mercado interno.

Tornam-se oportunas a identificação e exploração das características de novas fontes de matérias primas, como é o caso da macaúba. Ela pode ser cultivada em diversos biomas brasileiros, incluindo regiões mais pobres, e com resultados ainda melhores no caso de culturas planejadas e em consórcio com outros vegetais. Com esta pesquisa, demonstrar-se-ão os benefícios e desafios do biodiesel de macaúba para utilização em motores diesel industriais.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar o uso do óleo de macaúba para a produção de biodiesel e utilização como combustível de um motor diesel agrícola.

1.3 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Comparar emissões e consumo de um motor diesel abastecido com misturas de 10 e 20% de biodiesel de macaúba.
- b) Determinar as características físico-químicas do biodiesel de macaúba

1.4 Escopo da dissertação

A presente dissertação é composta de sete capítulos. No capítulo 1, descreve-se a motivação deste estudo, os objetivos gerais e específicos do trabalho, enquanto no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o que há de mais recente em relação ao desenvolvimento de novas matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil e no mundo, estudos para aumentar a sua produtividade e viabilidade, buscando evidências da utilização de macaúba como oleaginosa. Neste capítulo também são apresentados testes já realizados com motores alimentados com biodiesel de macaúba, mesmo que ainda de maneira bem limitada.

No capítulo 3 é descrito o motor diesel, suas principais características e parâmetros de funcionamento e principais emissões. É ainda abordado o biodiesel, como é obtido, suas principais características e matérias primas usuais. Em seguida, são apresentadas algumas das principais características da palmeira macaúba como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. A produção e tratamento do óleo de macaúba, bem como o controle de impurezas, umidade, teor de fósforo e acidez são tratados no capítulo 4.

No capítulo 5 é relatada a metodologia empregada para a produção do biodiesel de macaúba e suas misturas, com análises laboratoriais do biodiesel utilizado nos testes. São citados também os equipamentos utilizados nos testes laboratoriais e a acurácia dos instrumentos de medição, com medições de consumo e emissões em dinamômetro. No capítulo 6 são apresentados os resultados dos testes e no capítulo 7, as conclusões desta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados trabalhos de diversos autores que estudaram o desenvolvimento de novas matérias primas e a utilização da macaúba para produção de biodiesel, seus pontos positivos e desafios; técnicas de produção do biodiesel, e finalmente, pesquisas relacionadas ao uso do biodiesel de macaúba em motores diesel.

2.1 Desenvolvimento de novas matérias primas para a produção de biodiesel

O biodiesel surgiu no início do século XX. Embora os combustíveis de origem orgânica só tenham surgido como uma ideia viável bem mais tarde, principalmente após a crise do petróleo, na década de 1970, no início do surgimento dos motores diesel já havia relatos do uso de óleo vegetal como combustível. E com sucesso.

Os óleos vegetais podem ser utilizados diretamente em motores, misturados com outros óleos, ser usados para micro emulsificação, pirólise e transesterificação (TAMILSELVAN et al. 2017). Entre esses métodos, a transesterificação tem se mostrado a técnica mais atrativa e amplamente aceita. Os óleos vegetais usados na produção de biodiesel são compostos por moléculas de triglicerídeos de diferentes comprimentos de cadeias, com diferentes graus de saturação e contém ácidos graxos saturados e insaturados. O propósito da reação de transesterificação é reduzir a viscosidade do óleo vegetal, transformando-o em biodiesel. Transesterificação é a reação de um triglicerídeo e álcool na presença de um catalisador que resulta em éster e glicerol. Atualmente, mais de 350 fontes de óleo têm sido estudadas para a produção de biodiesel. Devido aos diferentes tipos de matérias primas, as diferentes estruturas e propriedades devem ser analisadas.

TAMILSELVAN et al. (2017) citam que Rudolf Diesel (1858 – 1913) desenvolveu o primeiro motor em 1900 para operar com óleo de amendoim, apresentado na Exposição Mundial de Paris. Aquele motor, projetado para operar com petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação. O motor, além de funcionar com o óleo vegetal, demonstrou o mesmo desempenho que aquele demonstrado com o uso de combustível fóssil. Isso era apenas o começo, pois mais tarde o motor demonstraria bom funcionamento com outros óleos de origem vegetal ou animal, como o óleo de mamona e gorduras animais. Diesel

previu que esses óleos poderiam ser utilizados em substituição ao óleo derivado de petróleo. “De qualquer forma, esses experimentos permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem esgotados”, afirmou Diesel em uma palestra ao Institute of Mechanical Engineers (Instituto dos Engenheiros Mecânicos da Grã-Bretanha).

O uso de óleos orgânicos seria ainda mais amplo a partir do momento em que fosse retirada a glicerina da molécula original, tornando o combustível muito mais apropriado para os motores diesel. Foi desenvolvido por George Chavanne, da Universidade de Bruxelas, o processo de transesterificação, a reação que permite a obtenção do biodiesel moderno. O processo foi patenteado na Bélgica em 1937 e logo ganhou aplicação prática.

No período da Segunda Guerra Mundial, óleos de origem vegetal foram usados por diversos países como fontes de combustíveis. A necessidade de substituição do petróleo, que escasseava com as restrições impostas pelo conflito, era a principal motivação para essas tentativas. No Brasil, China, Argentina e Índia, a exportação de óleo de algodão foi temporariamente suspensa, pois ele poderia ser usado para substituir as importações de óleo diesel.

Em 1973, com a crise mundial do petróleo, os cientistas começaram a busca por uma alternativa viável para o combustível fóssil. Aumentaram então as pesquisas sobre combustíveis alternativos. Nos anos 1980, a busca ficou ainda muito mais intensa, e quando a palavra “biodiesel” foi usada pela primeira vez. Também nessa época o Brasil passou a investir em combustíveis orgânicos. O primeiro grande produto dessa busca seria o Etanol, tema do Proálcool e o segundo foi o biodiesel.

De acordo com CÉSAR et al. (2015), a pesquisa de novos combustíveis tem sido motivada pelo possível esgotamento das reservas mundiais de combustíveis fósseis, a flutuação de preços e os problemas ambientais. Os biocombustíveis podem ser utilizados nos motores convencionais sem a necessidade de grandes modificações, o que facilita sua utilização. Alguns autores citam problemas relacionados à utilização de terras para a produção de biodiesel, que vem causando certa preocupação, uma vez que o uso de óleos vegetais aumentou 5% na última década.

SOUZA et al. (2015) citam que programas governamentais, além de incentivarem a produção de combustíveis renováveis no Brasil, reduzem a importação anual de bilhões de litros de diesel fóssil. Mesmo com incentivos federais, aumentando as fontes alternativas para biodiesel, existem alguns desafios, relacionados às pesquisas de novas matérias primas, como mencionado por CÉSAR et al. 2015. Esses autores citam que a macaúba em 2013, por exemplo, teve apenas 0,01% de participação na composição do biodiesel brasileiro. A exploração atualmente é extrativista, com poucas informações técnicas sobre esta cultura. Ainda de acordo com CÉSAR et al. (2015), a macaúba ocorre em áreas com alta irradiação solar, adapta-se a terrenos arenosos e argilosos com baixa umidade, mas ela se desenvolve melhor em solos férteis. Requer trabalho manual, principalmente nos estágios de plantio e colheita.

Os autores citam que a macaúba tem alta produtividade em comparação com outras oleaginosas. Adapta-se a solos marginais e promove a recuperação de áreas degradadas. Permite o sistema de consórcio. A macaúba absorve mais CO₂ em comparação com outras oleaginosas. De acordo com os autores, as plantações de macaúba pelo Brasil e pelo mundo estão ainda em fase preliminar, e a produção de óleo requer estudo para desenvolvimento de novas tecnologias. O crescimento do uso de óleo nos últimos anos gera oportunidades para a macaúba e também para outras oleaginosas. Os frutos completam o seu ciclo de produção entre doze e quatorze meses, e o acúmulo de óleo ocorre no final do ciclo. Observa-se ainda um aumento de cerca de 20% do conteúdo de óleo em frutos armazenados por um período de sete dias.

CÉSAR et al. (2015) citam que a colheita dos frutos da *Acrocomia aculeata* é feita manualmente, apanhando-se os frutos caídos no chão, e que deve ser realizada com a maior brevidade possível para evitar o ataque de fungos e aumento de umidade, o que contribui para o aumento da acidez, dificultando a produção de biodiesel. Os frutos devem estar maduros e colhidos tão logo tenham se desprendido dos cachos, pois caso estejam ainda em estágio inicial de maturação, o processo de transesterificação pode ser comprometido devido a diferentes teores de umidade. A colheita tem baixa produtividade porque as árvores são bastante heterogêneas, em locais diferentes, com diferentes idades e densidades, dificultando a aplicação de técnicas de gerenciamento e controle.

Após a colheita, os frutos devem ser corretamente armazenados para garantir o teor de óleo (CÉSAR et al. 2015). A longa exposição climática e tempo de colheita dos frutos estão

ligados aos diferentes ácidos que compõem o óleo, pois causam a degradação do mesocarpo. SOUZA et al. (2015) em seu estudo mencionam que a formação de tais ácidos é acelerada pela luz e pela umidade. A acidez mostra o estado de conservação do óleo e traz aumento de viscosidade.

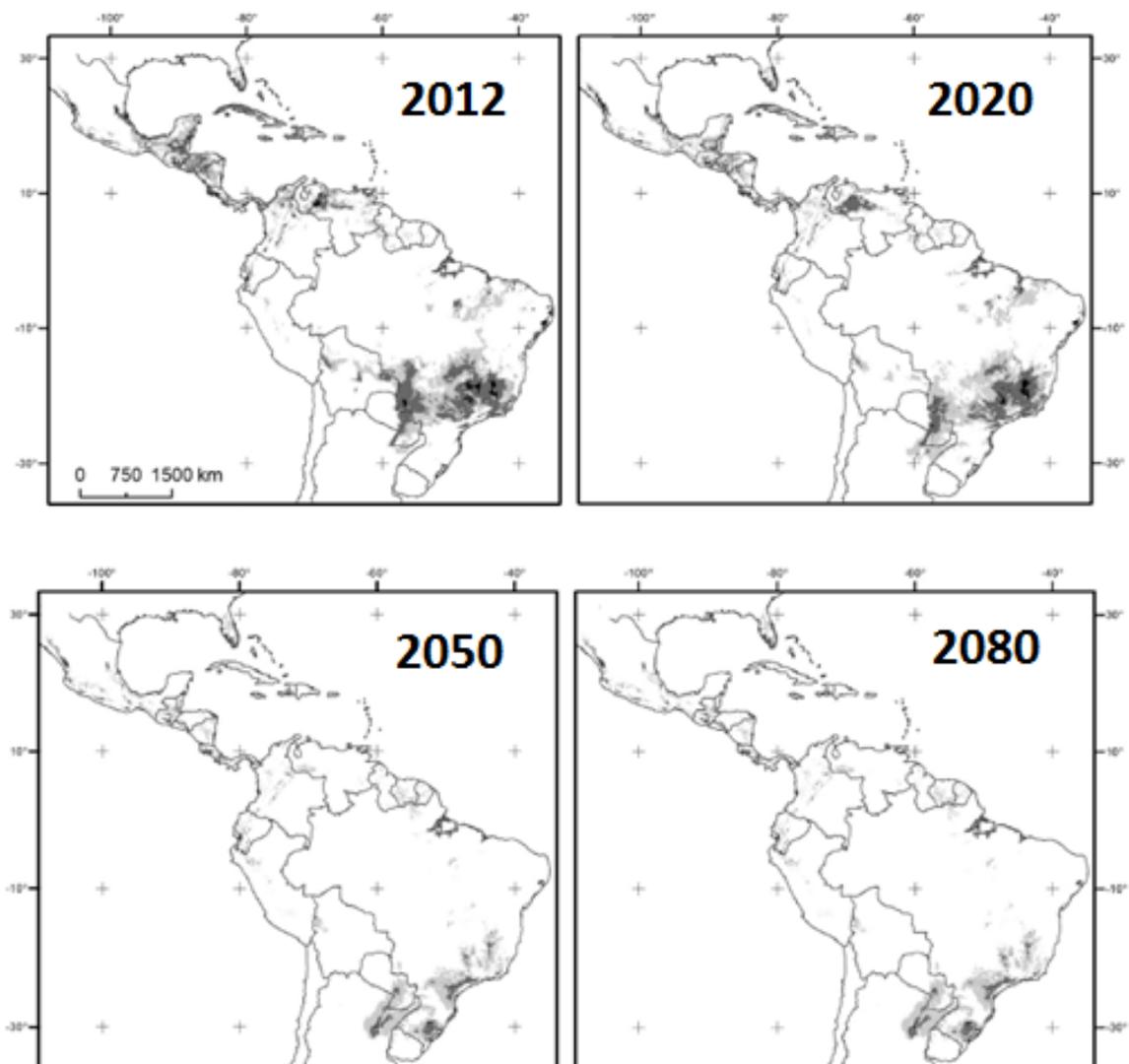
As microfissuras causadas pelo impacto dos frutos maduros que caem no solo explicam a presença de ácidos graxos livres e estão diretamente ligadas à sua acidez, que em maiores valores prejudicam a produção de biodiesel. A acidez diminui do epicarpo até o endosperma. Segundo SOUZA et al. (2015), a acidez do óleo permite que ocorra a saponificação, trazendo problemas para a separação do glicerol. Para CÉSAR et al. (2015), os óleos com maiores índices de saponificação têm maior emprego na indústria farmacêutica. O grau de instauração dos óleos é determinado pelo teor de iodo. Quanto maior o teor de saturações no biodiesel, maior a viscosidade e conseqüentemente, menor a sua fluidez. De acordo com TAMILSELVAN et al. (2017), o biodiesel contém em torno de 11% de oxigênio em massa. Esse biocombustível proporciona excelente lubricidade, reduzindo o desgaste e preservando a integridade do sistema de injeção de combustível.

PLATH et al. (2016) realizaram estudo relacionado à distribuição de macaúba na América Latina até a década de 2080. Para realizar tal estudo, eles consideraram as características do solo, condições climáticas, e também informações de coberturas vegetais atuais. Analisaram como as mudanças climáticas podem afetar a produção de macaúba. Essas previsões são muito importantes para a macaúba, pois existe uma fase inicial de crescimento da árvore, mas a partir daí, a planta segue a sua vida e produção por décadas.

Os autores realizaram previsões para as décadas de 2020, 2050 e 2080, e avaliaram as áreas com maior presença de macaúba usando *softwares* como HadCM3 em células de 10 km x 10 km, comparando ao final com a situação em 2012 (Figura 1). A macaúba tem maior capacidade de expansão em savanas. A maior parte das regiões próprias na América Central, norte da Colômbia, Venezuela e nordeste do Brasil desaparecerão até a década de 2080, da mesma forma que uma grande área no sul do Brasil e oeste do Paraguai se tornam inadequadas de acordo com projeções futuras. Porém, existe a possibilidade de aumento de área no nordeste da Argentina (PLATH et al., 2016). Levando-se em conta os países com maior distribuição potencial, o cenário da década de 2080 prevê uma perda de 65% da área de macaúba no Brasil, 58,9% no México e 89,8% na Venezuela. O sucesso no cultivo comercial requer conhecimento sobre técnicas de manuseio da macaúba, assim como a incorporação de

riscos econômicos devido a mudanças climáticas, quando se trata de modelos de negócio em longo prazo. De acordo com KUMAR, M. et al. (2015), o biodiesel depende dos ésteres saturados e insaturados presentes no óleo. Os ésteres metílicos saturados tendem a ter maiores pontos de congelamento e maior estabilidade à oxidação, enquanto os insaturados apresentam pontos de congelamento muito menores e baixa estabilidade à oxidação. Para VERMA et al. (2015), a estabilidade à oxidação de gorduras, óleos e seus produtos determinam a qualidade do biodiesel a ser produzido. Componentes insaturados e duplas ligações levam à oxidação, pois aumentam a reatividade com o oxigênio presente na atmosfera, o que resulta em baixa estabilidade, trazendo problemas nos casos de armazenamento do biodiesel por maiores períodos.

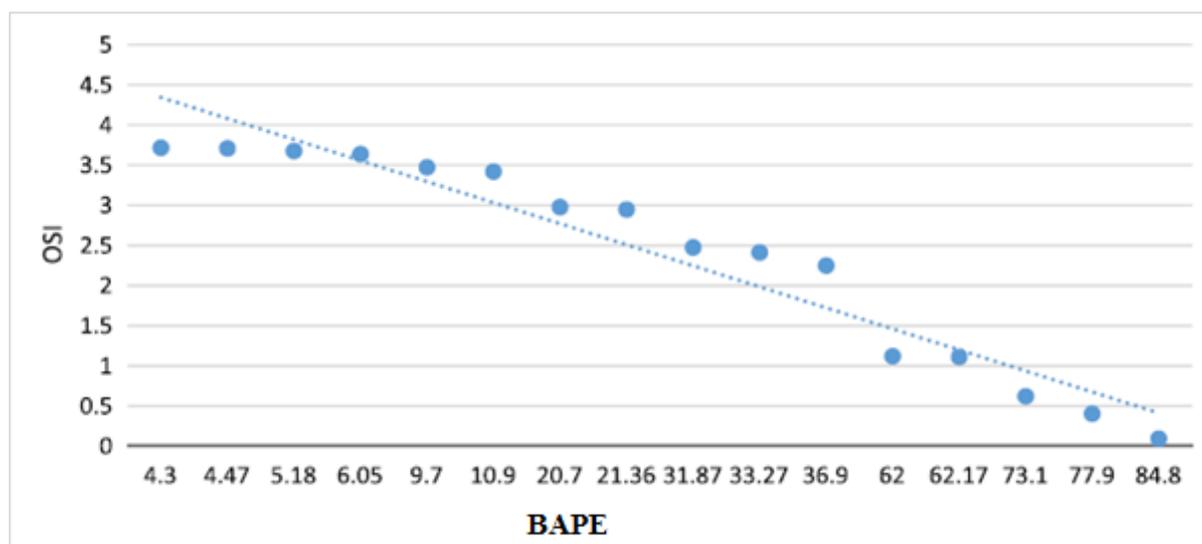
Figura 1 – Distribuição potencial da macaúba na América Latina



Fonte: Adaptado de PLATH et al. (2016)

A estabilidade à oxidação pode ser medida pelo Índice de Estabilidade à Oxidação (OSI), determinando-se o período de indução (IP), o que é amplamente utilizado nas indústrias de óleos e gorduras. A estabilidade de um óleo vegetal *in natura* (SVO) pode ser calculada teoricamente através do parâmetro APE (*Allylic Position Equivalent*, em português posição equivalente de alílico) ou BAPE (*Bis Allylic Position Equivalent*, em português posição equivalente de duplo alílico) numa molécula de triglicerídeo. A variação de OSI e BAPE é mostrada no Gráfico 1. Com o aumento de BAPE para um dado óleo ou gordura, o óleo se torna mais suscetível à oxidação (VERMA et al. 2015). Isso quer dizer que óleos com baixos BAPE podem ser usados para a produção de biodiesel devido a sua boa estabilidade à oxidação.

Gráfico 1: Variação de OSI em função de BAPE

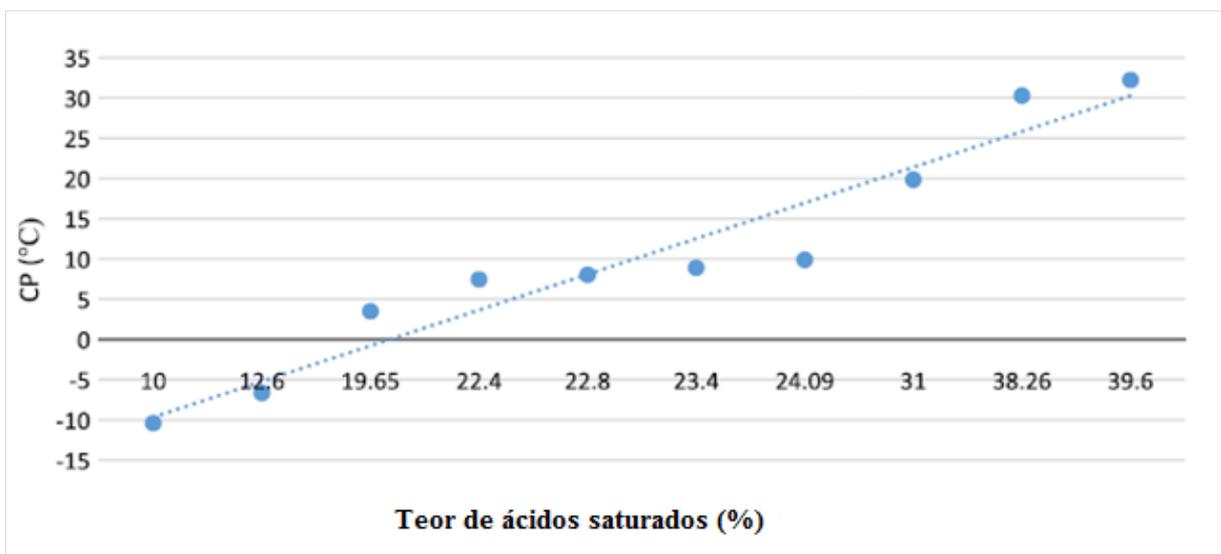


Fonte: Adaptado de VERMA et al. (2015)

Os óleos vegetais (SVO), em condições de clima frio, estão propensos à formação de gel, que cristaliza as partículas do combustível devido a uma forte interação molecular. Propriedades inferiores de fluxo a frio podem causar o entupimento de tubos de alimentação e bombas de combustível, levando a operação imprópria do motor. À medida que a temperatura é reduzida, mais sólidos são formados e o óleo atinge então o seu Ponto de Fluidez (em Inglês *pour point* ou simplesmente PP) que é a menor temperatura na qual o óleo ainda é capaz de fluir. De acordo com VERMA et al. (2015), as principais propriedades de fluxo de um combustível em baixas temperaturas são o ponto de névoa (em Inglês *cloud point* ou CP), temperatura na qual a cristalização do combustível começa e pequenos cristais se fazem

visíveis, tornando-o turvo, ponto de fluidez (*pour point* ou PP), temperatura na qual ocorre a formação de gel e perde sua fluidez, não sendo mais possível o seu bombeamento e ponto de entupimento do filtro a frio (*cold filter plugging point* ou CFPP), mínima temperatura na qual o combustível líquido é capaz de passar por um filtro padrão, num tempo definido. O Gráfico 2 mostra a tendência do ponto de névoa (CP) em função do percentual de ácidos graxos saturados. À medida que a proporção de ácidos graxos saturados cresce na matéria prima, o ponto de névoa também cresce. Isso faz com que óleos com maior saturação tenham pobres pontos de névoa (CP).

Gráfico 2: Variação de CP em função de ácidos graxos saturados



Fonte: Adaptado de VERMA et al. (2015)

CP e PP melhoram com o aumento de ácidos graxos insaturados. Os óleos com maiores teores desses ácidos podem ser recomendados para a produção de biodiesel para motores com operação em baixas temperaturas. KUMAR, M. et al. (2015), estabeleceram através de seu estudo a correlação entre o teor de ácidos graxos insaturados com CP, de modo que, conhecendo-se o teor desses ácidos, torna-se possível prever o seu CP (Tabela 1).

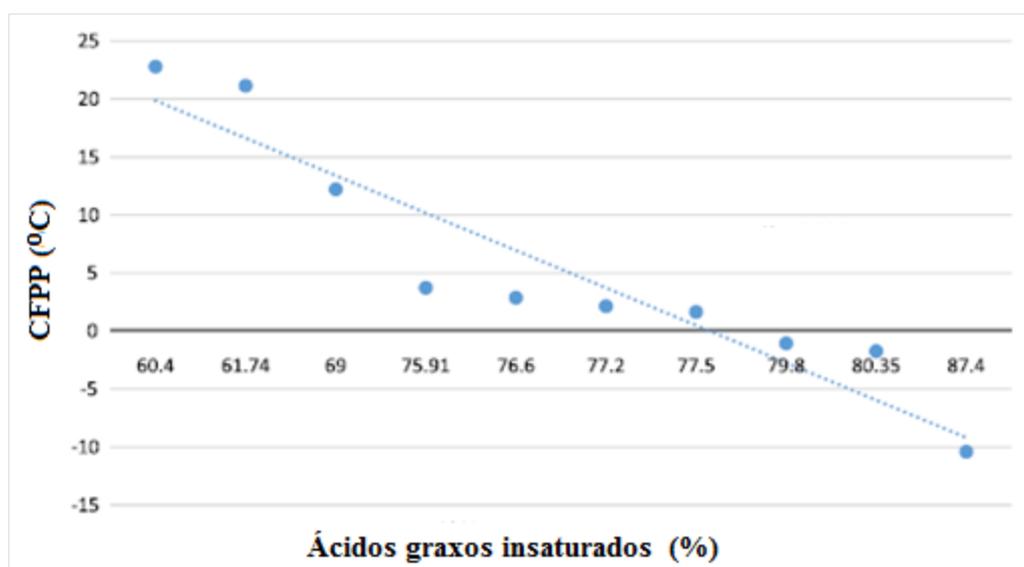
Tabela 1 – CP e PP calculados a partir de diferentes matérias primas

Óleo	Ácidos graxos		Propriedades de fluxo a frio	
	Saturados [%]	Insaturados [%]	CP [° C]	PP [° C]
Canola	4,34	95,19	-6,57	-13,99
Soja	15,34	83,05	0,42	-6,39
Banha de porco	45,50	50,00	19,46	14,29
Sebo	55,00	42,5	23,78	18,99
Coco	78,5	9,1	43,01	39,89

Fonte: Adaptado de KUMAR, M. et al. (2015)

Os óleos conhecidos como moderados, com $10 < CP < 0$ °C, podem requerer o uso de melhoradores de fluxo a frio. A temperatura de entupimento do filtro a frio (em inglês Cold Filter Plugging Point ou CFPP) é muito importante em países com climas muito frios, onde os sistemas de injeção dos veículos sofrem maiores impactos (VERMA et al. 2015). O Gráfico 3 mostra a variação do CFPP em função do percentual de insaturações. Com o aumento da instauração, CFPP tende a cair. Em regiões de clima mais frio, o óleo deve ter maior instauração, resultando em maior CFPP. Para KUMAR, M. et al. (2015), melhorias nas propriedades de fluxo a frio afetam a estabilidade à oxidação, e por isso. Deve ser estabelecido o equilíbrio entre tais propriedades e a seleção do óleo mais adequado.

Gráfico 3: Variação do CFPP em função de ácidos graxos insaturados



Fonte: Adaptado de VERMA et al. (2015)

2.2 Estudos para aumentar a viabilidade e produtividade do biodiesel

FERNÁNDES-COPPEL et al. (2018) avaliaram as emissões e impacto ambiental causado pela produção de biodiesel ao longo do ciclo de vida da macaúba, cerca de 30 anos, visando a produção de biodiesel. Levaram em conta o fluxo de matérias primas, energia, trabalho humano e animal, todos os serviços necessários, como geração de sementes, cultivo de mudas, preparação do solo, plantio, transporte dos fertilizantes utilizados, colheita e transporte dos frutos até a indústria para beneficiamento e transformação em biodiesel. Uma redução do uso de fertilizantes à base de nitrogênio reduziria as emissões de CO₂ na agricultura. A aplicação correta de fertilizantes reduz consideravelmente a emissão de poluentes. A Associação Internacional de Fertilizantes estima que até 30% de perdas de nutrientes pode ser evitada com o uso de melhores práticas. A melhoria das condições do solo, juntamente com o controle de carbono e nitrogênio aumentariam os lucros e reduziriam as perdas ambientais. Os autores reforçam que atenção especial deverá ser dispensada para que a macaúba receba melhorias na absorção de nutrientes pela raiz, uma vez que raízes mais prolongadas absorvem e distribuem melhor os nutrientes.

BRÄNNSTRÖM et al. (2018) mencionam a importância das técnicas corretas de colheita e armazenamento dos frutos para a boa qualidade do óleo. Frutos em estados intermediários de maturação, colhidos antecipadamente, têm diferentes características de respiração e com isso podem envelhecer de maneira acelerada. Isso leva a um aumento da absorção de oxigênio e leva à oxidação de ácidos graxos poli-insaturados nas oleaginosas.

Ainda de acordo com os autores, para evitar esses processos de deterioração, os frutos devem ser armazenados em ambientes com baixa umidade. Armazenamento de maneira incorreta gera, além de alta acidez, problemas relacionados ao processamento dos frutos. Quanto maiores os cuidados com os frutos, menor o trabalho de limpeza, secagem, descasque, redução de tamanho, descamação, cozimento e têmpera.

Os ácidos graxos livres e teor de umidade do óleo têm grande impacto na transesterificação de triglicerídeos com álcoois na presença do catalisador. Metais alcalinos podem ser usados como catalisadores apenas se as matérias primas vegetais têm a concentração de ácidos graxos livres entre 0,5 e, no máximo, 1,0% em peso. Maiores teores de ácidos graxos livres (maiores que 1,0%) no óleo ou gordura durante a transesterificação alcalina causa a formação de sabão, difícil de ser separado do biodiesel, reduzindo a

produtividade da reação. A atividade do catalisador ácido é mais lenta em comparação com o básico. Mesmo em temperaturas mais altas, a reação não é acelerada para catalisadores ácidos. A maior parte dos catalisadores ácidos é usada para óleos vegetais contendo AGL acima de 6%. Geralmente, a quantidade de catalisador usada para a reação de transesterificação varia de 0,5 a 5% em peso, quando utilizando H_2SO_4 . Outros catalisadores alcalinos têm sido usados com metanol e etanol para a produção de biodiesel (VERMA et al. 2015).

A temperatura e razão molar de álcool em relação ao óleo dependem do álcool utilizado. Em comparação com o metanol, a reação leva um tempo um pouco maior quando o etanol é utilizado. A separação de fases é mais difícil no caso do etanol, pois quando da utilização de metanol, a emulsão formada é muito menor. Ainda de acordo com esses autores, a maior parte dos estudos realizados até então utilizaram catalisadores básicos (KOH e NaOH) com massa molar variando de 3:1 a 9:1. Isso depende principalmente da composição do óleo vegetal. O tempo ótimo de reação é de cerca de 60 minutos, sendo que normalmente a reação dura entre 60 e 120 minutos. A seleção do álcool também afeta os parâmetros de produtividade. VERMA et al. (2015) citam em seu estudo que nas reações homogêneas, sabão e água residual são formados, reduzindo a produtividade e viabilidade econômica. Os catalisadores homogêneos como KOH e NaOH absorvem umidade do ar, o que não acontece com catalisadores heterogêneos. Embora os catalisadores heterogêneos acelerem menos a reação e o tempo gasto para a produção do biodiesel seja maior, o custo de produção pode ser menor, uma vez que o excesso de catalisador é recuperado e pode ser utilizado novamente, caso seu preço seja razoável. No caso dos catalisadores homogêneos, óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de bário (BaO), entre outros, são os mais utilizados.

No caso de catalisadores heterogêneos, a temperatura de reação é normalmente maior que a temperatura da reação homogênea. O processo de transesterificação catalítica heterogênea pode suportar condições extremas. A temperatura pode variar de 60 a 200° C para obtenção de cerca de 90% de conversão, enquanto numa reação homogênea, a reação pode ocorrer até mesmo em torno de 30° C.

Os processos catalíticos de transesterificação para produção de biodiesel consistem principalmente em reações de alcoólise, recuperação de glicerol e catalisadores, e em seguida a purificação do biodiesel e separação dos subprodutos. O processo como um todo requer grande energia. Devido à menor miscibilidade de óleos e álcoois, agitação excessiva torna-se

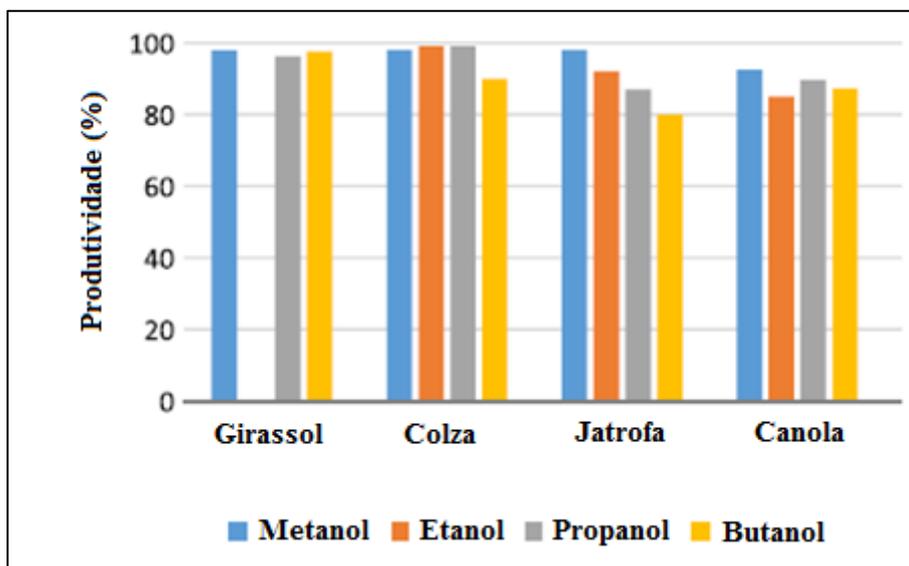
necessária. A aplicação de catalisadores ácidos ou alcalinos leva a processos complexos, por isso o processo supercrítico representa um novo patamar em relação às reações convencionais por não utilizar catalisadores.

VERMA et al. (2015) mencionam os métodos básicos utilizados para agitação dos componentes durante a reação de transesterificação: a agitação mecânica convencional (MS), a irradiação ultrassônica de placa plana (FPUI), a associação desses dois métodos, chamada de irradiação ultrassônica de placa plana com agitação mecânica (UIMS) e a sonda de irradiação ultrassônica (PUI). De acordo com a pesquisa realizada pelos autores, sob as mesmas condições, UIMS e PUI utilizaram menos catalisador, menos metanol, tiveram menores tempos de reação e menor consumo de energia. Observou-se um decréscimo na conversão de biodiesel, usando as mesmas quantidades de catalisador, na seguinte ordem: PUI, UIMS, FPUI e MS. Agitações mais efetivas são aquelas em torno de 100 rpm.

Os tipos de álcoois utilizados nas reações também foram estudados por VERMA et al. (2015), e segundo eles, ainda o seu efeito sobre a qualidade do biodiesel precisa ser ainda profundamente estudado. O uso de butanol biológico melhora as propriedades de fluxo a frio em termos de cloud point (CP), pour point (PP) e ponto de entupimento do filtro a frio (CFPP), sem maiores impactos sobre qualquer outra propriedade do combustível. A estabilidade à oxidação obtida também teve bons resultados.

Após 100 minutos de reação, a produtividade da reação se torna praticamente a mesma, independentemente se o álcool utilizado é metanol ou etanol. Isto traz a grande vantagem ao uso do etanol: o fato dele ser obtido a partir de biomassa, o que o torna renovável e biodegradável, uma vez que o metanol é normalmente obtido através de fontes fósseis. Ainda de acordo com o estudo, o metanol trouxe o mais alto rendimento, enquanto 2-propanol, o pior. À medida que as reações ocorrem, t-butanol, iso propanol, metanol, etanol e butanol exibem um decréscimo na conversão de ésteres. O comprimento da cadeia do álcool afeta negativamente a conversão de ésteres em equilíbrio: redução das taxas de conversão com o uso de metanol, etanol e butanol, respectivamente (Gráfico 4).

Metanol é geralmente usado para produção industrial em larga escala devido ao seu baixo custo, mas o uso de etanol é bastante promissor, pois ele é derivado de resíduos da agricultura, por exemplo, biomassa, via técnicas de fermentação. Além do mais, etanol é mais solúvel no óleo em comparação com o metanol e minimiza as limitações de transferência de massa durante a reação de transesterificação (VERMA et al. 2015).

Gráfico 4: Eficiência na reação de transesterificação usando diferentes óleos

Fonte: Adaptado de VERMA et al. (2015)

Os processos industriais utilizados para produção de biodiesel atualmente, que usam a transesterificação alcalina de óleos comestíveis, têm conversão de até 98%, em curto intervalo de tempo, cerca de uma hora. Contudo, eles apresentam algumas desvantagens: dificuldade de separar o catalisador do glicerol, produção residual de água altamente alcalina e a necessidade de matérias primas de alto custo com baixos teores de ácidos graxos livres (acidez menor que 0,5%) e água para evitar a saponificação (esses óleos refinados são relativamente caros e o seu custo corresponde a cerca de 70 a 80% dos custos totais de produção, dificultando a competitividade do biodiesel em relação ao diesel fóssil). Catalisadores ácidos são uma alternativa para o processamento de óleos ácidos, uma vez que não tem os problemas usuais causados pela acidez do óleo, uma vez que o ácido pode simultaneamente catalisar a esterificação e a transesterificação. A transesterificação ácida apresenta seletividade de reação reduzida, alto consumo de energia e os fluidos são difíceis de manusear, causando corrosão nos equipamentos e gerando ácidos residuais, potencialmente nocivos ao meio ambiente (AGUIEIRAS et al. 2014).

Óleos com alta acidez não podem ser usados como matéria prima para biodiesel pela rota alcalina convencional. Nesse caso, a síntese do biodiesel pode ser realizada pelo processo de hidro esterificação, através do qual se podem usar materiais com altos teores de ácidos graxos livres. A hidro esterificação ocorre em duas etapas: primeiramente a hidrólise dos

glicerídeos (mono-, di- e triglicerídeos), produzindo ácidos graxos livres e glicerol e depois a esterificação dos ácidos graxos livres com um álcool de cadeia curta para obter assim biodiesel e água. O uso de lipases como catalisadores em uma ou em ambas as etapas da hidro esterificação traz algumas vantagens, como por exemplo, pureza dos produtos gerados (AGUIEIRAS et al. 2014). Através do estudo realizado por esses autores, produziu-se biodiesel através de hidrólise enzimática seguida da esterificação enzimática do óleo de macaúba com alta acidez. A reação de esterificação foi catalisada pela lipase produzida a partir de fermento sólido. O uso de sólidos fermentados como catalisadores elimina as etapas de custo alto como a extração, purificação e imobilização das lipases. Também utiliza resíduos da produção de óleos vegetais, de baixo custo e abundantes em países como o Brasil.

Durante o experimento realizado pelos autores, foi utilizado óleo de polpa de macaúba com densidade de 929 kg/m^3 e acidez 10,5% em peso. A esterificação foi medida através do consumo do ácido oleico nas reações de esterificação com o etanol (razão molar ácido oleico e etanol igual a 1) com uma dose de enzima de 3% em peso para lipases comerciais e 8,6% em peso para o sólido fermentado a 40° C . Ao final da reação, o produto foi extraído com hexano, filtrado com filtro de papel, secado em sulfato de sódio anidro, concentrado em um evaporador rotativo e aquecido a 110° C para evaporação de quaisquer traços de solvente e água. O produto, com acidez 6,45%, foi usado então em uma segunda reação de esterificação, com o objetivo de converter ácidos graxos livres. Após 24 horas, o produto foi submetido aos mesmos procedimentos anteriores. Em intervalos regulares foram verificados a acidez, teor de água e teor de ésteres. Também foram medidas: a massa específica a 20° C , o ponto de fulgor, a viscosidade cinemática a 40° C , os resíduos de carbono, a glicerina livre, a glicerina total, os mono-glicerídeos, os di-glicerídeos, os triglicerídeos, o conteúdo de etanol ou metanol e a estabilidade à oxidação a 110° C (AGUIEIRAS et al. 2014).

Os ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise do óleo de macaúba com lipase vegetal foram usados em duas reações de esterificação consecutivas com etanol e catalisadas por fermento sólido (AGUIEIRAS et al 2014). Depois da primeira reação de esterificação (48h), o produto mostrou 93,6% de conversão, um teor de ésteres de 89,7% e acidez de 6,45%. Alta acidez pode causar danos nos motores, por isso o produto teve de ser submetido à segunda reação para consumir o restante dos AGL, reduzindo assim a sua acidez. Após 24h de tratamento, a acidez foi reduzida para 1,52%, com um conteúdo de água de 1600 mg/kg. Embora a acidez tenha sido bastante reduzida, ela está ainda fora dos padrões estabelecidos

pela Resolução ANP 45 de 2014. A neutralização química usando carbonato de sódio foi avaliada para redução da acidez do biodiesel, mas não foi eficiente devido à formação de gel.

De acordo com AGUIEIRAS et al. (2014), não existem muitos trabalhos científicos reportando a neutralização química de ácidos do biodiesel devido à dificuldade de separação dos ácidos graxos livres sem a promoção de hidrólise dos ésteres metílicos ou etílicos. Etanol, água e di-glicerídeos se mostraram ligeiramente acima do limite. Porém, o excesso de etanol e água pode ser facilmente removido do biodiesel através de destilação, como realizado em escala industrial. O conteúdo relativamente alto de di-glicerídeos pode ser corrigido através de uma reação de hidrólise mais longa. A baixa estabilidade à oxidação pode ser corrigida através de aditivos. Os autores reforçam que o biodiesel deveria ser purificado ao longo das etapas para atingir alta pureza. O biodiesel produzido através do processo de hidroesterificação enzima/enzima atende às especificações da ANP. Os valores de massa específica e viscosidade cinemática indicam boas propriedades de lubricidade. O ponto de fulgor de 151° C garante segurança no armazenamento e transporte.

CÉSAR et al. (2015) mencionam alguns desafios a serem vencidos para promover a macaúba no Brasil: o desenvolvimento de ações regionais para incentivar a expansão da produção em áreas tradicionais devido a sua incidência, o que resultaria em linhas de crédito específicas para macaúba. O melhoramento genético da cultura visa ao plantio comercial e pesquisas para sistematizar a produção devem ser estimulados. Estímulo a parcerias entre as instituições de pesquisa e empresas para atender a demanda. A acidez do óleo está diretamente ligada à presença de ácidos graxos livres. Maiores concentrações de AGL levam à formação de sabão durante a hidrólise alcalina. A formação de sabão aumenta a emulsificação dos produtos, a solubilidade de ésteres formados no glicerol e impede a sua separação. Consome ainda o catalisador, o que requer reabastecimento, aumentando o custo do processo.

SOUZA et al. (2015) recomendam em seu estudo o uso de catalisadores ácidos homogêneos ou catalisadores enzimáticos heterogêneos para prevenir a saponificação durante as reações de esterificação ou transesterificação, bem como proporcionar o aumento de produtividade na formação de ésteres. Em estudo realizado por SOUZA et al. (2015), o refino químico não é economicamente viável para óleos com alta acidez, devido a perdas mecânicas causadas pelo arraste mecânico do óleo neutro, o que aumenta o custo final do biodiesel. Para CÉSAR et al. (2015), o tratamento prévio do óleo cru deveria ser feito para produzir

biodiesel. Ele consiste na esterificação dos ácidos graxos livres, procedimento que leva à formação de ésteres ou ácidos graxos. Por outro lado, essa reação tem baixa velocidade.

SOUZA et al. (2015) realizaram experimento para obtenção de biodiesel a partir de óleo da polpa da macaúba com alta acidez. Durante um período de 360 dias, e em intervalos de 30 dias, foram realizadas diversas análises para caracterização do óleo *in natura*. Foram controlados o índice de saponificação, viscosidade, densidade, umidade e teor de iodo. As análises foram realizadas entre 20 e 70° C, a cada 10° C. Foram utilizados etanol anidro 99,8% e ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador para a reação de esterificação. Os experimentos foram realizados em um reator com pressão constante de 70 psi e 350 rpm, por um tempo fixo de 180 minutos. A mistura foi levada a um evaporador, conectado a uma bomba de vácuo para recuperação do excesso de álcool. Os ésteres etílicos foram separados da água por decantação. Não houve formação de glicerol após o término da reação. Os autores adicionaram água saturada com carbonato de cálcio (CaCO₃) na fase superior contendo os ésteres etílicos para neutralização do ácido sulfúrico. Para a purificação dos ésteres etílicos, fez-se a lavagem com água destilada a 65° C. Para eliminação da umidade, as amostras foram colocadas em um evaporador rotativo a 75° C.

No experimento realizado por SOUZA et al. (2015), as análises de composição dos ácidos graxos e quantificação dos ésteres foram realizadas por cromatografia, com temperatura da coluna ajustada entre 110 e 160° C, a uma taxa de 8° C/min e até 230° C a uma taxa de 3,5° C/min. A produção dos ésteres de macaúba se fez com três variáveis: concentração de catalisador (C), temperatura (T) e razão molar etanol óleo (RM). As análises físico-químicas garantem a qualidade do biodiesel porque o resultado decide qual técnica será usada na produção e qual tratamento se faz necessário antes da reação. A acidez é um dos mais importantes elementos para a avaliação do estado de conservação do óleo. A aceleração da formação de ácidos graxos livres no óleo pode ser explicada pela decomposição dos triglicerídeos catalisados por enzimas lipolíticas. A reação pode ser acelerada pelo calor ou pela luz. A acidez inicial do óleo armazenado a 25° C foi de 46,1 +/- 1,0 mg KOH/g. Depois de 360 dias de armazenamento, houve um aumento de 34% no índice de acidez. Os autores compararam, ainda, a composição de ácidos graxos insaturados, notando maior presença de ácido oleico, com um valor médio de 52,4%, seguido de ácido linoleico (15,7%) e ácido palmitoleico (4,60%) (Tabela 2).

Tabela 2 - Conteúdo de ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba

Ácido graxo	Composição (% peso/peso)	
	Ácido Graxo	Ester etílico
Palmítico (C16:0)	22,10	21,60
Palmitoleico (C16:1)	4,60	4,54
Esteárico (C18:0)	1,61	1,64
Oleico (C18:1n-9)	52,40	54,70
Linoleico (C18:2n-6)	15,70	16,00
Linoleico (C18:3)	3,39	1,39
Saturados	23,70	23,20
Insaturados	76,20	76,70

Fonte: Adaptado de SOUZA et al. (2015)

A maior composição de ácidos graxos saturados encontrada foi de 22,10% de ácido palmítico e 1,61% de ácido esteárico. O óleo da polpa da macaúba contém alta concentração de ácidos graxos insaturados, devido à presença de ácido oleico e linoleico. No estudo realizado pelos autores, a massa molar (MM) do óleo da polpa da macaúba foi de 824,18 g/mol. O aumento de temperatura acima de 114 +/- 1° C reduziu a formação de ésteres. A análise de dados experimentais demonstrou o aumento na quantidade de álcool usada na reação, minimizando os efeitos negativos causados pelo aumento da temperatura. Em experimento citado por SOUZA et al. (2015), foi estudada a transesterificação de alguns óleos para obtenção de concentrações ótimas de catalisador e etanol que proporcionassem a maior produtividade de biodiesel.. Usando um óleo de baixa acidez, foi possível determinar os passos para obtenção do óleo de macaúba e definir as condições ideais para a produção do biodiesel. Usando concentrações de 4,4% e 5,3% de catalisador, RM Etanol óleo de 13:1 e 9:1, para óleos de amêndoa e polpa, respectivamente, aquecidos a 45° C durante 30 minutos, foi possível obter um teor de 98,7% de ésteres metílicos a partir da amêndoa e 97,5%, a partir do óleo da polpa. As características do biodiesel estão diretamente ligadas às emissões, desempenho, integridade dos motores e transporte, bem como segurança durante o manuseio.

Naquele experimento, a acidez inicialmente encontrada de 55,2 +/- 0,554 mg KOH⁻¹ foi reduzida para 6,58 mg KOH⁻¹, uma redução de 88,07%. Esses testes mostraram que sob pressão, a reação é viável porque não é necessário neutralizar o óleo com alta acidez e assim,

a matéria prima não é perdida. Após a reação, o índice de saponificação aumentou para 4,57% no óleo da polpa da macaúba. Esses parâmetros estão diretamente ligados aos graus de saturação e instauração do óleo. O teor de iodo nos ésteres etílicos aumentou 2,2% após a reação de esterificação sob pressão (SOUZA et al. 2015). A instabilidade à oxidação prejudica o uso do biodiesel devido a presença de ligações duplas nas cadeias de ácidos graxos de alguns compostos. Matérias primas que incluem maiores concentrações de ácidos graxos saturados favorecem a estabilidade à oxidação durante o armazenamento e manuseio, reduzindo a possibilidade de deterioração (SOUZA et al. 2015). Glicerol leva à formação de depósitos no motor quando presentes em altos níveis. A queima do glicerol gera compostos tóxicos como a acroleína, um aldeído cancerígeno que afeta o sistema respiratório e precisa, portanto, ser monitorado.

De acordo com os autores, os ácidos graxos mostram correlação entre a densidade e o grau de instauração. A densidade aumenta à medida que aumenta o número de ligações duplas, ou seja, quanto maior a instauração da fonte de óleo, maior a sua densidade. Os ésteres da polpa da macaúba atendem as especificações da ANP em todas as temperaturas analisadas, em densidades variando de 850 a 900 kg/m³, em temperaturas de 20° C. Ainda de acordo com SOUZA et al. (2015), a presença de impurezas também influencia a densidade do biodiesel, como por exemplo, álcool. A redução na viscosidade à medida que a temperatura aumenta é atribuída ao aumento das distâncias intermoleculares causado pelo aquecimento, o que também reduz as forças de atração entre as moléculas, aumentando a sua fluidez.

GONÇALVES et al. (2013), através de seu experimento, produziram etanol de segunda geração usando como matéria prima a torta da polpa da macaúba, um dos subprodutos da indústria do biodiesel, gerando assim uma alternativa viável para aquilo que seria utilizado para alimentação animal. De acordo com os autores, a tecnologia brasileira para produção do etanol a partir da cana-de-açúcar é um dos mais eficientes e mais bem estabelecidos do mundo. O uso de substratos de baixo custo, como subprodutos celulósicos (resíduos agroindustriais como celulose, hemicelulose e lignina) poderia resultar em um combustível renovável mais competitivo. O Etanol de segunda geração, produzido a partir de biomassa celulósica e hemicelulósica, representa uma atrativa e sustentável fonte de energia que pode contribuir fortemente para a implementação de uma limpa e ambientalmente segura matriz energética.

Ainda de acordo com os autores, um dos desafios para a produção eficiente de etanol a partir de subprodutos lignocelulósicos é o uso de microrganismos capazes de fermentar a pentose em etanol e capaz de crescer e fermentar hidrolisados hemicelulósicos que contêm compostos tóxicos como furfural e hidroximetilfurfural. *Candida boidinii* é uma levedura metilotrófica capaz de se desenvolver em xilose e produzindo xilitol e etanol. Os autores isolaram algumas cepas do fruto da macaúba e avaliaram o seu uso para a produção de etanol em um meio sintético contendo xilose. Uma promissora cepa de *Candida boidinii* foi selecionada e usada para fermentação de hidrolisado hemicelulósico da torta de macaúba, um subproduto da produção de biodiesel. O crescimento das células durante a fermentação revelou que essa levedura foi capaz de crescer e produzir etanol mesmo na presença de compostos inibitórios como furfural, hidroximetilfurfural e ácido acético.

De acordo com OTHMAN et al. (2017), devido à baixa solubilidade de metanol no óleo, a taxa de conversão em éster é muito lenta. Como solução, uma nova tecnologia foi desenvolvida. Esse processo usa um co-solvente, tetra hidro furano (C_4H_8O) para estabilizar o metanol, reação que leva 5 a 10 minutos e requer temperatura de operação de 30° C. Tetra hidro furano é o co-solvente mais amplamente utilizado porque o seu ponto de ebulição é muito próximo do metanol. Num primeiro momento, o processo converte os ácidos graxos livres, teores até 10%, seguidos dos triglicerídeos através da adição do co-solvente em duas etapas, o processo contínuo a pressão atmosférica e temperatura mais baixa durante 90 minutos. O co-solvente é então reciclado e reusado continuamente no processo. Muitos trabalhos de pesquisa têm sido realizados utilizando esse método para a produção de biodiesel, que é competitivo com os métodos tradicionais em termos de custos e processa não apenas matérias primas na forma de grãos vegetais, mas também óleo de cozinha reciclado e gordura animal.

SILVA, L. N. et al. (2016) citam outra opção para a esterificação dos óleos com alto teor de ácidos graxos livres: o pré-tratamento através do processo de esterificação ácida. Os autores mencionam o uso de pressões de 70 psi, para produção de biodiesel a partir de um óleo de macaúba com 55,2 mg KOH/g usando etanol e ácido sulfúrico - H_2SO_4 - por três horas. Nesse procedimento, ocorreram simultaneamente reações de esterificação e transesterificação, com conversões de até 93,9% de ésteres, mas com uma quantidade de ácidos graxos livres remanescentes de 6,6 mg KOH/g. O óleo de macaúba, seja na forma neutra ou na forma ácida, atingiu altos valores de conversão de ésteres. Os óleos com os mais altos teores de acidez foram submetidos a uma etapa de pré-esterificação, possibilitando assim

a transesterificação. Nesse processo, o uso de H_2SO_4 como catalisador foi eficiente para todos os álcoois utilizados. Dentre as diversas rotas estudadas, a etílica foi a mais promissora, confirmando a importância do etanol como a melhor escolha para a produção de biodiesel. Além do mais, o biodiesel etílico apresentou diversas vantagens relacionadas à operação em baixas temperaturas e mostrou ganhos de lubrificidade. As principais características como conteúdo de ésteres, acidez, densidade, viscosidade cinemática, teor de enxofre e estabilidade à oxidação, ficaram em conformidade com os requerimentos internacionais. SILVA, L. N. et al. (2016) citam ainda que a cristalização desse combustível em temperaturas mais baixas foi reduzida a $-13,41^\circ C$, sendo o produto adequado para uso em regiões de clima mais frio.

De acordo com BRÄNNSTRÖM et al. (2018), a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais gera em torno de 10% de glicerol como principal subproduto. Um incremento na produção de biodiesel resultará no excesso de glicerol, que tem baixo valor de mercado. Alguns processos têm sido desenvolvidos para a síntese do metanol a partir do glicerol cru, o que reduz o uso de metanol produzido a partir de fontes não renováveis e poderia reduzir os custos de produção do biodiesel. Recente quebra de paradigma na valorização do glicerol foi o desenvolvimento de grupos geradores a diesel modificados, capazes de operar com glicerina, usados para recarregar os veículos elétricos da Fórmula E. Nas últimas décadas, o número de plantas em escala industrial para a comercialização de óleo vegetal para a produção de biodiesel tem crescido consideravelmente.

Hidro tratamento de óleos vegetais para gerar biocombustíveis tem sido amplamente utilizado em refinarias. As vantagens do diesel renovável sobre o diesel fóssil, como a queima mais limpa e mais eficiente, melhores propriedades de armazenamento e uso em baixas temperaturas e baixo custo de processamento são as principais razões para as grandes companhias mudarem a produção de biodiesel para diesel renovável. A última década tem visto o rápido desenvolvimento em diversas unidades comerciais para produzir diesel renovável pelo hidro processamento de óleos vegetais. Ácidos graxos livres podem também ser desoxigenados na ausência de hidrogênio, o que mais tarde leva à formação de olefinas.

BRÄNNSTRÖM et al. (2018) concluem que o hidro tratamento parece ser mais vantajoso na produção de biodiesel sem subprodutos e pode ser em seguida tratado nas refinarias atuais para atender aos padrões existentes sem a necessidade de novos investimentos. As misturas de diesel renovável comercialmente disponíveis tem similar desempenho que o diesel fóssil num motor diesel, além de significantes reduções nas

emissões de gases como monóxido de carbono, material particulado, hidrocarbonetos não queimados e dióxido de carbono. O custo de produção do diesel renovável depende do custo da matéria prima; mas o preço de venda atualmente é muito similar ao do diesel fóssil. Por outro lado, há um grande número de empresas começando a produzir diesel renovável, e esse número cresce à medida que o mercado desse combustível cresce.

2.3 Testes em motores utilizando o biodiesel de macaúba

BARBOSA et al. (2016) realizaram estudo experimental no Laboratório de Tratores e Motores do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O experimento teve como base o biodiesel de macaúba produzido na própria unidade, em conformidade com a Resolução ANP 07 de 2008. Naquela ocasião, foi utilizado um motor AGCO modelo Sisu Power 420DS, 4 cilindros, turbo alimentado, bomba de injeção rotativa e injeção direta, com deslocamento volumétrico de $4,4 \text{ dm}^3$, potência máxima de 66,2 kW a 2200 rpm e torque máximo 330 Nm a 1400 rpm. As misturas de B20, B50, B80 e B100 foram avaliadas em comparação com o diesel comercial, naquela ocasião B7, considerado como combustível de referência para comparação com as outras misturas. O motor foi acoplado a um dinamômetro, modelo NEB 200 fabricado por AW Dynamometer, acionado através da tomada de força (PTO).

Para a realização dos ensaios do motor, foi usada como referência a norma NBR ISO 1585, aplicada na avaliação de desempenho, observando as curvas de potência e consumo de combustível a plena carga em função da rotação do motor. Ela é aplicada apenas para potência líquida, isto é, potência obtida em uma bancada de ensaio no eixo do motor ou seu equivalente na rotação correspondente do motor, que naquele caso foi a tomada de força. De acordo com os autores, na rotação de 1890 rpm do motor, ocorreu a redução de potência de 28,6% com B100 em comparação com o diesel comercial B7, e utilizando-se B20, o motor apresentou um ganho de potência de 1,6%. Na rotação 1134 rpm no motor, a redução de potência foi de 38,3% ao se utilizar B100. Utilizando-se B20, a potência permaneceu sem variação em relação ao diesel comercial. Na rotação de 1890 rpm no motor, utilizando-se B100, ocorreu uma redução de 17,3% em relação ao diesel comercial. Utilizando-se B20, notou-se um ganho de 1,9% em relação ao diesel comercial de referência. BARBOSA et al. (2016) concluem que a potência do motor com 100% de biodiesel de macaúba foi inferior em

média 18,4%. Nas rotações de 1134 e 1890 rpm a mistura de B20 apresentou respectivamente potência igual e 1,6% superior ao diesel comercial de referência (B7). O torque obtido foi em média 40,5% menor ao utilizar B100. Nas rotações de 1134 e 1890 rpm, B20 apresentou um ganho de torque, respectivamente de 1,3 e 1,9% em relação ao diesel comercial.

Para as medições de opacidade e fumaça, os autores utilizaram opacímetro Discovery OPA 495 Alfatest, em conformidade com a norma NBR 12897. Foram realizados os ensaios de aceleração livre, ou seja, regime no qual o motor é submetido ao débito máximo de combustível. O teste consistiu em medir a opacidade através da aceleração rápida até o final de curso do pedal, até que a rotação máxima se estabilizasse (corte da bomba). O valor máximo da opacidade atingido durante essa sequência de operações foi registrado como a opacidade medida, juntamente com o valor da rotação máxima atingida. BARBOSA et al. (2016) concluem que a opacidade diminui com o aumento do percentual de biodiesel na mistura, chegando-se a uma redução máxima de 30% quando da utilização de biodiesel de 100% de macaúba. Observaram também uma redução significativa de fumaça quando da utilização de misturas intermediárias de biodiesel (B20 e B50) em médias velocidades do motor em comparação ao diesel comercial (Tabela 3). De acordo com os autores, isso se deve à combustão estável e mais completa das misturas de combustíveis. Eles também observaram que com B75 e B100, devido à maior massa específica e viscosidade, resultaram em maior emissão de fumaça que quando comparado ao diesel fóssil e outras misturas de biodiesel. A mais alta viscosidade do biodiesel teria prejudicado a atomização do combustível e conseqüentemente, aumentado a quantidade de fumaça da exaustão, fenômeno resultante do efeito de resfriamento do combustível ou problemas relacionados à mistura ar/combustível.

Tabela 3 – Opacidade obtida com diferentes misturas de biodiesel de macaúba

Combustível	Opacidade [m⁻¹]	Temperatura [° C]	Tempo máximo de aceleração [s]
B7 (Ref.)	0,10	70	4,5
B20	0,08	79	4,5
B50	0,06	81	4,5
B80	0,06	78	4,5
B100	0,07	76	4,5

Fonte: BARBOSA et al. (2016)

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo descrevem-se os principais parâmetros de funcionamento do motor, gases presentes na exaustão, o que é o biodiesel e como é obtido, suas principais características e matérias primas usuais. As principais características da macaúba são elencadas visando à produção de biodiesel.

3.1 O motor Diesel

O motor diesel é um motor de ignição por compressão no qual o combustível e ar são misturados no interior do motor. O ar necessário à combustão é fortemente comprimido dentro da câmara de combustão. Isso gera altas temperaturas que são suficientes para que o combustível diesel entre em combustão espontânea quando injetado no cilindro. O motor diesel usa calor para liberar a energia química contida no combustível para transformá-la em trabalho.

O motor Diesel é o motor de combustão interna que oferece a mais alta eficiência (acima de 50% em casos de grandes motores, operando em baixas rotações). O baixo consumo de combustível associado, suas baixas emissões e características de baixo ruído assistidas, por exemplo, por pré-injeção têm sido combinadas para dar ao motor diesel a sua atual significância.

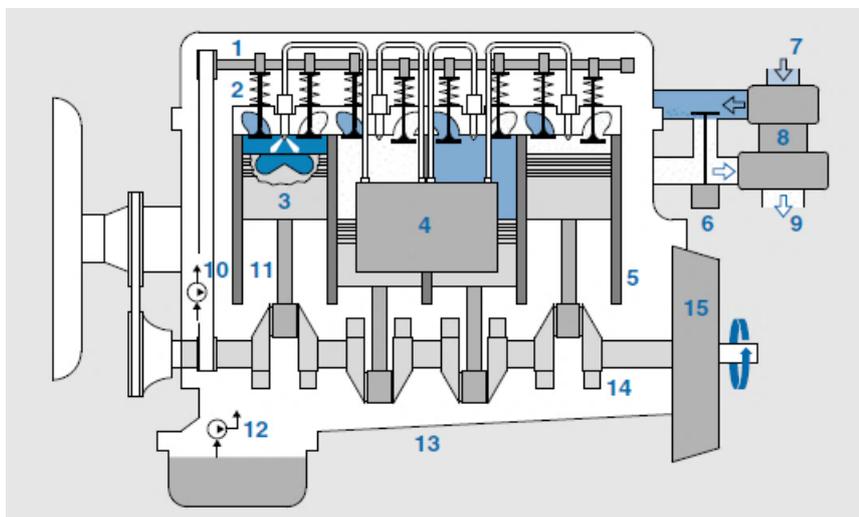
Motores diesel são particularmente adequados a sistemas de aspiração através de turbo compressores ou sobre alimentadores. Isso não somente melhora a potência e eficiência, mas também reduz emissões de poluentes e ruído de combustão.

Para reduzir as emissões de NO_x (óxidos de nitrogênio) por automóveis e veículos comerciais, uma porção de gases de exaustão é retroalimentada ao sistema de admissão do motor (sistema conhecido como EGR, ou recirculação de gases de exaustão). Uma redução ainda maior de NO_x pode ser alcançada através da refrigeração dos gases de exaustão que serão recirculados. Motores diesel podem operar em dois ou quatro tempos, sendo que os tipos usados em aplicações veiculares são em sua grande maioria projetos de quatro cilindros.

3.2 Funcionamento de um motor diesel

Um motor diesel contém um ou mais cilindros. Movido pela combustão da mistura ar/combustível, o pistão em cada cilindro realiza movimentos alternativos para cima e para baixo (Figura 2). Esse método de operação é conhecido como “motor de pistões recíprocos”.

Figura 2: Principais componentes de um motor do ciclo diesel



Fonte: BOSCH Diesel Engine Management, 2014

1. Eixo de comando de válvulas
2. Válvulas
3. Pistão
4. Sistema de injeção de combustível
5. Cilindro
6. Recirculação dos gases de exaustão (EGR)
7. Coletor de admissão
8. Turbo compressor
9. Tubo de exaustão
10. Sistema de arrefecimento
11. Biela
12. Sistema de lubrificação
13. Bloco de cilindros
14. Eixo virabrequim
15. Volante de inércia

A biela converte o movimento linear do pistão em movimento rotacional do eixo virabrequim. Um volante de inércia conectado à extremidade do eixo ajuda a manter a continuidade do movimento de rotação do eixo virabrequim e reduzir eventuais descontinuidades da rotação causadas pela periodicidade natural da queima do combustível em cilindros individuais. A velocidade de rotação do eixo virabrequim é também conhecida como rotação do motor. Em um motor do ciclo diesel de quatro tempos, as válvulas de admissão e exaustão controlam a entrada de ar e exaustão de gases após a combustão. Elas abrem e fecham as portas de entrada e saída do motor. Cada porta pode conter uma ou duas válvulas.

3.2.1 Tempo de admissão

Começando a partir do TDC (Top Dead Center ou Ponto Morto Superior), o pistão (6) se move para baixo aumentando a capacidade volumétrica do cilindro. Ao mesmo tempo em que a válvula de admissão (3) é aberta e ar é inserido no interior do cilindro. Quando o pistão atinge o BDC (Bottom Dead Center, ou Ponto Morto Inferior), a capacidade do cilindro está em seu valor máximo ($V_h + V_c$).

3.2.2 Tempo de compressão

As válvulas de admissão e exaustão estão agora fechadas. O pistão se move para cima e comprime o volume de ar contido dentro do cilindro até o ângulo determinado pela razão de compressão do motor (pode variar de 6:1 em motores de grande porte até 24:1 em motores de automóveis). Nesse processo, o ar se aquece a temperaturas em torno de 900° C. Quando o tempo de compressão está quase completo, o sistema de injeção promove a injeção de combustível à alta pressão (em torno de 2000 bar em motores modernos) no ar comprimido e aquecido. Quando o pistão atinge o TDC, a capacidade volumétrica do cilindro está em seu menor valor (volume da câmara de compressão, V_c).

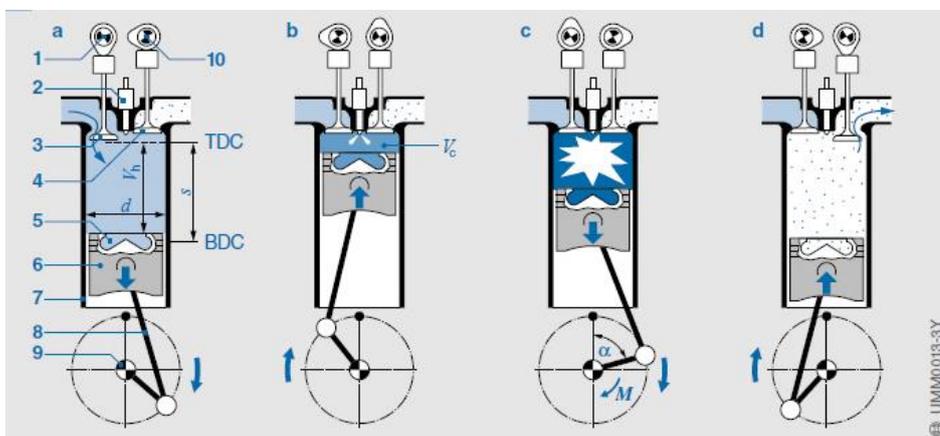
3.2.3 Tempo de ignição ou expansão

Após o atraso de ignição (alguns graus na rotação do eixo virabrequim) o tempo de ignição (ciclo de trabalho) se inicia. O combustível finamente atomizado e facilmente inflamável entra em ignição e se queima espontaneamente devido ao calor do ar comprimido na câmara de combustão (5). Como resultado, a carga do cilindro se aquece ainda mais e a pressão no cilindro também é aumentada. A quantidade de energia liberada pela combustão é essencialmente determinada pela massa de combustível injetada (controle baseado na qualidade). A pressão força o pistão para baixo. A energia química liberada pela combustão é, contudo convertida em energia cinética. O movimento do eixo virabrequim converte a energia cinética do pistão em torque, disponível no próprio eixo virabrequim.

3.2.4 Tempo de exaustão

Após o pistão atingir o BDC, a válvula de exaustão (4) se abre. Os gases pressurizados e em alta temperatura fluem para fora do cilindro. Com o movimento do pistão para cima novamente, ele força os gases remanescentes para fora do motor. Ao terminar o tempo de exaustão, o eixo virabrequim terá completado duas voltas e o ciclo operacional de quatro tempos se inicia novamente com o tempo de admissão (Figura 3).

Figura 3: Os quatro tempos do motor



Fonte: BOSCH Diesel Engine Management (2014)

- a. Tempo de Admissão
- b. Tempo de Compressão
- c. Tempo de Ignição ou Expansão
- d. Tempo de Exaustão

Principais componentes do motor

- 1. Eixo de comando de válvulas de admissão
- 2. Injetor de combustível
- 3. Válvula de admissão
- 4. Válvula de exaustão
- 5. Câmara de combustão
- 6. Pistão
- 7. Parede do cilindro
- 8. Biela
- 9. Eixo de manivelas
- 10. Eixo de comando de válvulas de exaustão

A Ângulo de rotação do eixo de manivelas

d Diâmetro do cilindro

M Momento de torção

S Curso do pistão

V_c Volume de compressão

V_h Volume admitido

TDC Ponto morto superior (top dead center)

BDC Ponto morto inferior (bottom dead center)

3.3 Principais parâmetros de funcionamento de um motor diesel

Para garantia do correto funcionamento, com desempenho, consumo e durabilidade compatíveis com o projeto, diversos parâmetros devem ser monitorados, como temperaturas de trabalho, pressões, densidades e vazões mássicas de combustível e ar, razão ar

combustível, entre outros. A seguir são listados os principais parâmetros controlados em um motor.

3.3.1 Potência

Define-se como a taxa através da qual o trabalho é realizado e é definida pela Equação 1 (HEYWOOD, 1988, pág. 56):

$$P = \frac{n_f * m_a * N * Q_{HV} * \left(\frac{F}{A}\right)}{n_R} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- P = potência [kW]
- n_f = eficiência do motor [%]
- m_a = massa de ar introduzida no cilindro por ciclo [kg]
- N = rotação do motor [rpm]
- Q_{HV} = poder calorífico superior do combustível [MJ/kg]
- $F/A = m_f / m_a$ = razão combustível/ar. Para motores de ignição por compressão, $0,014 \leq m_f / m_a \leq 0,056$
- n_R = número de voltas do eixo de manivelas para cada ciclo completo do pistão. Para motores de quatro tempos, $n_R = 2$

Através da Equação 1, percebe-se que a potência do motor (P) é diretamente proporcional ao poder calorífico superior do combustível (Q_{HV}). Portanto, para as misturas de biodiesel, é esperada uma redução de potência em comparação com o diesel fóssil.

3.3.2 Torque

É definido como a medida da capacidade de um motor realizar trabalho. O torque é definido pela Equação 2 (HEYWOOD, 1988, pág. 57):

$$T = \frac{n_f * n_v * V_d * Q_{HV} * \rho_{a,i} * \left(\frac{F}{A}\right)}{4\pi} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

- T = torque do motor [Nm]
- n_v = eficiência volumétrica [%]
- V_d = volume deslocado [dm^3]
- Q_{HV} = poder calorífico superior do combustível [MJ/kg]
- $\rho_{a,i}$ = densidade do ar admitido [kg/m^3]

O torque do motor (conforme Equação 2) está diretamente ligado ao poder calorífico superior do combustível (Q_{HV}).

3.3.3 Consumo específico de combustível

Nos testes de motores, o consumo é medido pela taxa de fluxo de combustível por unidade de potência, descrita pela Equação 03 (HEYWOOD 1988, pág. 51). Ela mede a eficiência de um motor em função da quantidade de combustível consumido para produzir trabalho. Para motores de ignição por compressão, espera-se o menor valor possível, e em grande parte dos motores pode chegar a 200 g/kWh.

$$sfc = \frac{\dot{m}_f}{P} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

- sfc = consumo específico de combustível do motor [g/kWh]
- \dot{m}_f = vazão mássica de combustível [g/h]
- P = Potência do motor [kW]

3.3.4 Razão ar combustível

É definida como a relação entre a quantidade de ar admitida pelo motor e aquela necessária para tornar todo o combustível oxidado, o que é chamado de relação Ar/Combustível estequiométrica. Depende diretamente da composição de cada combustível, conforme Equação 4:

$$\text{Razão ar combustível} = \frac{\frac{\text{Ar}}{\text{Combustível}}_{\text{real}}}{\frac{\text{Ar}}{\text{Combustível}}_{\text{estequiométrica}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

3.3.5 Temperatura do ar no coletor de admissão

A concentração de oxigênio depende da densidade do ar admitido pelo motor, ou seja, em temperaturas mais baixas, o ar é mais denso e contém mais oxigênio, o que favorece a combustão. O resfriador ar/ar de admissão, conhecido como *intercooler* tem como função reduzir a temperatura do ar após o turbo compressor para aumentar sua densidade e conseqüentemente, a concentração de oxigênio no interior da câmara de combustão, para aumento da potência do motor.

3.3.6 Contra pressão na linha de exaustão

Representa o esforço dos gases de exaustão para deixar o motor, sendo impactada pela geometria dos tubos - como diâmetro, comprimento e presença de curvas, entre outros - e também pela presença de dispositivos como catalisadores ou silenciadores. É medida de maneira relativa através de tomadas de pressão instaladas no início da linha de exaustão, normalmente na saída do turbo compressor, e pressão atmosférica local. Os projetos de motores modernos visam aos menores valores possíveis de contra pressão, pois eles tendem a apresentar menor consumo de combustível. A contra pressão é medida na rotação de potência máxima.

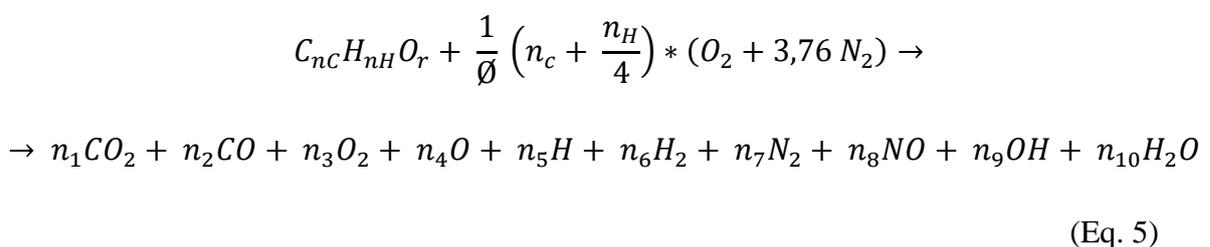
3.3.7 Blow-by

HEYWOOD (1988) define *blow-by* como o fluxo de parte dos gases gerados na câmara de combustão através das folgas de anéis de pistão e suas respectivas canaletas rumo ao cárter. Os gases de *blow-by* contêm hidrocarbonetos não queimados, resultantes de combustão completa ou incompleta, vapor de água, fuligem e resíduo de carbono. De acordo com a Resolução CONAMA 16 de 1995, Art. 5º, motores turbo alimentados destinados a veículos pesados são dispensados do controle de gases do cárter desde que a emissão seja no máximo 1,3% da vazão do ar admitido pelo motor.

3.4 Emissões

Os gases produzidos durante o processo de combustão podem ser divididos em compostos gasosos inofensivos, que são inevitáveis produtos da combustão, e compostos gasosos nocivos, que são controlados por limites legais. VALENTE (2007) menciona que o conteúdo das emissões de um motor de combustão interna está ligado à quantidade de ar e combustível que fizeram parte da combustão, e se essa foi completa ou incompleta. Os motores diesel operam com uma razão combustível/ar muito pobre, acarretando uma combustão de alta eficiência, na grande maioria dos casos, queimando até 98% do combustível.

$C_nH_mO_r$ é a fórmula química que representa os combustíveis, e no caso dos minerais, não existe oxigênio. O oxigênio representa cerca de 21% do ar atmosférico, enquanto o nitrogênio representa 78% e 0,934% correspondem a argônio e vapor d'água. A combustão nos motores diesel ocorre no momento em que o combustível é injetado na câmara de combustão com o ar atmosférico comprimido a alta pressão. A equação da combustão, para os dez elementos mais significativos em concentração, é representada pela Equação 5.



Onde:

n_c	número de átomos de carbono por mol de combustível
n_H	número de átomos de hidrogênio por mol de combustível
$n_1... n_{10}$	número de moles da espécie do produto correspondente

Outros gases aparecem ainda em menor concentração, como dióxido de nitrogênio (NO_2) e óxido nítrico, que formam os chamados NO_x , que não estão entre os dez produtos mais significativos. Existem ainda os hidrocarbonetos não queimados e aldeídos. A combustão nos motores diesel produz também partículas com diâmetro da ordem de 10 a 80 nm, sendo que a maior parte se concentra na faixa de 15 a 30 nm (HEYWOOD, 1988).

3.4.1 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de Nitrogênio, conhecidos como NO_x , são formados no interior da câmara de combustão em virtude de maior avanço de injeção, maior temperatura de chama, maior densidade, menor volatilidade e combustão mais rápida devida à presença de oxigênio (TAMISELVAN et al. 2017). Eles provocam irritações em mucosas, asma, bronquites e enfisemas, além de sérios problemas ao meio ambiente devido à sua associação com outros poluentes, como por exemplo, chuva ácida e *smog* fotoquímico (fumaça branca em dias frios, causada pela combinação de poluentes atmosféricos, principalmente óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados). As emissões de óxidos de nitrogênio, por terem efeitos semelhantes, são somadas às emissões de hidrocarbonetos não queimados.

3.4.2 Hidrocarbonetos não queimados (HC)

Designação genérica para o grupo de compostos químicos que unem hidrogênio e carbono. Emissões de HC são resultado de oxigênio insuficiente para proporcionar a

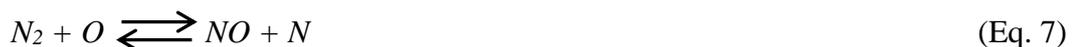
combustão completa da mistura ar/combustível. O processo de combustão também produz novos compostos de hidrocarbonetos inicialmente não presentes no combustível original.

Hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos, alcinos e seus derivados críticos) são inodoros. Hidrocarbonetos cíclicos aromáticos, como por exemplo, benzol, toluol e hidrocarbonetos policíclicos têm um odor perceptível. Alguns hidrocarbonetos são considerados cancerígenos em casos de exposição por longos períodos. hidrocarbonetos parcialmente oxidados, por exemplo, aldeídos, emitem um odor desagradável. Os produtos químicos resultantes da exposição das substâncias à luz solar também são considerados cancerígenos, em casos de longas exposições em concentrações especificadas.

De acordo com VALENTE (2007), aberturas e reentrâncias no interior da câmara de combustão, como por exemplo, folgas entre pontas dos anéis de segmento ocasionam a queima incompleta de combustível, assim como a fina película de óleo lubrificante que protege a parede do cilindro durante o deslocamento do pistão. A baixa temperatura nas paredes do cilindro, em comparação com o núcleo da combustão, também contribui para que a combustão seja incompleta. No interior do cilindro, mistura muito rica ou muito pobre, bem como turbulência insuficiente ou excessiva, extinguem a chama pela oxigenação insuficiente do combustível.

De acordo com HEYWOOD (1988), o combustível não queimado no motor diesel ocorre, basicamente, devido à mistura ser mais pobre que o limite adequado para o motor, e à mistura insuficiente do combustível com o ar em função da baixa velocidade do combustível ao sair dos furos do bico injetor.

As equações 6 a 10 descrevem os principais mecanismos relacionados à formação de óxidos de nitrogênio.

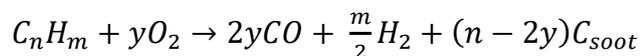


3.4.3 Monóxido de carbono (CO)

As emissões de monóxido de carbono em motores diesel são normalmente muito baixas e somente aumentam durante o processo de combustão à medida que se tenta eliminar a fuligem, em altas temperaturas no interior da câmara. Os motores modernos possuem fluxos orientados por *swirl*, definido por HEYWOOD (1988) como a rotação do ar de forma organizada em torno do eixo do cilindro, ou *squish*, movimento radial ou transversal ao final da compressão quando a face do pistão e cabeçote se aproximam ao máximo, que contribuem para a formação da mistura. O ajuste do fluxo de ar na câmara de combustão, da geometria da câmara e da injeção de combustível minimiza as emissões de CO, o débito de combustível e massa de ar do motor devem ser cuidadosamente calibrados em todos os pontos de funcionamento, prestando particular atenção para a região de baixas cargas, uma vez que as temperaturas mais baixas causam a oxidação de CO. Monóxido de carbono, que é incolor e inodoro, pode causar a morte por asfixia. A Resolução CONAMA 433 de 2011 estabelece limites para essa emissão gasosa em função de diferentes faixas de potências. Para um motor com potência entre 130 e 560 kW, o limite é de 3,5 g/kWh.

3.4.4 Material particulado (MP)

É o termo que descreve a massa total de sólidos e constituintes voláteis ou solúveis presentes nos gases de exaustão de um motor (Equação 11). É composto por carbono e outros materiais orgânicos, resultantes da combustão incompleta, com cadeia linear ou ramificada (Gráfico 5). Quanto menores as partículas, mais agridem o sistema respiratório e cardiovascular. Uma vez inaladas, elas podem afetar o coração e os pulmões e causar sérios problemas de saúde. Classes de partículas PM 10 e PM 2.5 (ou seja, partículas com diâmetro menor que 10 μm e 2,5 μm respectivamente) são monitoradas cuidadosamente, tanto nas fontes de emissão quanto no ar em geral, devido aos potenciais riscos à saúde.

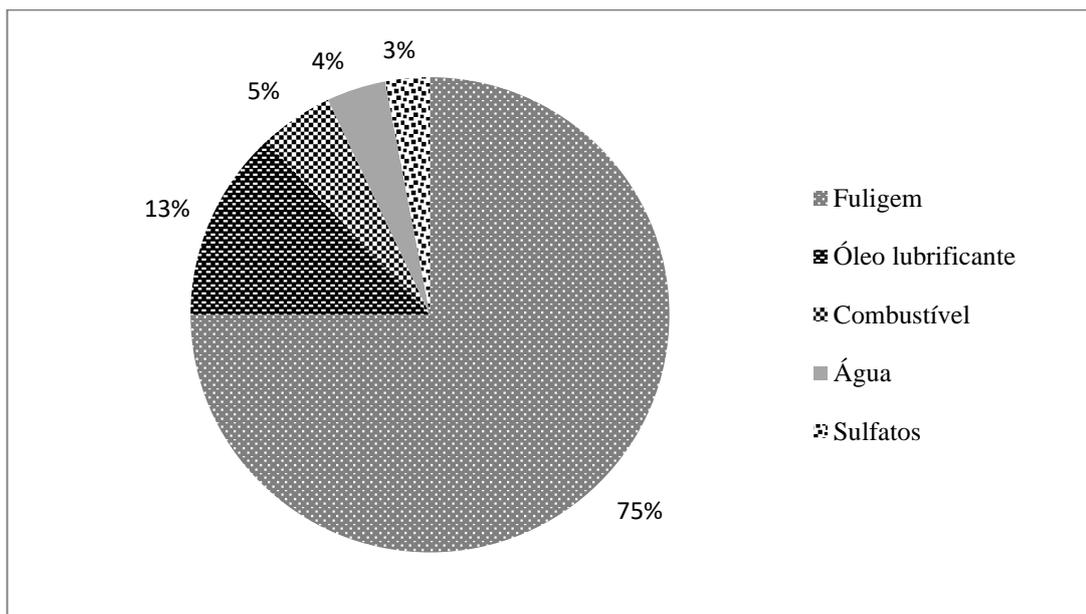


(Eq. 11)

A Resolução CONAMA 433 de 2011 estabelece o limite de 0,200 g/kWh para motores entre 130 e 560 kW. As condições de teste são definidas precisamente: o gás de exaustão é diluído em ar ambiente filtrado e resfriado a no máximo 52° C. O MP é separado em uma base de teste definida e condicionada, e a massa total é determinada em condições específicas. As partículas são constituídas principalmente por fuligem, na forma, por exemplo, de carbono elementar, geralmente produzido em zonas com deficiências de ar.

Em motores mais antigos, essas zonas incluíam filmes de parede nos quais os depósitos de carbonização parcialmente produzem grandes partículas, que se tornam visíveis nos gases de exaustão. As partículas em modernos motores diesel de injeção direta são significativamente menores e conseqüentemente não mais visíveis nos gases de exaustão.

Gráfico 5: Composição típica do material particulado



Fonte: MOLLENHAUER et al. (2010)

Essa equação ocorre apenas quando o fator $(n-2y) > 0$, ou seja, quando a razão entre os átomos de carbono e de oxigênio é maior que a unidade. Ou seja, a oxigenação do combustível é fundamental para a redução da formação de fuligem. A formação da fuligem é influenciada pela chama, pelo fluxo de combustível e, principalmente, pelo tipo de hidrocarboneto, pela pressão e pela temperatura (VALENTE 2007).

Dióxido de carbono (CO₂)

É consequência da substituição do hidrogênio por oxigênio no processo de combustão, com geração de calor. É um gás inerte, muito prejudicial ao meio ambiente, pois é um dos responsáveis pelo efeito estufa e aquecimento global. Esse poluente não pode ser tratado por catalisadores automotivos e por isso, sua emissão é reduzida à medida que o fabricante se esforça para melhorar a eficiência energética do veículo, seja através de motores mais eficientes que utilizam turbo compressores, resfriadores, calibrações otimizadas, transmissões com relações adequadas à operação, pneus de menor atrito e melhorias aerodinâmicas, entre outras ações. O combustível contribui fortemente para menores emissões de CO₂, pois quanto maior a relação entre os átomos de hidrogênio e os de carbono num combustível, menores as emissões de CO₂. Na composição média do biodiesel de Soja + Sebo, a razão é de 1,86:1, enquanto na macaúba, a razão é de 1,89:1, valor 1,35% maior, contribuindo para menor emissão de CO₂.

3.5 O biodiesel

Biodiesel é definido por KNOTHE (2010) como ésteres metílicos ou etílicos originados a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. É produzido a partir da transesterificação do óleo ou gordura com um álcool, por exemplo, metanol, sob condições controladas, na presença de um catalisador. É usado em motores a combustão interna com ignição por compressão. É produzido a partir de diversas fontes, como plantas oleaginosas, óleo de cozinha reciclado ou gordura animal. Devido ao fato das plantas produzirem óleos a partir da luz do sol e ar, esses óleos são renováveis. Gorduras animais são produzidas quando o animal consome plantas ou animais, e esses são também renováveis. Óleos de frituras reciclados são, em sua maioria, obtidos a partir de plantas, mas podem também conter gordura animal. Esses óleos são reciclados e renováveis. O processo de produção do biodiesel converte óleos e gorduras em ésteres de cadeias longas, conhecidos como FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*). Esse processo é conhecido como transesterificação, e é descrito no item 5.1.

3.5.1 Principais matérias primas

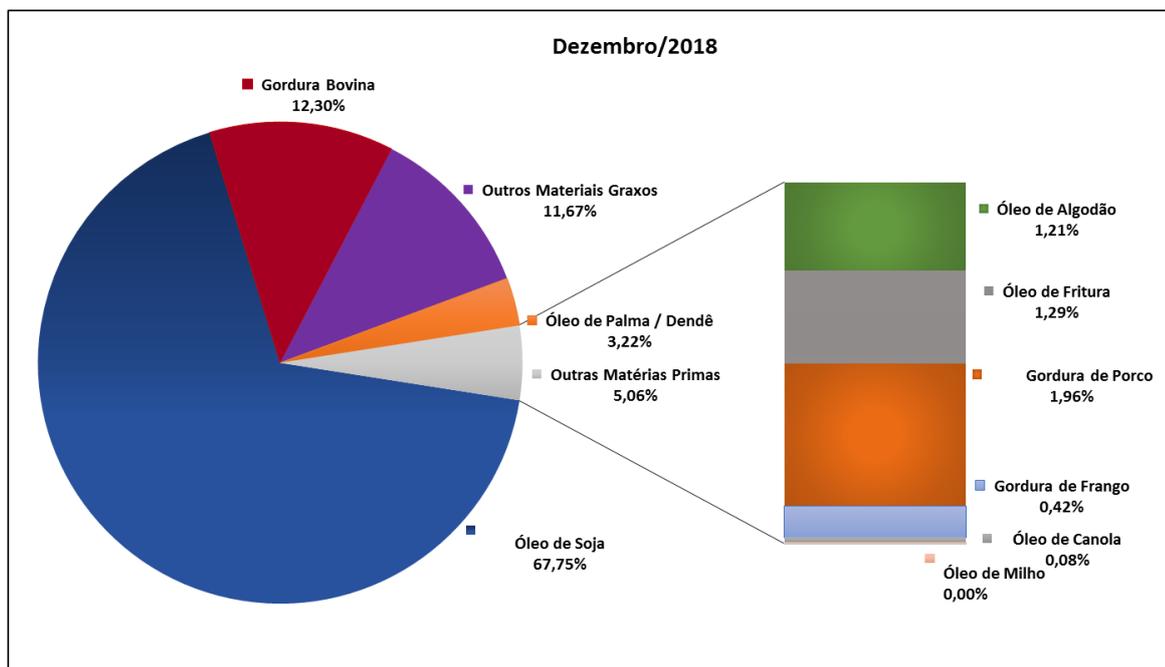
Assim como os combustíveis obtidos a partir do petróleo, as especificações para o biodiesel permitem uma grande variedade de matérias primas e processos a serem usados em sua produção. As especificações prescrevem uma quantidade de parâmetros a serem criteriosamente ajustados para o uso em motores diesel. Biodiesel pode ser produzido comercialmente a partir de uma variedade de óleos e gorduras (Tabela 4).

Tabela 4 – Grupos de matérias primas para produção de biodiesel

Grupos	Matérias primas
Gorduras animais	Comestíveis, não comestíveis, sebo, banha branca ou amarela, óleos de peixes, entre outras.
Vegetais	Soja, milho, cana-de-açúcar, canola, girassol, mamona, nabo forrageiro, algodão, babaçu, macaúba, palma, entre outras.
Óleos recicláveis	Óleos de frituras usados em residências ou restaurantes, resíduos de caixas de gorduras domésticas ou de instalações comerciais, entre outras.

No Brasil, as matérias primas mais empregadas são a soja e a gordura bovina, seguidas por outros materiais graxos - mistura de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel – (Gráfico 6 - ANP, 2018). Os percentuais de participação de cada matéria prima podem variar em função da região e época do ano.

Gráfico 6 – Perfil de matérias-primas para biodiesel no Brasil



Fonte: ANP (2018)

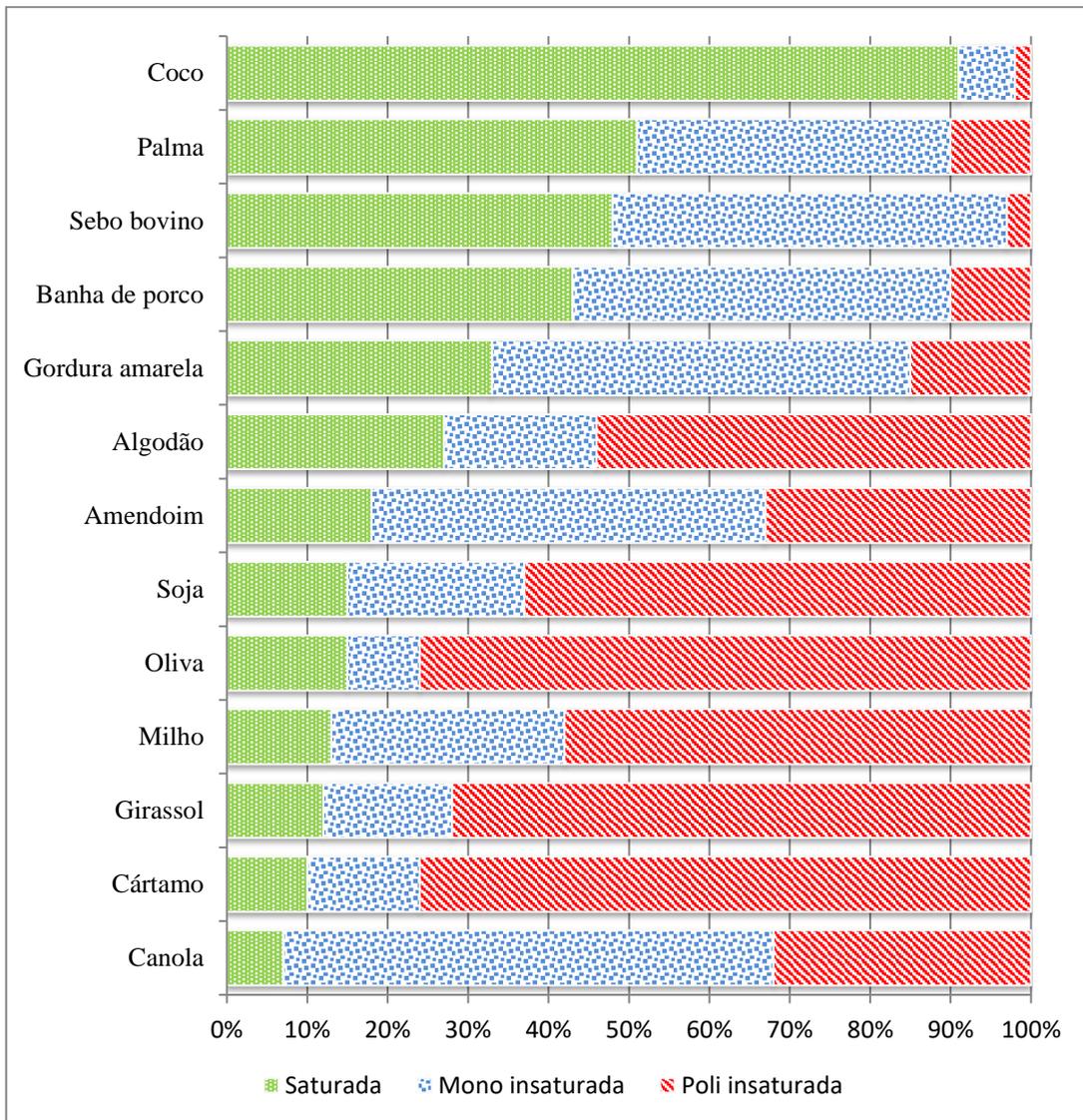
3.5.2 Variação das propriedades para cada tipo de matéria prima

Assim como os combustíveis fósseis, as especificações internacionais do biodiesel possibilitam uma variedade de matérias primas e processos a serem usados em sua produção. As especificações prescrevem uma ampla quantidade de matérias primas neutras e um conjunto de requerimentos baseados em desempenho que garantem que o biodiesel seja adequado ao uso em motores diesel. Algumas propriedades do produto final, como por exemplo, número de cetano, ponto de névoa e estabilidade à oxidação dependem fortemente da fonte. Comparada à química do diesel fóssil, que contém centenas de compostos, a química de diferentes gorduras e óleos tipicamente usados para produção de biodiesel são bastante similares.

Cada molécula de óleo ou gordura é formada por uma espinha dorsal de glicerina de três átomos de carbono, e a cada átomo de carbono é ligado um ácido graxo de cadeia longa que reage com o metanol para gerar o éster metílico, ou biodiesel. A espinha dorsal de glicerol é transformada em glicerina e vendida como um subproduto da indústria de biodiesel.

As gorduras e óleos contêm dez tipos comuns de ácidos graxos que têm entre 12 e 22 átomos de carbono, e mais de 90% deles contêm 16 a 18 átomos de carbono. Algumas dessas cadeias são saturadas, algumas são monoinsaturadas, e outras são poli insaturadas. Dentro dos limites das especificações, os diferentes níveis de saturação podem afetar algumas das propriedades do combustível. Cada matéria prima se difere da outra porque é formada de diferentes porções de gorduras saturadas, monoinsaturadas e poli insaturadas (Gráfico 7).

Gráfico 7 – Cadeias de carbono nas diferentes matérias primas



Fonte: Adaptado de NREL - Biodiesel Handling and Use Guide (2009)

Dentro de cada categoria de ácidos graxos mostrados na Tabela 5 é apresentado o seu impacto sobre as propriedades do combustível e emissões. Essas são tendências apenas, outros fatores como aditivos podem modificar esses comportamentos.

Tabela 5 – Propriedades do combustível em função da composição

	Saturada	Monoinsaturada	Poli insaturada
Número de Cetano	Alto	Médio	Baixo
Ponto de névoa	Alto	Médio	Baixo
Estabilidade	Alto	Médio	Baixo

Fonte: Adaptado de NREL - Biodiesel Handling and Use Guide (2009)

Como ocorre com o diesel fóssil, o melhor tipo de biodiesel para cada aplicação será baseado em diversos fatores. Diesel fóssil com número de cetano 50 e ponto de névoa de 4° C pode ser adequado para inverno em alguns lugares, enquanto outro com número de cetano 42 e ponto de névoa de -29° C pode ser o melhor para inverno em outra região, distantes geograficamente uma da outra. As considerações e avaliações são como aquelas feitas para o diesel fóssil. A Tabela 06 fornece mais detalhes e considerações a respeito do B100, enquanto a Tabela 6 resume as especificações do biodiesel conforme ANP.

Tabela 6 – Especificações do biodiesel B100, conforme Resolução ANP 45 de 2014

Parâmetro	Limite	Norma de teste
Conteúdo de Ésteres (% m/m)	> 96,5	EN 14103
Densidade @ 20°C (kg/m ³)	850 – 900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185 / ASTM D-1298
Água (mg/kg)	< 500	EN ISO 12937 / ASTM D-6304
Ponto de fulgor (°C)	> 100	ISO 3679 / ASTM D-93
Viscosidade (mm ² /s)	3,0 – 6,0	EN ISO 3104 / ASTM D-445
Número de Cetano	Anotar	EN ISO 5165 / ASTM D-613
Enxofre (mg/kg)	< 10	EN ISO 20846 / EN ISO 20844 / ASTM D-5453
Estabilidade à oxidação	> 6 h a 110 °C	EN 14112
Acidez (mgKOH/g)	< 0,50	EN 14104 / ASTM D-664
Resíduo de Carbono (% m/m)	< 0,050	ASTM D-4530
Cinzas sulfatadas (% m/m)	< 0,020	EN ISO 3987 / ASTM D-874
Corrosão da lâmina de Cobre	Classe 1 – 3h a 50 °C	EN ISO 2160 / ASTM D-130
Contaminação total (mg/kg)	< 24	EN 12662
Iodo	Anotar	EN 14111
Ácido Linolênico Metil Éster	-	-
Poli insaturado Metil Ester	-	-
Conteúdo de Metanol % (m/m)	< 0,20	EN 14110
Teor de Mono glicerídeos	Anotar	EN 14105
Teor de Di glicerídeos	Anotar	EN 14105
Teor de tri glicerídeos	Anotar	EN 14105
Glicerina livre (m/m)	< 0,02 %	EN 14105 / EN 14106
Glicerina Total (m/m)	< 0,25 %	EN 14105
Alcalinos (Na+K) (mg/kg)	< 5	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
Fósforo (mg/kg)	< 10	EN 14107
Alcalinos Terrosos (Ca+Mg) (mg/kg)	< 5	EN 14538
CFPP (°C)	< 19	EN 116 / ASTM D-6371

Fonte: ANP (2019)

3.5.3 Benefícios do uso do biodiesel

De acordo com National Renewable Energy Laboratory, NREL (2009), o biodiesel contém 2,5 a 3,5 unidades de energia para cada unidade de energia fóssil utilizada em sua produção, e devido ao baixo conteúdo de petróleo usado, seu uso substitui o combustível fóssil próximo à razão 1:1 em seu ciclo de vida. Esse valor inclui a energia fóssil usada nos equipamentos das fazendas, bem como os meios de transporte (caminhões ou locomotivas), combustíveis fósseis usados para produção de fertilizantes, pesticidas, vapor e eletricidade, bem como o metanol usado no processo de manufatura. Devido ao fato do biodiesel ser um combustível com alta eficiência, ele pode substituir o uso de diesel fóssil.

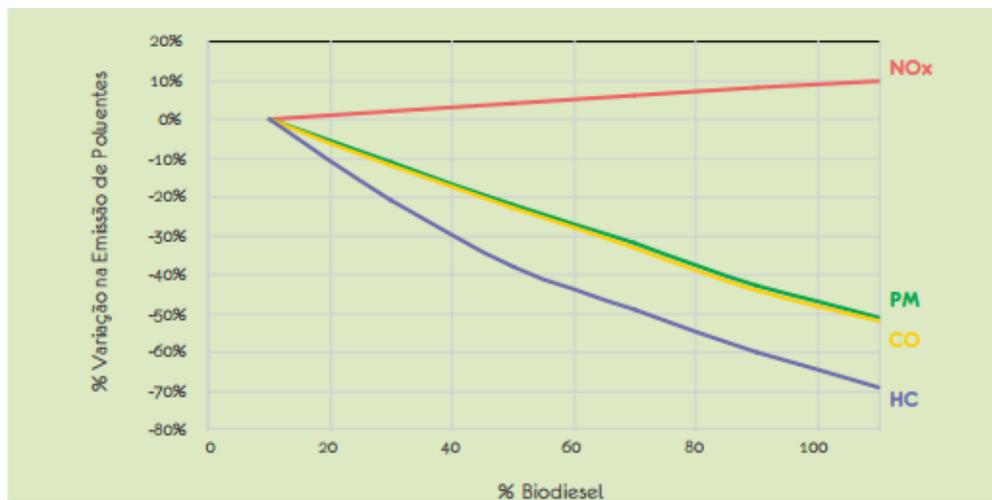
Quando o biodiesel substitui parte do diesel fóssil, ele reduz significativamente os gases do efeito estufa (do Inglês, GHG gases). Os gases do efeito estufa (incluindo dióxido de carbono, metano e óxidos de nitrogênio) são reduzidos em até 41%, se o biodiesel é produzido a partir de colheitas de campos já em produção. Quando vegetais como soja crescem, eles absorvem CO₂ do ar para produzir seus troncos, raízes, folhas e sementes (grãos de soja). Depois que o óleo é extraído da soja, ele é convertido em biodiesel. Quando o biodiesel é queimado, CO₂ e outros gases são emitidos e retornam para a atmosfera. Esse ciclo não adiciona CO₂ à concentração líquida no ar porque a próxima safra de soja reutilizará CO₂ à medida que os vegetais crescerem. Quando combustíveis fósseis como carvão mineral ou diesel são queimados, contudo, 100% do CO₂ é emitido para a atmosfera e aumenta a concentração no ar.

O biodiesel reduz nos escapamentos dos veículos as emissões de material particulado (MP), hidrocarbonetos não queimados (HC) e Monóxido de Carbono (CO) a partir dos mais modernos motores a ignição por compressão de quatro tempos ou motores Diesel (Gráfico 8). Esses benefícios ocorrem porque o biodiesel contém 11% de Oxigênio em peso. O Oxigênio presente no combustível permite que o combustível queime mais completamente, e devido a isso, menores emissões relacionadas à queima incompleta ocorrem como resultado. O mesmo fenômeno reduz as emissões tóxicas para o ar, que são associadas às combustões incompletas de HC e MP. Testes mostram que as reduções de MP, HC e CO são independentes da matéria prima do biodiesel. Environmental Protection Agency (EPA) estudou 80 diferentes testes de emissões com biodiesel em motores de ignição por compressão e concluiu que os benefícios são reais e previsíveis a partir de uma vasta relação de misturas. O trabalho do EPA também

indicou que as emissões de NO_x quando utilizando B20 aumentaram em cerca de 2% em relação a utilização de Diesel fóssil. Um estudo mais detalhado dos dados examinados pelo EPA, adicionado aos resultados publicados recentemente confirmam o impacto positivo do uso de B20 sobre as emissões de HC, CO e MP. Contudo, a avaliação dos resultados de NO_x mostram que o efeitos do biodiesel podem variar com o projeto do motor, calibração e ciclo de teste. Até o momento, os dados são insuficientes para os usuários concluírem a respeito dos efeitos usuais de B20 sobre o NO_x .

Diesel para sistemas de aquecimento doméstico e Diesel para aplicações fora-de-estrada (agricultura, geração de energia, aquecimento, construção, reflorestamento e mineração) podem conter até 500 ppm de Enxofre (S500). Misturando-se biodiesel ao Diesel para equipamentos fora-de-estrada pode significativamente reduzir as emissões de SO_2 . Combustível vem passando por uma redução contínua do teor de Enxofre em diversos mercados desde 2010. No Brasil atualmente estão disponíveis Diesel com 10 ou 500 ppm de Enxofre.

Gráfico 8 – Impactos do biodiesel sobre emissões em motores diesel



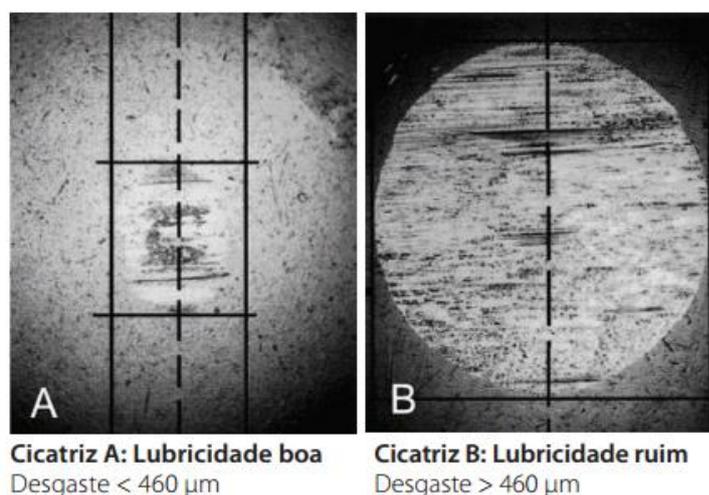
Fonte: EPA, 2002, citado por FETRANSPOR – Programa ambiental - Rio de Janeiro (2009)

Emissões de MP e HC a partir da combustão do Diesel são tóxicas e carcinogênicas. Uso de B100 pode eliminar até 90% dessas emissões tóxicas. B20 reduz entre 20 e 40%. Os efeitos positivos do biodiesel sobre as emissões tóxicas têm sido demonstrados em inúmeros estudos. Recentemente, MSHA (Departamento de Administração de Saúde do Trabalho em Mineração) estabeleceu regras para minas subterrâneas que limitam a exposição dos

trabalhadores aos limites de MP do Diesel. MSHA constatou que mudando do Diesel fóssil para misturas de biodiesel entre B50 e B100 significativamente reduziram as emissões de veículos subterrâneos e substancialmente reduziu a exposição dos trabalhadores. Contudo, mesmo baixas misturas de biodiesel reduzem as emissões de MP e proporcionam significativa saúde e benefícios onde quer que seja que os seres humanos estejam expostos a maiores níveis de emissões de poluentes.

Os motores diesel dependem da lubricidade do combustível para manter partes móveis - especialmente bombas de combustível - protegidas do desgaste prematuro (Figura 4). As legislações ambientais vêm determinando gradualmente limites mais restritos de emissões, demandando menor conteúdo de aromáticos e enxofre, chegando a 10 ppm. Ao remover o enxofre, o processo de hidrogenação também remove os componentes com hétero átomos (por exemplo, compostos de nitrogênio) que auxiliam a lubrificação em um combustível, acarretando problemas de lubricidade e desgaste de componentes do circuito de injeção.

Figura 4 – Ranhuras causadas por fluidos com diferentes lubricidades



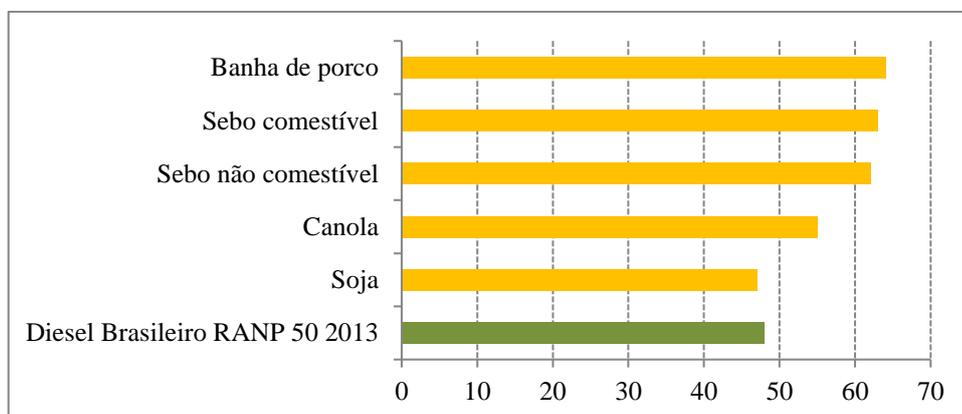
Fonte Manual técnico do diesel S-10, PETROBRAS (2012)

Para contornar esse problema, as especificações do diesel foram modificadas para adicionar a lubricidade requerida (HFRR máximo de 460 μm). O biodiesel se mostra como um melhorador natural de lubricidade da mistura com diesel fóssil, conseguindo adequá-la mesmo em concentrações baixas como 1%.

Número de Cetano é a medida da qualidade da combustão do diesel, através do seu atraso de ignição (tempo entre o início da injeção do combustível no interior da câmara e início da combustão). Como o motor diesel dispensa uma vela de ignição, o combustível deve entrar em ignição espontaneamente (auto-ignição) e com o menor atraso quando injetado no ar quente e comprimido no interior da câmara de combustão. O número de cetano 100 é atribuído ao n-hexadecano (cetano), que entra em ignição facilmente, enquanto ao metil naftaleno, com baixa velocidade de ignição, é atribuído o número 0.

Maiores números de cetano são necessários para um bom desempenho do motor, pois promovem partidas mais rápidas e funcionamento menos ruidoso. Biodiesel produzido em sua maior parte a partir de matérias primas saturadas (como por exemplo, gordura, sebo ou mesmo óleos de frituras) pode ter um número de cetano de 60 ou maior, enquanto aquele produzido a partir de soja, girassol, milho e canola terá números de cetano próximos a 47 (Gráfico 9). A legislação brasileira (Resolução ANP 50 de 2013) determina que o Diesel deve possuir um número de cetano mínimo de 48 (S-10) ou 42 (S-500). De acordo com VAN GERPEN (2006) o número de cetano do biodiesel depende da distribuição de ácidos graxos no óleo ou gordura a partir do qual é produzido. Quanto maior a cadeia de carbono do ácido graxo e mais saturadas as moléculas, maior será o número de cetano. Misturas de B20 ou percentuais menores não requerem incrementos tecnológicos. Nenhum equipamento novo ou modificações são esperados. B20 pode ser armazenado em tanques de diesel e bombeado com os mesmos equipamentos já existentes. B20 requer algumas precauções relacionadas ao manuseio e uso em si, mas a maior parte dos usuários pode esperar uma experiência com B20 livre de problemas.

Gráfico 9 – Número de cetano de diferentes fontes de biodiesel



Fonte: Adaptado de NREL - Biodiesel Handling and Use Guide (2009)

O biodiesel é produzido em todas as regiões do país a partir de matérias-primas nacionais, gerando empregos qualificados, renda e agregação de valor à produção agrícola brasileira. Quanto maior o teor de biodiesel, mais empregos são gerados. MORBI (2017) cita que, para a produção de biodiesel a partir de macaúba, por exemplo, é gerada uma vaga de trabalho para cada 10 hectares e existem ainda as vagas de trabalho indireto.

3.5.4 Desafios do uso do biodiesel

As opiniões a respeito da competição com alimentos são divergentes. De acordo com FOGAÇA (2018), outro fator que tem aumentado a discussão sobre a produção e uso de biocombustíveis é como isso pode afetar a produção e o preço dos alimentos. No caso do biodiesel, a matéria-prima são materiais graxos de origem vegetal e animal, principalmente óleos vegetais, sendo que no Brasil o principal usado é a soja, que também é usada na alimentação. Mas aqui o problema maior não são os alimentos de soja, porque o óleo usado na produção de biocombustíveis é um subproduto da indústria da soja. A questão é que esse óleo também é usado na alimentação no caso de frituras, criando um impasse sobre qual fim é melhor para ele. O calor específico superior expressa a energia contida no combustível e vapor de água contido nos produtos de sua combustão. O diesel fóssil apresenta valores típicos em torno de 42,5 MJ/kg, enquanto combustíveis oxigenados, por exemplo, álcool ou biodiesel, têm poder calorífico menor que os hidrocarbonetos puros. Isso se deve ao fato de que o oxigênio neles presente não contribui para o processo de combustão (Tabela 7). Desempenho comparável àqueles combustíveis livres de oxigênio pode apenas ser obtido com altas taxas de consumo. O biodiesel contém 8% menos energia que o diesel fóssil em volume e 12,5% menos em massa. Isso se deve à maior densidade do biodiesel comparada ao diesel fóssil.

Tabela 7 – Energia do diesel fóssil em comparação com biodiesel

Combustível	MJ/kg
Diesel fóssil	42,9
Biodiesel (B100)	37,5

Fonte: Adaptado de NREL - Biodiesel Handling and Use Guide (2009)

A diferença no conteúdo de energia entre o diesel fóssil e biodiesel pode ser notada com B100. Para B20, as diferenças em potência, torque e economia de combustível estão entre 1 e 2%, dependendo da base do petróleo. A maioria dos usuários reporta pequena diferença de economia entre o B20 e o diesel fóssil. À medida que o teor de biodiesel é reduzido, diferenças em conteúdo de energia se tornam proporcionalmente menos significantes; misturas de B5 ou menos não causam qualquer diferença notável de desempenho em comparação com o diesel fóssil.

A precipitação de cristais de parafina a baixas temperaturas pode variar em função da matéria prima utilizada na produção de biodiesel. Tal fenômeno pode resultar em uma espécie de cera que ocasiona o entupimento do filtro de combustível, e finalmente levando a uma interrupção do fluxo. Nos piores casos, as partículas de parafina podem começar a se formar em torno de 0 °C ou até mesmo em temperaturas maiores. As propriedades de fluxo de um combustível a frio são tratadas como “limite de filtração” (Ponto de Entupimento do Filtro a Frio – em Inglês, Cold Filter Plugging Point (CFPP)). O padrão europeu EN 590 define o CFPP para várias classes, e pode ser definido de acordo com estados, dependendo das condições geográficas e climáticas. Em alguns casos, proprietários adicionavam gasolina aos tanques de seus veículos para melhorar a resposta do diesel a frio, prática que poderia invalidar qualquer pedido de garantia, caso alguma falha ocorresse.

Uma das principais características do biodiesel é a sua estabilidade à oxidação. Ela está ligada à presença de ésteres insaturados, cujas cadeias de ácidos graxos podem se oxidar quando em contato com oxigênio via mecanismo de radicais livres (CHRISTENSEN et al, 2016). A oxidação do biodiesel leva à formação de peróxidos, ácidos, gomas e depósitos. Uma mínima estabilidade à oxidação é desejável para garantir a estabilidade do biodiesel ou suas misturas durante o armazenamento.

Apesar das misturas de biodiesel possuírem estabilidade adequada durante o uso normal, algumas precauções especiais devem ser tomadas se elas precisarem permanecer armazenadas por períodos estendidos. Isso pode ocorrer em equipamentos de remoção de neve ou implementos usados durante safras em fazendas, ou ainda em tanques de combustível de geradores de emergência. Se o combustível permanecer armazenado por mais que alguns meses, um aditivo de estabilidade é recomendado, e a acidez deve ser medida mensalmente.

Finalmente, o biodiesel é geralmente mais susceptível que o diesel fóssil à degradação microbiana, por ser oxigenado, mais polar e mais higroscópico. No caso de vazamento no

meio ambiente, isso se torna um atributo positivo, pois ele se degrada mais rapidamente. Contudo, a contaminação microbiana em tanques de armazenamento de combustível e a presença de glicerídeos podem obstruir equipamentos de bombeamento e filtros de veículos, causando panes nos motores. Isso não ocorre em casos de abastecimento com diesel fóssil, mas experiências de diversos usuários sugerem que isso é um problema muito maior em caso de misturas de biodiesel. A melhor maneira de lidar com esse problema (para Diesel fóssil ou biodiesel) é promover adequada rotina de limpeza e monitoramento do tanque de armazenamento, especialmente minimizando o contato de água com o combustível. Água acumulada no fundo do tanque deve ser drenada e amostras devem ser coletadas e testadas para detectar contaminação microbiana.

Biodiesel pode conter pequenas, mas problemáticas quantidades de água. Embora não seja miscível com água, sendo hidrofóbico, é, como o etanol, higroscópico (absorve água da umidade atmosférica). Uma das razões pelas quais o biodiesel pode absorver a água é a persistência de mono e de glicerídeos que sobraram de uma reação incompleta na sua produção. Estas moléculas podem agir como um emulsificante, permitindo que a água se misture com o biodiesel. Além disso, pode haver água que é residual ao processamento ou resultante de condensação no tanque de armazenamento. A presença de água é um problema porque ela:

- ✓ Reduz o calor de combustão do combustível como um todo. Isto significa mais fumaça, partida mais difícil, menos potência.
- ✓ Provoca corrosão dos componentes vitais do sistema de combustível: bombas de combustível, bombas injetoras, linhas de combustível, etc.
- ✓ Juntamente com micróbios, causam falha no filtro de papel do sistema (por apodrecimento), que por sua vez, resulta na falha prematura da bomba de combustível devido à ingestão de partículas grandes.
- ✓ Congela formando cristais de gelo perto de 0 °C. Estes cristais fornecem locais para nucleação e aceleraram a gelificação do combustível residual.
- ✓ Acelera o crescimento de colônias de micro-organismos, os quais podem entupir um sistema de combustível. Usuários de biodiesel que têm tanques de combustível aquecido, portanto, enfrentam problemas com micróbios o ano inteiro.
- ✓ Promove a hidrólise dos ésteres metílicos, gerando ácidos graxos livres.

Anteriormente, a quantidade de água contaminando o biodiesel era difícil de avaliar por amostragem, uma vez que ocorre a separação da água e do óleo. No entanto, agora é possível medir o teor de água com sensores de água em óleo. A determinação do teor de água em biodiesel é realizada entre outros métodos possíveis principalmente por titulação Karl Fischer segundo a norma EN ISO 12 937. A titulação Karl Fischer é predominantemente o método escolhido quando vestígios de água livre, emulsionada ou dissolvida tem que ser determinados com precisão em um tempo razoável. É baseada na reação estequiométrica de água com iodo e dióxido de enxofre na presença de um álcool de cadeia curta e uma base orgânica (uma amina). Entre os vários métodos para a determinação da água incluem-se: a perda por secagem, a reação com hidreto de cálcio, espectroscopia de infravermelho por Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e de medidas dielétricas. O método por centrifugação é o descrito pela ASTM D 1796, de 1997, e presta-se também para a determinação de sedimentos.

Biocidas são recomendados para diesel fóssil e misturas de biodiesel sempre que crescimento bacteriano for um problema. Se a contaminação biológica ocorre (Figura 5), contaminação por água é uma suspeita e precisa ser controlada, porque os fungos aeróbicos, bactérias e leveduras usualmente crescem na interface com a água. Colônias anaeróbicas, que geralmente reduzem o enxofre, podem surgir em sedimentos ou superfícies de tanques e causar corrosão. Devido ao fato dos biocidas operarem na fase líquida, produtos comumente usados com diesel fóssil operam com o mesmo desempenho quando adicionados ao biodiesel.

Figura 5 – Evidências de bactérias em tanque de combustível



Fonte: Acervo do autor

A contaminação por água também é um potencial problema quando se utiliza determinados produtos químicos catalisadores envolvidos no processo de produção, reduzindo substancialmente a eficiência catalítica de catalisadores básicos (pH elevado) tais como hidróxido de potássio. No entanto, a metodologia de produção supercrítica do metanol, em que o processo de transesterificação de óleo e metanol como matéria-prima é efetuada sob alta temperatura e pressão, demonstrando ser pouco afetada pela presença de contaminação da água durante a fase de produção.

O biodiesel tem ponto de inflamação mais alto que o diesel fóssil (38 °C para o diesel comercial e 100 °C para biodiesel B100), e combustível não queimado pode causar a diluição do óleo lubrificante do motor, uma das maiores preocupações ou mesmo ameaças para os veículos que possuem avançados sistemas de pós-tratamento.

Em motores que operam com diesel fóssil apenas, uma opção é a injeção tardia de combustível durante o tempo de exaustão de gases, de modo que o combustível, vaporizado, permaneça sem ser queimado. Esse combustível viaja através do sistema de pós-tratamento até o filtro DPF (do Inglês Filtro de Partículas Diesel), onde entra em combustão e através da elevação de temperatura a valores em torno de 650 °C, promove a oxidação do Material Particulado ali retido, transformando-o em CO₂ e H₂O.

Parte do combustível não queimado inevitavelmente flui para o cárter devido ao contato com o óleo lubrificante através das paredes das camisas de cilindros. Uma vez que o Diesel fóssil possui um ponto de inflamação relativamente menor que a temperatura média de operação do óleo lubrificante, a maior parte dele será vaporizada através dos gases do cárter, chamados de *Blow by*. Nos casos de utilização do biodiesel, contudo, a mistura adquire maior ponto de inflamação, acumulando-se no cárter. A solução é adiar ainda mais a injeção de combustível no interior da câmara de combustão ou, em alguns casos, injetar o combustível no sistema de pós-tratamento para oxidação do material particulado através de um injetor de combustível adicional, exclusivamente instalado no sistema de exaustão. Existe ainda um modelo de regeneração promovido por eletrodo ou resistência elétrica posicionada no interior do Filtro de Partículas. Esse eletrodo, incandescente, promove a queima do Material Particulado ali retido.

Viscosidade é a medida da resistência ao fluxo de um combustível devido ao seu atrito interno. Perdas por vazamento em bombas de injeção podem resultar de diesel com viscosidade muito baixa, e isso se reverte a perda de desempenho. Viscosidades muito

maiores – por exemplo, do biodiesel – causam um grande pico de pressão de injeção em altas temperaturas em sistemas cuja pressão não é regulada (por exemplo, sistemas com unidades injetoras). Por essa razão, óleo diesel fóssil pode não ser aplicado à sua pressão máxima permitida. Alta viscosidade também muda o perfil do spray devido à formação de gotas maiores.

Ésteres metílicos têm sido utilizados como agentes de limpeza e solventes com baixos VOC (Compostos Orgânicos Voláteis) por várias décadas. Metil Ésteres têm se tornado excelentes agentes de limpeza de peças, e diversas empresas oferecem este tipo de produto como uma alternativa atóxica para substituição de solventes voláteis. Devido ao fato do B100 cumprir com as especificações de Metil Ésteres estabelecidos pelo padrão ASTM D6751, ele dissolverá sedimentos acumulados durante o armazenamento do Diesel e tanques de combustível. Esses sedimentos dissolvidos podem entupir filtros. Se isso acontece, pode causar depósitos e falhas nos injetores. Se o usuário planeja utilizar ou armazenar o B100 pela primeira vez, deve limpar os tanques e quaisquer outras partes no circuito de combustível onde sedimento ou depósitos que podem ter se formado, antes de abastecer os tanques com o referido combustível.

O nível de limpeza depende da quantidade de sedimentos no sistema (se o sistema é livre de sedimentos, nenhum efeito nocivo deveria ocorrer) bem como o teor de biodiesel presente (quanto maior o teor, maior o potencial de limpeza). O efeito de limpeza é muito maior com B100 e misturas com teores de biodiesel maiores que 35%, em comparação com B20 e misturas com menores teores.

Respingos de biodiesel devem ser limpos imediatamente, pois podem danificar alguns tipos de superfícies das carrocerias dos veículos e motores. Biodiesel pode ainda remover decalques de tanques ou veículos nas proximidades de áreas de abastecimento. Todos os materiais que são usados para absorver respingos de biodiesel devem ser considerados combustíveis e devem, portanto, ser armazenados num recipiente seguro.

Um dos maiores desafios do biodiesel é a compatibilidade com os materiais. O combustível rapidamente degrada polímeros como, por exemplo, borracha nitrílica e polipropileno, tipicamente utilizados como vedação. Fluo elastômeros como Viton (produzido pela empresa Du Pont) aparecem como boa alternativa para compatibilidade com biodiesel. O biodiesel tende a corroer metais amarelos como zinco, bronze e latão. Aço inoxidável aparece como uma boa alternativa para substituição desses metais, especialmente no sistema de

injeção e tanque de combustível, como ocorre com os veículos movidos a etanol. Absorve e dissolve água de uma maneira mais intensa que o diesel fóssil, aumentando assim o risco de depósitos e outros tipos de corrosão. Os fabricantes de motores têm trabalhado fortemente em conjunto com seus fornecedores para desenvolver formas de combater esses efeitos. Nesse caso, um filtro com malha filtrante de alta coalescência para separação de água.

Bomba de combustível é outro motivo de preocupação, mesmo com toda a melhoria de lubricidade proporcionada pelo biodiesel e seus benefícios. A situação se torna problemática se o biodiesel envelhece muito. Ele é naturalmente instável e tende a oxidar com o passar do tempo, o que pode resultar na formação de ácidos e gomas – levando ao travamento de peças móveis no interior da bomba. O mesmo problema ocorre no caso de glicerídeos presentes no combustível.

Os fabricantes de veículos, fornecedores de componentes, produtores de biodiesel, redes de revendedores, universidades e laboratórios continuam seu trabalho, em alguns casos trabalhando em parceria, tentando conhecer melhor as limitações e efeitos do biodiesel.

Por exemplo, NREL liderou nos Estados Unidos um estudo colaborativo entre laboratórios, montadoras de veículos e produtores de biodiesel para investigar como impurezas do biodiesel, por exemplo, Na (Sódio) e K (Potássio), podem impactar a durabilidade dos catalisadores e sistemas de pós-tratamento de emissões em geral. NREL também conduziu estudos para entender as implicações relacionadas a estocagem do biodiesel por longos períodos.

A grande maioria dos tanques designados para armazenamento de combustível podem armazenar B100 sem qualquer problema. Os materiais aceitáveis para tanques incluem alumínio, aço, polietileno fluorado, Teflon e a maioria das fibras de vidro. Latão, bronze, cobre, estanho, chumbo e zinco podem acelerar a oxidação do diesel e biodiesel e criar sedimentos insolúveis, géis ou sais quando em contato com alguns componentes do circuito de injeção. Componentes à base de chumbo ou Zinco devem ser evitados, bem como tubos ou revestimentos superficiais que contenham os metais citados. O combustível, ou componentes em contato, tendem a mudar a sua coloração, e insolúveis podem obstruir prematuramente os filtros. Equipamentos afetados podem ser reparados através do uso de aço inoxidável, aço carbono ou alumínio. Como o uso do biodiesel tem se tornado mais disseminado, a procura por equipamentos certificados para operação com biodiesel e suas misturas tem aumentado, incluindo sistemas de abastecimento, tanques aéreos ou subterrâneos, tanques não-metálicos,

sistemas de bombeamento aéreos ou subterrâneos, bacias de contenção, revestimentos ou até mesmo sistemas de aquecimento. Contudo, a falta de equipamentos adequados pode se tornar uma barreira ao uso de biodiesel e suas misturas em alguns países ou regiões.

Assim como ocorre com o diesel fóssil, biodiesel deve ser transportado de uma forma que não o contamine. Os procedimentos a seguir são recomendados para caminhões e trens, e são comumente usados pelos distribuidores e transportadores de derivados de petróleo:

- ✓ Assegurar que os caminhões ou vagões sejam construídos de alumínio, aço carbono ou aço inoxidável;
- ✓ Garantir inspeção ou lavagem apropriada antes do abastecimento;
- ✓ Checar transportes anteriores realizados e resíduos. Em geral, apenas diesel ou biodiesel são aceitos como resíduos. Se o vaso não tiver sido submetido a lavagem prévia, alguns resíduos (incluindo restos de alimentos, óleos crus, gasolina ou lubrificantes) podem não ser aceitos;
- ✓ Garantir que não há água residual no tanque;
- ✓ Checar se mangueiras e vedações estão limpas e foram construídas com materiais compatíveis com biodiesel.
- ✓ Determinar a necessidade de isolamento térmico de caminhões, vagões ou navios durante o clima frio. O transporte de biodiesel no inverno é extremamente desafiador, e deve ser feito da seguinte forma:
 - Quente ou pelo menos morno em caminhões para entrega imediata (27 a 54 °C);
 - Quente, em torno de 50 °C em trens para entregas entre sete e oito dias;
 - Congelado, em trens equipados com sistemas externos de aquecimento a vapor (o combustível é dissolvido em seu destino final através do emprego de vapor);
 - Em uma mistura com Diesel de Inverno, querosene ou outro combustível com baixo ponto de névoa em trens ou caminhões.

Independente de como o biodiesel chega, procedimentos que previnam a queda de temperatura abaixo de seu ponto de névoa devem ser usados para armazenamento e manuseio. O ponto de névoa do biodiesel, temperaturas ambientes e o tempo de transporte do combustível devem ser considerados quando transportando B100 para garantir que o combustível não congele.

3.6 Macaúba

A palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) (Figura 6) é uma espécie nativa que vem se destacando entre as espécies florestais exóticas, adaptada com sucesso às condições do país. Minas Gerais é um dos principais estados de ocorrência dessa espécie, possuindo, inclusive, uma lei de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas, o Pró-macaúba (Lei no. 19.485).

Figura 6 – Palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*)



Fonte: Acervo do autor

A região norte do estado se destaca pela colheita extrativista e processamento dos frutos, como por exemplo, Mirabela, município de Montes Claros (Figura 7), sede da Fazenda Córrego Dantas, onde é instalada a Cooper Riachão.

O principal interesse na espécie reside na utilização do óleo extraído do seu fruto para produção de biodiesel. Por ser uma espécie de grande potencial de utilização, não só para a produção de biodiesel, mas também para outros fins, torna-se relevante seu estudo, principalmente para incentivar pesquisas acerca de hábitos ainda desconhecidos da planta e o desenvolvimento de tecnologias que favoreçam a exploração sustentável da mesma.

Figura 7 – Plantação de macaúba no norte de Minas Gerais



Fonte: Cooper Riachão (2018)

3.6.1 Principais características da macaúba

Esta palmeira é uma espécie nativa cuja formação varia, podendo ser encontrada em savanas, cerrados e florestas abertas da América tropical. A família a qual pertence, a *Arecaceae*, possui, somente na região do Brasil Central, aproximadamente 11 gêneros de palmeira, com pelo menos 44 espécies, dentre elas a *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart. (MIRISOLA FILHO, 2009).

O nome popular varia de acordo com a região e ocorrência da espécie. No Brasil, além de macaúba, também é conhecida como macaúva, mucaja, mucuja, macaíba, macajuba, cocobaboso, coco-de-catarro, chiclete de Baiano, bocaiúva, entre outros, dependendo da região. Já em outros países pode ser encontrada como Mbocayá (Argentina), Totai (Bolívia), Corozo (Colômbia, Venezuela), Tamaco (Colômbia), Coyol (Costa Rica, Honduras, México) e Corosse (Haiti).

Ela tem raízes profundas e desenvolvidas, com raízes primárias grossas e numerosas, responsáveis pela fixação da palmeira ao solo, e raízes secundárias, de onde se originam as terciárias e quaternárias, que são as mais importantes no processo de absorção de água e nutrientes (MIRISOLA FILHO, 2009).

O caule da macaúba, denominado estipe, pode atingir de 10 a 15 metros de altura e 30 a 45 cm de diâmetro médio. Esse estipe é cilíndrico-fusiforme, sem ramificações e com folhas aglomeradas em seu ápice. Outra característica observada é a presença de cicatrizes foliares em toda a sua extensão que são reminiscências das bainhas espinhentas (SODRÉ, 2005). As folhas variam de quatro a cinco metros de comprimento (LORENZI, 2006). Possui copa rala e aberta com as folhas inferiores arqueadas, sendo que, em condições naturais, as folhas velhas e ressecadas se acumulam na base da copa (Figura 8).

Figura 8 – Folhas da Palmeira macaúba



Fonte: Acervo do autor

A polinização da espécie é realizada através de besouros, sendo o vento um fator secundário de polinização. O fruto da macaúba é esférico ou ligeiramente achatado (Figura 9), liso e de coloração marrom-amarelada quando maduro, medindo entre 35 – 50 mm de diâmetro (Tabela 9). Contém uma amêndoa oleaginosa envolvida por um endocarpo rígido e fortemente aderida à polpa (mesocarpo) (COSTA, 2009).

Essa amêndoa é oleaginosa e comestível, apresentando em seu interior de um a três embriões viáveis (MIRISOLA FILHO, 2009). A polpa é amarela ou esbranquiçada, rica em óleo, fibra e mucilagem, sendo também comestível. Além disso, possui uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura e um epicarpo que quando maduro é rompido facilmente (COSTA, 2009).

Figura 9 – Fruto da Palmeira macaúba



Fonte: Acervo do autor

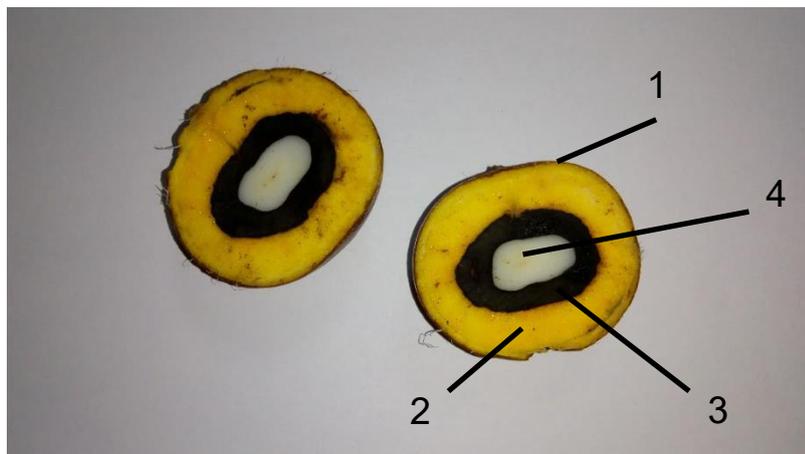
A composição média do fruto da macaúba, em peso, pode ser expressa, percentualmente na base seca: epicarpo 21%, mesocarpo 38%, endocarpo 34% e amêndoa (ou endosperma) 7% (Figuras 10 e 11).

Figura 10 – Ruptura do epicarpo da macaúba



Fonte: Acervo do autor

Figura 11 – As partes do coco macaúba



1 – Epicarpo; 2 – Mesocarpo ou polpa; 3 – Endocarpo; 4 – Endosperma ou amêndoa

Fonte: Acervo do autor

A frutificação da palmeira se dá entre 6 e 8 anos, havendo plantas que, mesmo antes de atingir seu desenvolvimento completo, já frutificam. Dependendo das condições locais de solo e clima, há plantas que frutificam com 4 anos de idade (PIO CORREA, 1931 citado por COSTA, 2009).

O rendimento de frutos por planta é influenciado pela idade da palmeira, tratos culturais, condições climáticas, ataques de insetos e microrganismos etc. Além da produção variar de palmeira para palmeira, também varia de ano para ano. Geralmente ocorre uma boa produção no primeiro ano, uma produção regular no segundo ano e uma reduzida produção no terceiro ano, retornando com uma produção abundante no ano seguinte (SILVA, 2007).

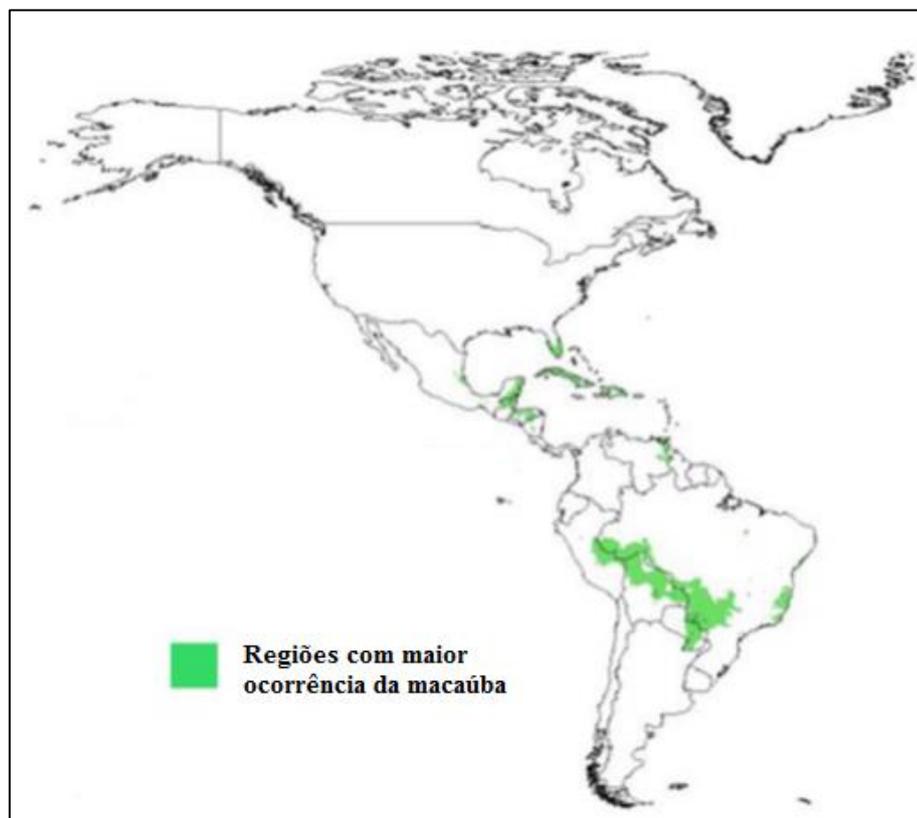
3.6.2 Distribuição Geográfica

A *Acrocomia aculeata* é uma espécie de ampla distribuição geográfica no território brasileiro, ocorrendo desde os estados de São Paulo e Rio de Janeiro, passando por Minas Gerais, toda a região Centro-Oeste, pelo Nordeste e Norte do Brasil, sendo também encontrada na região sul (AQUINO et al, 2008). No entanto, as maiores concentrações de

povoamentos naturais localizam-se nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhadas pelas áreas de cerrado (Figura 12).

A distribuição da palmeira no estado de Minas Gerais é bastante variável e depende, basicamente, do grau de utilização agrícola do terreno e da fertilidade do solo, sendo que, coincidentemente, os maiores adensamentos estão em locais mais sujeitos ao manejo agrícola (SILVA, 2007). A importância dessa palmeira no estado é tamanha que foi criada a Lei no. 19.485 de 13 de Janeiro de 2011, que “institui a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas – Pró-macaúba”. O objetivo dessa lei é promover a integração das comunidades que tradicionalmente exploram essas espécies, por meio do incentivo ao uso e ao manejo racional, e de transformar a atividade em alternativa à agricultura familiar e o agronegócio, observados os requisitos para a sustentabilidade ambiental. Na América, além do Brasil, a espécie distribui-se desde os Estados Unidos e do México passando pelo Caribe, Argentina, Bolívia, Paraguai e Antilhas, não sendo encontrada somente no Equador e Peru (LORENZI, 2006).

Figura 12 – Regiões com maior ocorrência da macaúba



Fonte: New World Fruits (2006) citado por NUCCI (2007)

Quanto ao solo, observou-se que a presença da macaúba nunca se dá nos sítios de amostragem que estão no topo da paisagem, indo de posições de meia-encosta até, por vezes, posições baixas na paisagem, desde que a formação primitiva seja florestal. Além disso, o estudo revelou uma maior fertilidade natural nos solos onde a espécie ocorre. Os autores ainda concluem que a espécie avança como pioneira evitando extremos de deficiência de nutrientes e de água.

Segundo MIRISOLA FILHO (2009), em plantios comerciais de Macaúba os técnicos consideram aceitável que o cultivo seja realizado desde o nível do mar até 1200 m. Ele cita ainda que, mesmo em solos de menor fertilidade, é possível se obter alta produtividade no cultivo, desde que seja feita a correção de acidez, se necessário, a aplicação de fertilizantes, e o uso de irrigação, dependendo da região em que se encontra.

Segundo SILVA (2007), a palmeira não ocorre em regiões de geadas, áreas permanentemente alagadiças, áreas litorâneas, áreas montanhosas, clima excessivamente árido e precipitação inferior a 1000 mm e à medida que os palmares se afastam das imediações dos rios e córregos e que outras condições ideais sejam limitadas, observa-se um decréscimo do número de indivíduos por área, bem como de cachos e frutos, além do tamanho e peso individuais dos frutos.

3.6.3 Usos da macaúba

O fruto da macaúba é, sem dúvida, a parte mais importante dessa palmeira, principalmente pelo potencial produtivo que possui. Porém, as outras partes da planta também possuem suas utilidades (Tabela 8).

Segundo LORENZI (2002), a macaúba apresenta uma madeira moderadamente pesada, dura e de longa durabilidade que pode ser empregada em construções rurais, na confecção de ripas, calhas para água, produção de ourões e estacas, entre outros. Além disso, pode-se obter do miolo do tronco uma fécula nutritiva. Ainda, segundo o mesmo autor, as folhas dessa palmeira fornecem fibras têxteis para fabricação de redes e linhas de pescar, além de possuírem caráter forrageiro. Outro uso comum é o emprego da palmeira no paisagismo.

Tabela 8 – Uso de distintas partes da macaúba

Parte da planta	Uso	Finalidade
Estipe	Construção	Parede, caibro, ripas, calhas para água, mourão, estacas
Estipe (medula)	Alimento	Fécula nutritiva
Estipe (meristema apical)	Alimento	Palmito
Estipe	Alimento	Vinho
(seiva)	Medicinal	Febrífuga
Folha	Forragem	Gado bovino, equino, ração animal
	Fibra	Chapéu, balaio, linha de pesca, redes
	Construção	Cobertura de casas
Mesocarpo	Medicinal	Fortificante
	Alimento	Fruta, goma de mascar, doces, sorvetes, geleias, farinha
Óleo do mesocarpo	Alimento	Licor, sorvete, óleo de cozinha
	Medicinal	Analgésico
	Cosmético	Hidratante capilar
	Energia	Biodiesel
Endocarpo	Artesanal	Confecção de botões
	Energia	Carvão, biomassa
	Outro	Substitui a brita no concreto, carvão ativado
Amêndoa	Alimento	Coco, paçoca
Óleo da amêndoa	Alimento	Óleo de cozinha
	Energia	Lamparina, biodiesel
	Cosmético	Hidratante capilar
	Medicinal	Laxante
Raízes	Medicinal	Diurético

Fonte: Adaptado de Lorenzi (2006)

O fruto possui grande potencial produtivo, uma vez que tudo pode ser aproveitado: casca, polpa, castanha e amêndoa. Além de o fruto poder ser consumido *in natura*, pode-se extrair o óleo nele contido, sendo o teor de óleo mais expressivo na polpa e amêndoa (Tabela 9). O óleo extraído desses dois componentes pode ser usado na indústria alimentícia sendo processado para uso como óleo de mesa ou na produção de margarinas, cremes vegetais e os chamados “*shortenings*”, que é um tipo de gordura vegetal usada em alimentos (A LAVOURA, 2011).

Tabela 9 – Teor de óleo da macaúba por fruto na base seca

Componente	Teor de óleo em % (Tipo A*)
Casca (epicarpo)	6,5
Polpa (mesocarpo)	59,8
Castanha (endocarpo)	-
Amêndoa	55,6

(*Tipo A = macaúba oriunda de Jaboticatubas, MG)

Fonte: CETEC (1983) citado por AMARAL (2007)

As tabelas 10 e 11 mostram, respectivamente, a composição dos óleos extraídos da polpa e amêndoa do fruto da macaúba e as características físico-químicas dos mesmos. Verifica-se que o óleo da amêndoa é rico em Ácido Láurico apresentando um valor econômico no mercado dos óleos insaturados para a indústria farmacêutica e de cosméticos. Ambos os óleos apresentam ácido oleico, porém o óleo da polpa apresenta uma concentração considerável, com grande utilização na indústria de cosméticos, sendo um ácido essencial (Ômega 9) participando do metabolismo na síntese de hormônios em tecidos animais.

Um mercado bastante promissor para o óleo extraído da polpa da macaúba é o setor de produção de biodiesel. Isso vem incentivando muitos estudos e pesquisas acerca dessa palmeira. AMARAL (2007) pesquisou o rendimento da macaúba e outras fontes de biodiesel, mostrando que ela é uma espécie potencial, sendo superada apenas pelo dendê (Tabela 12).

Além disso, seus óleos têm grande potencial na indústria de outros manufaturados como resinas e lubrificantes (A LAVOURA, 2011; BHERING, 2009).

Tabela 10 – Composição de ácidos graxos em palmáceas (% massa/massa)

Ácidos Graxos	Macaúba			Dendê		Babaçu
	Casca	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa	Amêndoa
Caprílico	-	-	6,2	-	2,7	6,8
Cáprico	-	-	5,3	-	7,0	6,3
Láurico	-	-	43,6	-	46,9	41,0
Mirístico	-	-	8,5	1,1	14,1	16,2
Palmítico	24,6	18,7	5,3	39,7	8,8	9,4
Palmitoleico	6,2	4,0	-	0,3	-	-
Estearico	5,1	2,8	2,4	4,5	1,3	3,4
Oléico	51,5	53,4	25,5	43,5	18,5	14,2
Linoleico	11,3	17,7	3,3	10,9	0,7	2,5
Linolênico	1,3	1,5	-	-	-	-
Saturado	29,7	21,5	71,2	45,3	80,8	83,3
Insaturado	70,3	78,5	28,8	54,4	19,2	16,7

Fonte: CETEC (1983) citado por AMARAL (2007)

Tabela 11 – Características físico-químicas dos óleos de macaúba

Característica	Amêndoa	Polpa
Teor de ácidos graxos livres (oleico, %)	0,2 – 0,7	0,3 – 1,0
Densidade a 25°C (kg/m ³)	900	900
Índice de refração a 25° C	-	1,5
Índice de saponificação	221,0	192,0
Índice de Iodo	20,0	84,0
Viscosidade a 37,8° C (cSt)	35,2	46,4
Índice de Peróxido (meq g ⁻¹)	9,4	8,0

Fonte: CETEC (1983) citado por AMARAL (2007)

Tabela 12 – Rendimento potencial de biodiesel de cada fonte (l/ha)

Espécie	Litros
Dendê (<i>Elaeis guineenses</i>)	5550
Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	4200
Coco (<i>Cocos nucifera</i>)	2510
Abacate (<i>Persea americana</i>)	2460
Pinhão bravo (<i>Jatropha curcas</i>)	1590
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	1320
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	990
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	890
Arroz (<i>Oriza sativa</i>)	770
Soja (<i>Glicine Max</i>)	420

Fonte: AMARAL (2007)

O endocarpo, que é a estrutura dura e resistente que recobre a amêndoa do fruto, tem sido utilizado para produção de carvão devido à alta densidade e poder calorífico que possui (TOLEDO, 2010). Porém, por possuir altos teores de lignina, é um material que apresenta maior resistência à decomposição térmica, demandando temperaturas mais elevadas para a carbonização (MIRISOLA FILHO, 2009). O rendimento da carbonização da macaúba está descrito na tabela 13, que também cita um subproduto que pode ser obtido da produção de carvão: o alcatrão. Além dos usos supracitados, o endocarpo também pode ser usado como combustível para caldeiras, substituir facilmente a brita de concreto e ser utilizado como material de artesanato (AMARAL, 2007).

Outros coprodutos que podem ser obtidos do fruto são a torta de amêndoa e a torta de polpa. A primeira é o material que sobra após a extração do óleo de amêndoa por prensagem, que é rico em proteína e, portanto, possui grande potencial para uso na alimentação de aves, suínos, bovinos e outros ruminantes. O segundo é a sobra da extração do óleo da polpa e assim como o primeiro, possui grande potencial de uso na alimentação animal. Apesar de não haver estudos que comprovem sua utilização com essa finalidade, muitos criadores de bovinos estão utilizando de forma empírica esse alimento, e estão percebendo o aumento na produção de leite e a eficiência reprodutiva dos rebanhos (MIRISOLA FILHO, 2009).

Tabela 13 – Rendimento da carbonização de material a 450° C, 1° C/min

	Carvão	Alcatrão	Piro lenhoso	Gases
Coco macaúba (1)*	32,2	19,1	38,8	9,9
Endocarpo da macaúba (2)*	35,7	19,5	35,0	9,8
Endocarpo do Babaçu (3)*	36,1	7,8	38,4	17,8
Madeira de eucalipto (4)*	32,9	5,0	39,7	23,4

*Umidade: (1) 9,3% (2) 9,2% (3) 11,5% (4) 15%

Fonte: CETEC (1983) citado por AMARAL (2007)

3.6.4 Pós Colheita

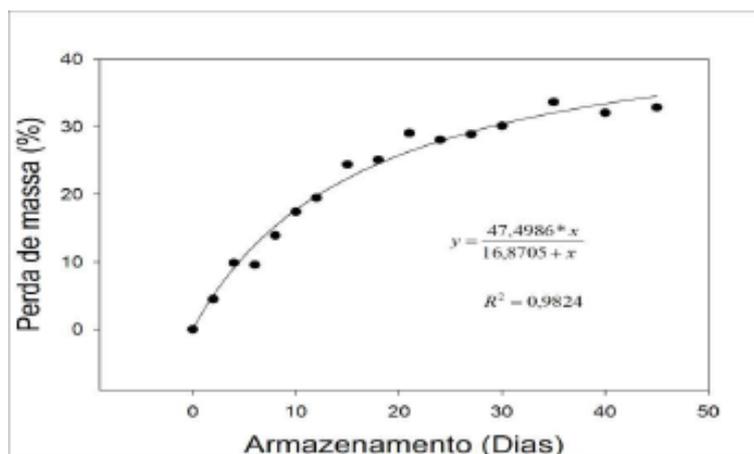
A sazonalidade na produção da macaúba (CLEMENT et al., 2005) torna fundamental o desenvolvimento de técnicas que permitam ampliar o período de processamento industrial da espécie. A grande variação no rendimento em óleo de frutos de plantas oriundas de diversas regiões do Brasil torna importante a quantificação do óleo obtido dos frutos em estudo. Tal conhecimento constitui ferramenta importante no processo de melhoramento da espécie visando o desenvolvimento de variedades de alta produtividade.

Teor de Água - A avaliação do teor de água presente no óleo permite maior controle da qualidade do óleo extraído. Percentuais elevados de água podem acelerar os processos de deterioração do óleo, seja por processos enzimáticos ou pela ação de microrganismos. Além disso, altos teores de água diminuem a eficiência do processo de transesterificação do óleo durante a produção do biodiesel (ROLIM, 1981).

Perda de massa - No estudo realizado por GOULART (2014), foi mensurada em intervalos regulares a perda de massa, expressa como a diferença entre o peso no dia 0 de armazenamento e o peso no dia da avaliação. A perda de massa fresca foi acentuada nos primeiros dias de avaliação, estabilizando-se por volta do 30º dia de armazenamento (Gráfico

10). O elevado teor de água no mesocarpo dos frutos, os quais foram armazenados em condições ambientes, aliado a possível atividade climatérica são possivelmente os principais fatores que contribuíram para a perda de massa fresca dos frutos.

Gráfico 10 - Perda de massa dos frutos da macaúba durante o armazenamento

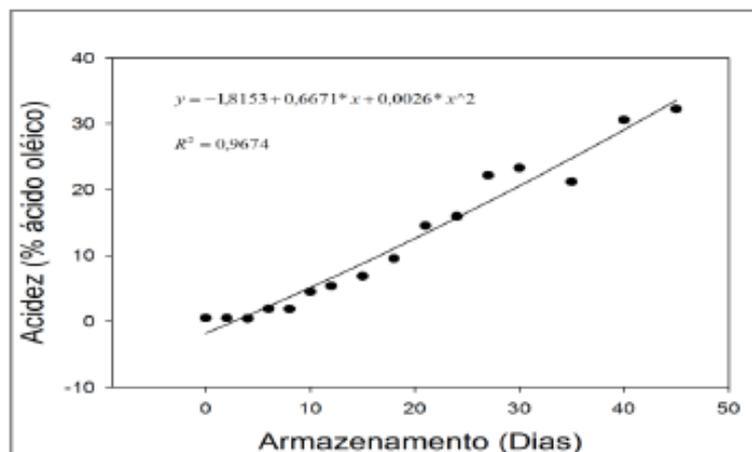


Fonte: GOULART (2014)

Índice de acidez - A qualidade do óleo e o seu estado de conservação podem ser expressos pelos valores de índice de acidez (IA) e da estabilidade oxidativa obtidos. O índice de acidez expressa a quantidade de ácidos graxos livres presentes em uma amostra de óleo. No estudo realizado por GOULART (2014), observou-se o aumento da acidez do óleo ao longo de todo o período de armazenamento. Este aumento se deve à quebra dos glicerídeos do óleo e consequente liberação de ácidos graxos livres.

O índice de acidez foi crescente durante todo o período de avaliação. Valores inferiores a 2% de acidez são consideráveis aceitáveis à produção de biodiesel. À medida que este índice se eleva, a eficiência do processo de esterificação durante a produção de biodiesel é reduzida. Embora, a princípio, o alto índice de acidez de um óleo não seja impeditivo à produção de biodiesel, a adição de etapas no processo com a finalidade de contornar o problema de acidez eleva os custos de produção do combustível, podendo torna-la economicamente inviável. Assim, a acidez do óleo deve ser mantida a níveis tão baixo quanto possíveis (Gráfico 11).

Gráfico 11 - Acidez do óleo do mesocarpo ao longo do armazenamento



Fonte: GOULART (2014)

Estabilidade oxidativa - Refere-se à capacidade do óleo vegetal em resistir às reações de oxidação que ocorrem quando o Oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados (Gráfico 12). Essas características estão diretamente relacionadas com a natureza e qualidade do material de origem, pureza, condições de processamento e conservação do produto (ISLAM e BEG, 2004).

CHRISTENSEN et al. (2016) mencionam a estabilidade oxidativa (OSI) como uma propriedade chave para a qualidade de misturas de biodiesel, em função da presença de ésteres insaturados. Cadeias de ácidos graxos insaturados podem oxidar-se quando em contato com o oxigênio através do mecanismo de radicais livres. Estruturas poli insaturadas são ainda mais suscetíveis à oxidação que as estruturas mono insaturadas, ou simplesmente insaturadas. O mecanismo ocorre em três etapas: iniciação, propagação e término. No processo de iniciação, um radical iniciador causa a abstração de um átomo de hidrogênio a partir de um carbono adjacente para a ligação dupla da cadeia insaturada. O radical livre resultante reage com o oxigênio duplo para formar um radical peróxido, que abstrai então hidrogênio da cadeia de outro éster insaturado, formando um éster hidro peróxido de cadeia longa, que abstrai outro átomo de hidrogênio, propagando a reação em cadeia. A reação é terminada quando um radical livre resultante reage com outro radical para formar um produto estável ou quando um antioxidante doa um átomo de hidrogênio para formar dois produtos.

De acordo com CHRISTENSEN et al. (2016), os peróxidos formados durante este mecanismo podem se degradar e formar compostos moleculares mais leves, como ácidos,

aldeídos, álcoois e cetonas, ou podem formar compostos moleculares mais pesados através da polimerização. A partir do momento em que radicais peróxidos são formados, o teor de peróxidos cresce exponencialmente até atingir o valor máximo e a concentração de peróxidos pode eventualmente entrar em declínio. A partir do momento em que os peróxidos se degradam, o conteúdo ácido irá aumentar com materiais de maior peso molecular, que eventualmente se tornam insolúveis, levando à sua precipitação. O mecanismo e os produtos resultantes, bem como as estratégias de mitigação, têm sido bem estudados na literatura de ciências alimentícias, como compostos que tornam os alimentos rançosos e reduzem a sua qualidade.

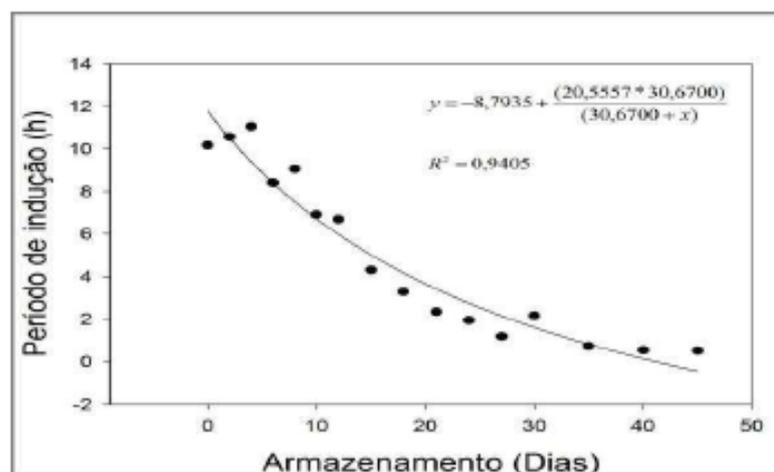
CHRISTENSEN et al. (2016) mencionam ainda que esses produtos da oxidação, como os ácidos e polímeros, conseguem degradar o combustível, levando à corrosão, danos em injetores e entupimento de filtros, se a oxidação é permitida a níveis extremos. O mecanismo de oxidação é acelerado pelo calor, exposição ao oxigênio e radicais iniciadores. A oxidação do combustível pode ser mitigada pela adição de antioxidantes que terminam a reação em cadeia ou através da limitação da exposição ao calor, ar, iniciadores radicais como os metais de transição.

A estabilidade à oxidação de um biodiesel é a medida relativa de sua resistência à oxidação ou reserva à oxidação. O teste empregado para determinação da estabilidade à oxidação é EN 15751, que mede o período de indução (IP) e é comumente conhecido como Rancimat. Uma amostra de 7,5g de combustível é posicionado em um recipiente de vidro e aquecido a 110° C com fluxo de ar borbulhando o líquido a uma vazão de 10 litros por hora. O ar efluente é coletado até um recipiente com água destilada com um eletrodo para medição da condutividade. À medida que o combustível oxida, os ácidos voláteis produzidos são transportados para a água com o ar efluente, aumentando a condutividade à medida que eles são coletados. O IP é determinado a partir do ponto de inflexão da curva de condutividade, que é reportada em horas. CHRISTENSEN et al. (2016) citam que o valor IP determina a estabilidade à oxidação do combustível. As condições deste método de teste não representam aquelas encontradas pelo combustível durante o armazenamento no veículo, mas são desejáveis para induzir a oxidação com o objetivo de medir a estabilidade do combustível. Quanto maior o IP, maior a reserva de oxidação e mais estável é o combustível.

Os frutos de macaúba armazenados em condições de temperatura e umidade ambiente apresentaram rápida queda no período de indução ao longo do armazenamento. O óleo

considerado estável deve atender ao critério que estabelece um período mínimo de 6 horas de exposição à programação do teste Rancimat em conformidade com a norma EN 14112 (2003) sem que o período de indução tenha sido alcançado.

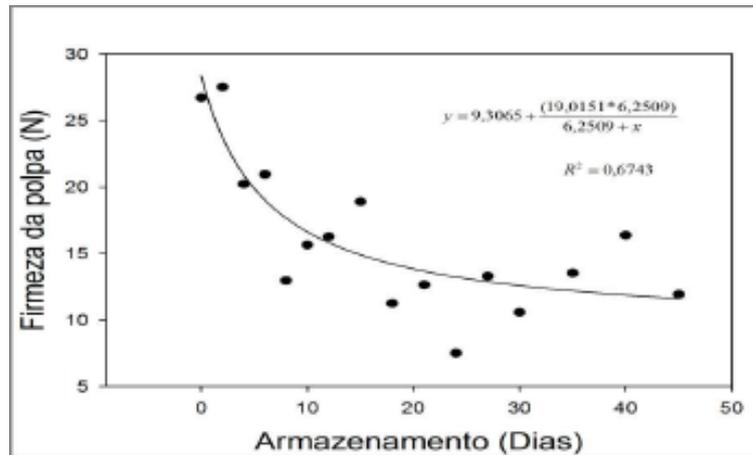
Gráfico 12 - Estabilidade à oxidação do óleo ao longo do armazenamento



Fonte: GOULART (2014)

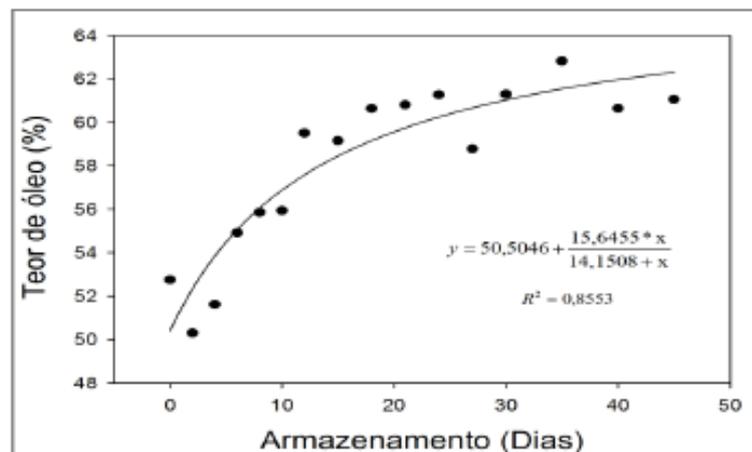
O conhecimento da estabilidade à oxidação de um óleo é importante na determinação das condições e do tempo de armazenamento aos quais este óleo pode ser submetido, bem como a necessidade ou não do uso de agentes antioxidantes (CORSINI e JORGE, 2006, citados por GOULART (2014)). Além dos processos relacionados à senescência natural do fruto, fatores como a colonização por patógenos exercem grande influência sobre a estabilidade à oxidação de óleos vegetais.

Firmeza do mesocarpo - É dada por substâncias que compõem as paredes celulares, que são solubilizadas com o amadurecimento, amolecendo os tecidos dos frutos. A firmeza da polpa diminuiu ao longo do armazenamento, principalmente nos primeiros 10 dias de armazenamento. O processo do fruto envolve o aumento da atividade de enzimas como a endopoligalacturonase e a pectina metil esterase que atuam no processo de degradação da parede celular. Em adição, em estágios mais avançados de armazenamento, a ação de fungos também contribui para a desestruturação do fruto (Gráfico 13).

Gráfico 13 - Firmeza do mesocarpo ao longo do armazenamento

Fonte: GOULART (2014)

Teor de óleo - Durante o experimento realizado por GOULART (2014), observou-se o incremento no teor de óleo ao longo do armazenamento (Gráfico 14), que pode estar relacionado à inter-conversão de reservas do fruto, o que se dá a custo de gasto energético que pode, por sua vez, ser suprido pelo súbito aumento da respiração durante o armazenamento em frutos climatéricos.

Gráfico 14 - Teor de óleo ao longo do armazenamento

Fonte: GOULART (2014)

Observou-se uma tendência de estabilização por volta do 20º dia de armazenamento. O incremento no conteúdo de óleo dos frutos durante o armazenamento pode tornar esta etapa essencial no processamento industrial dos frutos de macaúba.

4. PRODUÇÃO DO ÓLEO DE MACAÚBA

4.1 Pré tratamento do óleo

As propriedades químicas e físicas das matérias-primas empregadas na transesterificação estão diretamente relacionadas ao rendimento do processo e, por conseguinte, à qualidade do produto final para fins combustíveis.

Dependendo de sua origem, o óleo ou gordura pode apresentar algumas características que devem ser controladas, como acidez, umidade, resíduos, entre outros, conforme detalhado abaixo.

4.1.1 Impurezas

Partículas sólidas (resíduos fibrosos e pequenas impurezas) comprometem a especificação do biodiesel, especialmente no quesito aspecto, além de causar danos aos filtros de linha presentes na usina de biodiesel. O óleo deve previamente filtrado em filtro menor que 50 μm .

4.1.2 Umidade

Resulta em reações de saponificação e queda de rendimento. Limite máximo para umidade é de 0,5%. Melhores rendimentos são atingidos quanto menor a umidade presente.

4.1.3 Acidez

Gera maior consumo de catalisador básico. Como consequência tem-se a formação de sabões, o aumento da viscosidade do produto e a dificuldade na purificação do biodiesel. Acidez menor que 1% é recomendada. Melhores rendimentos são alcançados com 0,5% de acidez (Tabela 14).

Tabela 14 – Classificação dos óleos segundo valores de acidez

Parâmetro	Critério	Grupo	Descrição
Acidez	$\leq 1,0 \%$	A	Próprio para biodiesel
	$> 1,0 \%$ a $\leq 1,5 \%$	B	Próprio para produção de biodiesel, com correção da acidez (mistura de óleos)
	$> 1,5 \%$	C	Impróprio para biodiesel

Fonte: Biominas – Manual de instalação e operação da Usina Modular BA50F

Os óleos classificados nos grupos A e B estão aptos para a produção de biodiesel. No entanto, para óleos do grupo B deve-se corrigir a acidez, que pode ser feita através da destilação reativa, uso de enzimas desenvolvidas em laboratório, ou mesmo a mistura com óleos de baixa acidez (*blending*), a fim de atingir o valor adequado (menor que 1%).

Outro método consiste na recuperação do óleo através da transformação dos ácidos graxos livres em mono, di e triglicerídeos através da adição de glicerol. A reação é realizada em temperaturas de até 240 °C em tempo longo o suficiente para que todo o conteúdo de ácidos graxos livres reaja com o glicerol disponível, porém, não tão longo a ponto de degradar termicamente o óleo.

A água é um subproduto das reações e deve ser continuamente retirada para obter-se um bom rendimento, pois a reação é reversível. Usa-se fluxo de nitrogênio durante a reação para a remoção da água formada.

Os óleos residuais classificados no grupo C não estão aptos a produzir biodiesel. Estes devem ser designados à fabricação de sabão (saponificação), por meio de parcerias com instituições sociais e ONGs.

Utilizou-se para este projeto um volume de óleo de macaúba com acidez inicial de 46%, e que, após a sua recuperação pelo processo descrito acima, atingiu 0,71%, estando apto para a produção de biodiesel.

4.1.4 Teor de Fósforo

Presente somente em óleos vegetais brutos (não refinados), o fósforo compromete a eficiência do processo e a qualidade do biodiesel. O limite máximo é de 20 ppm.

4.1.5 Perfil graxo do óleo

Através da tabela 15, pode-se identificar os ácidos graxos que compõem o óleo de macaúba, óleo de soja e sebo.

Tabela 15 – Perfil graxo do óleo de polpa de macaúba, óleo de soja e sebo (%peso)

Cadeia: nº de insaturações	Ácido graxo	Fórmula	Macaúba ^[1]	Soja ^[2]	Sebo ^[2]
C8:0	Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,163	-	-
C10:0	Cáprico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,142	-	0,160
C12:0	Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1,343	-	0,190
C14:0	Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,483	0,200	1,590
C16:0	Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	15,346	11,350	22,400
C16:1	Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	2,913	0,050	4,200
C16:2	Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	-	0,330
C16:3	Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	-	0,430
C18:0	Estearíco	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	1,701	4,150	15,270
C18:1	Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	56,681	25,300	40,400
C18:2	Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	17,381	50,600	12,430
C18:3	Linolênico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1,504	8,200	2,230
C20:0	Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,143	0,150	0,200
C20:1	Eicosenóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,254	-	0,010
Outros			1,946	-	0,150
Saturados			19,960	15,850	39,870
Insaturados			60,488	25,350	44,660
Poli insaturados			19,552	58,800	15,470

Fontes: [1] Arquivos do autor / [2] FONSECA, H. – Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais – Anais da E.S.A. Vol. XXXI (1974)

Percebe-se que o óleo de macaúba apresenta menor conteúdo de ácidos graxos poli insaturados em comparação com a soja, ao mesmo tempo em que apresenta menor conteúdo de ácidos graxos saturados que o sebo. Tais características favorecem a resistência à oxidação e menor tendência a entupimento de filtros, respectivamente.

A tabela 16 representa a massa molar dos principais ácidos graxos que compõem os óleos de macaúba e soja, bem como o sebo.

Tabela 16: Massa molar dos ácidos graxos

Ácido graxo	Carbono [12,01 g/mol]		Hidrogênio [1,01 g/mol]		Oxigênio [16 g/mol]		Massa molar Total [g]
	Nº. de Átomos	Massa Molar	Nº. de Átomos	Massa Molar	Nº. de Átomos	Massa Molar	
Caprílico	8	96,08	16	16,13	2	32,00	144,21
Cáprico	10	120,10	20	20,16	2	32,00	172,26
Láurico	12	144,12	24	24,19	2	32,00	200,31
Mirístico	14	168,14	28	28,22	2	32,00	228,36
Palmítico	16	192,16	32	32,26	2	32,00	256,42
Palmitoleico	16	192,16	30	30,24	2	32,00	254,40
Palmítico	16	192,16	32	32,26	2	32,00	256,42
Palmítico	16	192,16	32	32,26	2	32,00	256,42
Esteárico	18	216,18	36	36,29	2	32,00	284,47
Oleico	18	216,18	34	34,27	2	32,00	282,45
Linoleico	18	216,18	32	32,26	2	32,00	280,44
Linolênico	18	216,18	32	32,26	2	32,00	280,44
Araquídico	20	240,20	40	40,32	2	32,00	312,52
Eicosenóico	20	240,20	40	40,32	2	32,00	312,52
Outros		188,73		30,82		32,00	251,54

Fonte: Arquivos do autor

A Tabela 17 complementa a tabela anterior, representando a massa molar dos óleos de macaúba e soja, bem como sebo, de acordo com a sua composição de ácidos graxos:

Tabela 17: Massa molar dos óleos em função dos ácidos graxos

Ácido graxo	Macaúba		Soja		Sebo		Soja + sebo (70% + 30%)
	[%]	Massa molar [g]	[%]	Massa molar [g]	[%]	Massa molar [g]	Massa molar [g]
Caprílico	0,163	0,24	-	-	-	-	0,00
Cáprico	0,142	0,24	-	-	0,160	0,28	0,08
Láurico	1,343	2,69	-	-	0,190	0,38	0,11
Mirístico	0,483	1,10	0,200	0,46	1,590	3,63	1,41
Palmítico	15,346	39,35	11,350	29,10	22,400	57,44	37,60
Palmitoleico	2,913	7,41	0,050	0,13	4,200	10,68	3,29
Palmítico	-	-	-	-	0,330	0,85	0,25
Palmítico	-	-	-	-	0,430	1,10	0,33
Esteárico	1,701	4,84	4,150	11,81	15,270	43,44	21,30
Oleico	56,681	160,10	25,300	71,46	40,400	114,11	84,26
Linoleico	17,381	48,74	50,600	141,90	12,430	34,86	109,79
Linolênico	1,504	4,22	8,200	23,00	2,230	6,25	17,97
Araquídico	0,143	0,45	0,150	0,47	0,200	0,63	0,52
Eicosenóico	0,254	0,79	-	-	0,010	0,03	0,01
Outros	1,946	4,90	-	-	0,150	-	0,00
Total		275,06					276,93

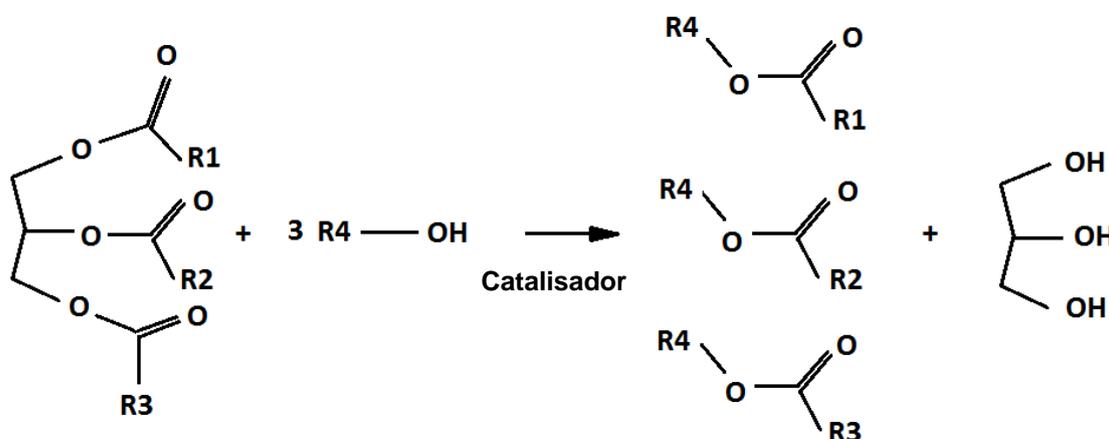
Considerando-se que 1 mol de óleo de macaúba tem massa de 275,06 g, 1 mol de óleo de soja + sebo tem massa de 276,93 g, e que as densidades do combustível após mistura com diesel fóssil são 835 e 846 g/dm³ respectivamente, pode-se afirmar que em um volume padrão de injeção, injeta-se 0,68% menos massa de biodiesel de macaúba. Isso corresponde a uma presença de Oxigênio 0,73% maior, que favorece a combustão.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Produção do biodiesel de macaúba

Todo óleo de origem vegetal é composto principalmente de triglicerídeos (uma molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo) e ácidos graxos livres (AGL). No processo de transesterificação (Figura 13), para obtenção de biodiesel, os triglicerídeos presentes no óleo são transformados em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador (base ou ácido). Para a produção do biodiesel de macaúba, optou-se por utilizar metanol, em virtude de menor formação de sabões e maior produtividade no processo, e solução de metilato de sódio.

Figura 13 – Reação de transesterificação

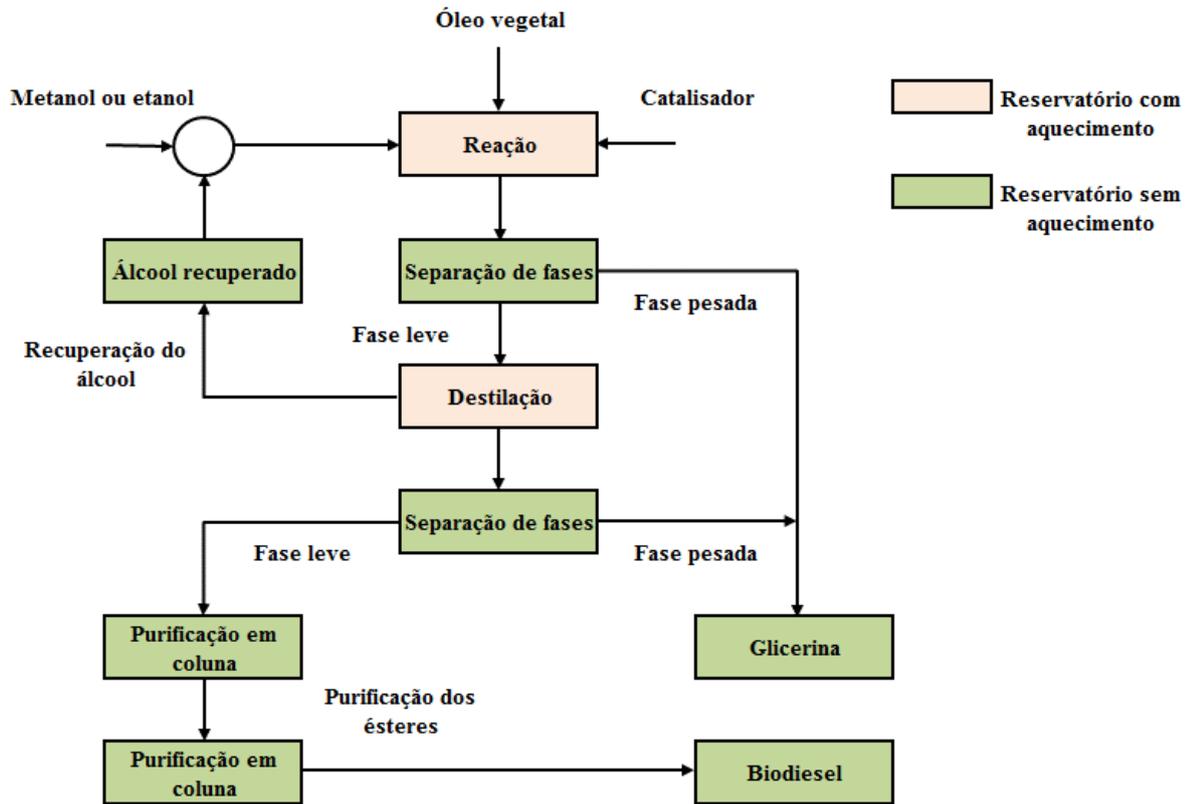


Fonte: Adaptado de LÔBO et al. (2009)

O processo de produção de biodiesel ocorre quando o óleo de macaúba é adicionado no reator sob aquecimento, em seguida álcool e catalisador são acrescentados sob forte agitação mecânica para forçar a mistura dos reagentes (Figura 14). Esta mistura pode permanecer por tempo suficiente para que a reação ocorra por completo em processo convencional, agitação mecânica, ou receber irradiação por ultrassom emitida pelo reator. A

produção de biodiesel acontece mediante reação química, denominada transesterificação, que converte os triglicerídeos (óleos e gorduras) em ésteres (biodiesel) e glicerina como subproduto.

Figura 14 – Fluxograma da reação de transesterificação



Fonte: Biominas – Manual de instalação e operação da Usina Modular BA50F

Para determinar a concentração dos reagentes, fez-se um cálculo estequiométrico. A estequiometria apresenta o estudo e o cálculo das relações quantitativas dos reagentes na reação de transesterificação, determinando uma molécula de óleo para três moléculas de álcool (razão molar álcool óleo igual a 3:1) e, considerando que a reação supracitada é reversível, utilizou-se um excesso de álcool (6:1) para deslocar o equilíbrio químico para o lado dos produtos e permitir a formação de uma fase separada de glicerol (Tabela 18). Utilizou-se 2,0% (m/m) de metilato de sódio, solução 30% em metanol, em relação à massa de óleo de macaúba. No entanto, a concentração efetiva de catalisador é considerada 0,6% (m/m), uma vez que este se encontra em solução metanólica.

Tabela 18: Reações de transesterificação metílica do óleo de macaúba

Reação	Massa óleo [g]	Razão molar	Moles	% de catalisador	Massa álcool [g]	Massa catalisador [g]
1	4595,0	(6:1)	6,0	2,0	1068,09	91,90
2	4595,0	(6,8:1)	6,8	2,3	1210,50	105,69
3	4135,5	(6:1)	6,0	2,0	961,28	82,71
4	4135,5	(6,8:1)	6,8	2,3	1089,45	95,12

Fonte: Arquivos do autor

Uma vez determinadas as quantidades de reagentes, o processo de produção de biodiesel apresenta-se dividido em quatro etapas, conforme descrito a seguir.

5.1.1 Transesterificação por catálise básica homogênea

A transesterificação é definida como uma reação do triacilglicerídeo (TAG) com três moléculas de mono-álcool para formar uma molécula de glicerol e três de mono-éster (FAME). No entanto, essa reação ocorre em três etapas distintas, em que cada uma é consumida uma molécula de mono álcool e formada uma de FAME. Além disso, na primeira etapa é formada uma molécula de di-glicerídeo (DAG), na segunda esta reage e é produzido um mono-acil-glicerídeo (MAG), o qual é consumido na terceira para finalmente liberar o glicerol. Como as três etapas da transesterificação envolvem reações reversíveis, no equilíbrio haverá uma mistura de TAG, DAG, MAG e FAME, mono álcool e glicerol. Deve-se destacar que a atual regulamentação da ANP especifica como sendo 96,5% a concentração mínima de FAME na mistura para que essa possa ser comercializada como biodiesel, mas sempre haverá presente quantidades de TAG, DAG, MAG e glicerol.

No processo de transesterificação, uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido.

O tempo de reação varia de acordo com a matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original,

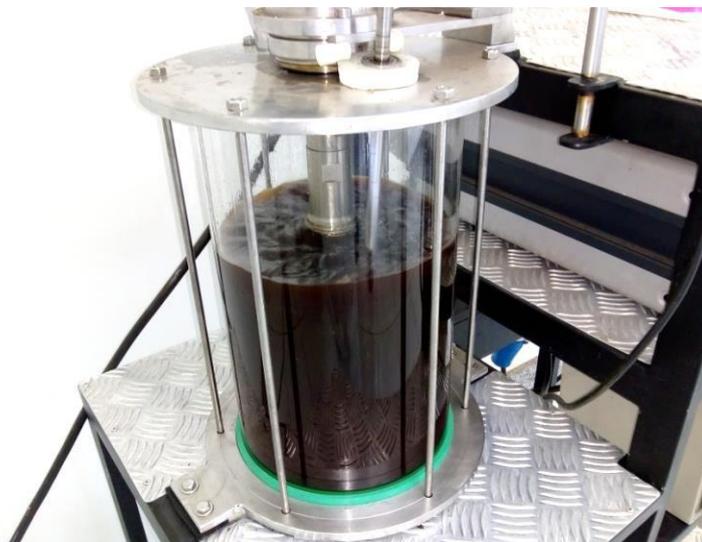
após o escurecimento da mistura. Para obtenção do biodiesel, óleo de macaúba, álcool e catalisador foram colocados no reator ultrassônico de vidro boro silicato (volume de 8,5 litros, potência de 1000 W e frequência de 20 kHz) e iniciou-se a agitação da solução por meio de agitador mecânico para produtos semi-viscosos.

No processo de transesterificação, prepara-se criteriosamente o reator que irá gerar a agitação (Figuras 15 e 16), pois se ela ocorre de maneira muito enérgica, pode-se provocar a formação de uma emulsão de difícil separação. Embora maiores temperaturas reduzam o tempo de reação, não devem atingir os 64°C (temperatura de ebulição do metanol), para evitar a perda do referido reagente e com isso, reduzir a eficiência do processo. Aqueceu-se a mistura por resistência elétrica encapsulada (a seco) e a temperatura manteve-se controlada em 60°C, por 60 minutos.

Figura 15: Reator Ultrassônico



Fonte: Acervo do autor

Figura 16: Reator Ultrassônico

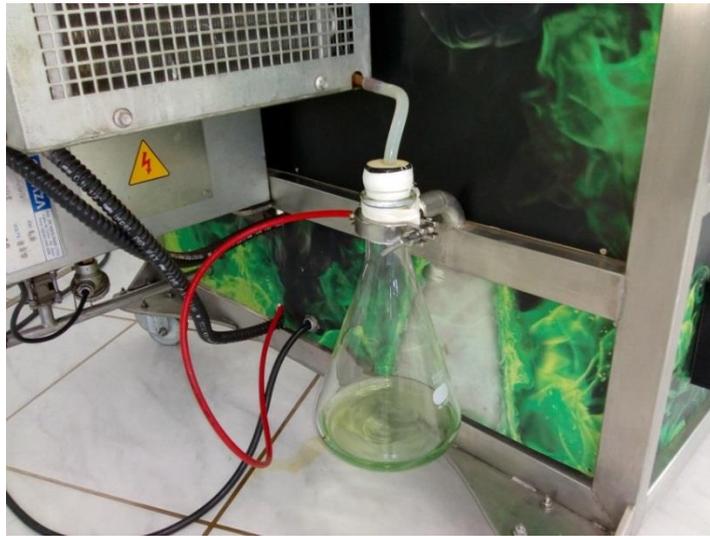
Fonte: Acervo do autor

5.1.2 Destilação

Para remoção e recuperação do excesso de álcool adicionado na etapa reacional, utilizou-se o destilador com sistema de aquecimento por óleo térmico e temperatura de trabalho variando de 50 a 190°C. Acoplado a este há uma bomba de vácuo para remoção de ar da atmosfera de evaporação e consequente redução do ponto de ebulição do álcool (Figuras 17 e 18).

Figura 17: Destilador em operação

Fonte: Acervo do autor

Figura18: Excesso de Metanol recuperado

Fonte: Acervo do autor

5.1.3 Decantação

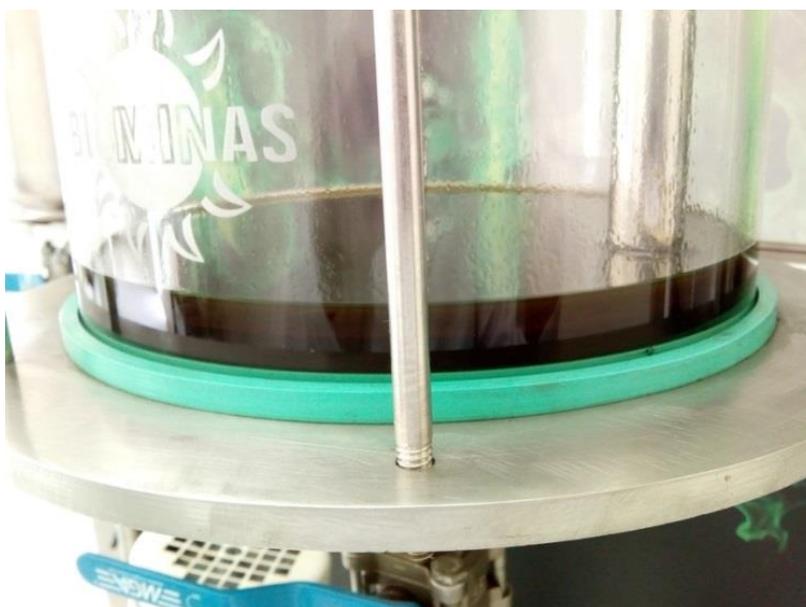
Neste processo, obtém-se um subproduto nobre e de alto valor agregado: o glicerol. Purificado, alcança valor de mercado superior ao biodiesel em vista de aplicações nos setores farmacêutico e químico. Separaram-se as fases éster e glicerol por gravidade em dispositivo para decantação, composto por corpo cilíndrico em vidro tipo boro silicato transparente (Figuras 19 e 20). A fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel. Já na fase inferior são encontrados o glicerol (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos. A usina possui dois recipientes para decantação, de modo a proporcionar alternativas para o sistema de decantação, permitindo que o processo possa ser realizado em dois diferentes momentos. Porém, utilizou-se apenas um dos dispositivos.

Figura 19: Decantação da mistura para separação de fases



Fonte: Acervo do autor

Figura 20: Presença de glicerol no fundo do decantador



Fonte: Acervo do autor

5.1.4 Purificação

Para sua utilização, o biodiesel deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, água, catalisador residual ou álcool excedente, devendo passar pelas etapas de purificação necessárias.

Quando utilizado catalisador básico, pode-se fazer a lavagem com água acidificada (0,5% HCl) quente, pois ela o neutraliza. Pode-se então separar a fase aquosa dos ésteres por decantação e posterior aquecimento para secagem e remoção da umidade. Nos processos convencionais de produção de biodiesel, considera-se essa técnica problemática, do ponto de vista técnico e ambiental, uma vez que grandes volumes de água contendo resíduos podem causar contaminação ambiental, caso não sejam devidamente tratados ou acidentalmente descartados. Por esse motivo, adotou-se o processo a seco, através do qual se propiciou a adsorção dos resíduos por resina polimérica de troca iônica, sem gerar água de lavagem residual (Figuras 21 e 22).

Realizou-se a purificação por batelada, utilizando 10% de resina Amberlite™ BD10DRY em relação à massa de biodiesel, sob agitação branda por 60 minutos a temperatura ambiente. O processo de adsorção ocorre devido à semelhança de polaridade entre a resina e a molécula de glicerina, que é ainda maior que a polaridade do biodiesel. A resina citada apresenta capacidade de absorção em condição de equilíbrio de 350 a 450 gramas de glicerina por quilograma de resina sob condições dinâmicas, considerando-se um teor de metanol de 2,7% e glicerina de 1000 ppm presentes no biodiesel. Alguns fatores como o nível de impureza do biodiesel (glicerina, sabões e metanol) e a vazão interferem na vida útil da resina. Em média, 1 kg de resina BD10DRY é capaz de purificar entre 900 e 1600 kg de biodiesel. No processo de troca iônica, removem-se os íons sódio (Na) e potássio (K) do biodiesel bruto, os quais são resíduos do catalisador básico empregado.

Figura 21: Purificação através da coluna de resina de troca iônica



Fonte: Acervo do autor

Figura 22: Resina utilizada para purificação do biodiesel



Fonte: Acervo do autor

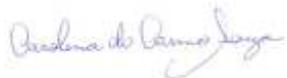
Após a preparação do biodiesel, o mesmo foi caracterizado em laboratório, de acordo com as Resoluções ANP 50 de 2013 e ANP 45 2014 (Tabelas 19 e 20).

Tabela 19: Relatório de ensaio da blenda com o biodiesel de macaúba (B10)

 <p>LEC Laboratório de Ensaios de Combustíveis-UFMG</p> <p>Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Pampulha - Belo Horizonte/MG-Brasil - Cep: 31.270-901 Fone: (31) 3409-6660 / 6661 / 7575</p>		Relatório de Ensaio			UFMG	
RE: 1120/18		Data Emissão: 19/11/2018		Via: 1		
Solicitante/Contato: CNH INDUSTRIAL BRASIL LTDA / GUSTAVO TEIXEIRA						
Endereço: Rua Mirafiori, 150, Distrito Indl Paulo Camilo Sul, Betim, MG.						
Amostra: DIESEL TIPO B - S10			Data Entrada Lab.: 05/11/2018			
Identif. Cliente: # 1 - Biodiesel de Macaúba - B10			Data Coleta/Amost.: Não informada		Coleta realizada pelo cliente.	
OBS: - Data Atendimento: 23/10/2018						
Ensaio	Unidade	Método	Resultado	Data do Ensaio	Especificação, caso aplicável <small>Informar qual foi utilizado:</small> RANP nº60 de 2013	Incerteza (U) ou Limite de Indeterminação (LI), caso aplicável <small>Informar qual foi utilizado:</small> LI
Teor de Biodiesel	% w/v	EN 14078	9,5	08/11/2018	9,5 a 10,5	9,1 a 10,9
Teor de Enxofre	mg/kg	ASTM D 5453	3,8	14/11/2018	0 a 15	15,1 a 16,9
Massa Específica	kg/m ³	ASTM D 4052	834,6	07/11/2018	815 a 853	814,7 a 853,3
Ponto de Fulgor	°C	ASTM D 93	52,2	06/11/2018	> 38	35,4 a 37,9
Viscosidade	mm ² /s	ASTM D 445	2,769	12/11/2018	2,0 a 4,5	-
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	ASTM D 6371	-19	09/11/2018	Máx. 9 <small>(Para Outubro em MG)</small>	+1°C
Resíduo de Carbono Ramsbottom	% m/m	ASTM D 524	0,15	13/11/2018	Máx. 0,25	-
Índice de Cetano	-	ASTM D4737	52,6	14/11/2018	-	-
Corrosividade ao Cobre a 50,6°C, 3hs	-	ASTM D 130	1 b	09/11/2018	Máx. 1	-
Teor de Água	mg/kg	ASTM D 6304	96,3	05/11/2018	Máx. 200	-
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	% m/m	ASTM D6591	-	-	-	-
Estabilidade a Oxidação	h	EN 15751	17,3	12/11/2018	Anotar <small>(RANP 30/2016)</small>	-
Lubrificação	µm	ASTM D 6079	212	13/11/2018	Máx. 520	-
T 10% da destilação	°C	ASTM D 86	206,0	13/11/2018	Mín. 180	174,2 a 179,9
T 50% da destilação	°C	ASTM D 86	277,8	13/11/2018	245 a 295	243,2 a 296,8
T 85% da destilação	°C	ASTM D 86	320,4	13/11/2018	-	-
T 95% da destilação	°C	ASTM D 86	340,1	13/11/2018	Máx. 370	370,1 a 375,7
Ponto Final de Ebulição	°C	ASTM D 86	352,0	13/11/2018	-	-
Resíduo da destilação	mL	ASTM D 86	0,8	13/11/2018	-	-
Plano de amostragem ou coleta: Amostragem e/ou coleta realizada pelo cliente. Procedimento não informado. Os resultados aqui relatados aplicam-se a amostra conforme recebida.						
Desvios de procedimento: NA						
OBS: NA						

Os resultados apresentados neste relatório referem-se exclusivamente à amostra citada.

Tabela 20: Relatório de ensaio para determinação do teor de ésteres (B100)

 LEC Laboratório de Ensaios de Combustíveis - UFMG Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Pampulha - Belo Horizonte/MG-Brasil - Cep:31.270-901 Fone: (31) 3409-6660 / 6661 / 7676		Relatório de Ensaio				
RE: 1121/18		Data Emissão: 30/11/2018		Via: 1		
Solicitante/Contato: CNH INDUSTRIAL BRASIL LTDA / GUSTAVO TEIXEIRA						
Endereço: Rua Mirafiori, 150, Distrito Indl Paulo Camilo Sul, Betim, MG.						
Amostra: BIODIESEL		Data Entrada Lab.: 05/11/2018				
Identif. Cliente: # 2 - Biodiesel de Macaúba - B100		Data Coleta/Amost.: Não informada			Coleta realizada pelo cliente.	
OBS: -		Data Atendimento: 23/10/2018				
Ensaio	Unidade	Método	Resultado	Data do Ensaio	Especificação, caso aplicável <small>Informar qual foi utilizado:</small> RANP nº45 de 2014	Incerteza (U) ou Limite de Indeterminação (LI), caso aplicável <small>Informar qual foi utilizado:</small> LI
Teor de Éster	% m/m	EN 14103	95	30/11/2018	Min. 96,5	94,0 a 96,4
Plano de amostragem ou coleta: <i>Amostragem e/ou coleta realizada pelo cliente. Procedimento não informado. Os resultados aqui relatados aplicam-se a amostra conforme recebida.</i>						
Desvios de procedimento: NA						
OBS: NA						
<i>Os resultados apresentados neste relatório referem-se exclusivamente à amostra citada.</i>						
Laudo: Amostra conforme as especificações da ANP para as características avaliadas.						
Regra de decisão do laudo: RANP nº 45 de 2014 e Limites de Indeterminação definidos pela ANP.						
Interpretação: NA						
NA ou - : Não Aplicável.						
 <hr/> Carolina do Carmo Souza Química Responsável Ensaios Regulares Nº CRQ : 02101288						

5.2 Preparação das misturas a serem testadas

O biodiesel de macaúba B100 foi criteriosamente diluído ao diesel padrão Fase VII, utilizado para homologação de motores. Foram preparadas misturas de 10 e 20% em volume, doravante denominadas B10 e B20, respectivamente. Como base para os testes foi utilizado o diesel comercial S10 B10, composto por 70% soja + 30% sebo, também em volume.

5.3 Equipamentos e instrumentos utilizados durante os testes

Dinamômetro elétrico ativo - É o equipamento capaz de medir a potência, trabalho executado na unidade de tempo, de um motor em suas diversas condições de funcionamento. É um gerador elétrico, que acoplado pela máquina em prova, produz energia elétrica, a qual será consumida por uma carga variável (cuba eletrolítica ou resistores). A medição exige correção dos instrumentos elétricos para compensar o rendimento do gerador. Tem a vantagem de poder ser utilizado como motor elétrico para medição de potência de atrito da máquina em prova (Figura 23).

Figura 23: Dinamômetro ativo



Fonte: FEV (2019)

Medidor de fumaça - Mede o conteúdo de fuligem nos gases de exaustão, utilizando o método de filtro de papel para determinar o Filter Smoke Number (FSN definido de acordo com a norma ISO 10054) e a concentração de fuligem em mg/m^3 . O volume de amostragem variável e o condicionamento térmico dos gases de exaustão garantem uma extremamente alta reprodutibilidade e uma ampla faixa de aplicação. O instrumento pode ser usado não somente em motores maiores, mas também em motores para aplicações leves, independente de suas gerações (Figura 24).

Figura 24: Medidor de fumaça

Fonte: AVL (2019)

Analizador de gases - Equipamento utilizado em banco de emissões composto por analisadores de gases. Contém analisadores com ampla faixa de medição para HC, CH₄, NO/NO₂/NO_x, CO, CO₂, N₂O, O₂ e SO₂, que podem ser adaptados à aplicação (gases de exaustão diluídos ou não, para os mais diversos combustíveis (Figura 25).

Figura 25: Analisador de gases

Fonte: AVL (2019)

5.4 Testes de desempenho e emissões

Realizaram-se os testes no laboratório do Centro de Desenvolvimento de motores da FPT Industrial, em Betim/MG (860 metros acima do nível do mar), no mês de Novembro/2018. Foi utilizado um motor diesel N67, com controle eletrônico de injeção, usualmente aplicado a tratores agrícolas (Figura 28) e cujas especificações encontram-se na tabela 21.

Figura 26: Motor FPT Industrial N67 instalado no dinamômetro



Fonte: Acervo do autor

Tabela 21: Especificações do motor base

Parâmetro	Especificação
Potência (kW @ 2200 rpm)	150
Torque (Nm @ 1600 rpm)	750
Número e disposição dos cilindros	6 em linha
Diâmetro e curso dos cilindros (mm)	104 x 132
Deslocamento volumétrico (cm ³)	6728
Razão volumétrica de compressão	17,5:1
Sistema de injeção	Injeção Eletrônica <i>common rail</i>
Sistema de admissão	Turbo compressor com intercooler

Os testes foram realizados de acordo com a norma NBR ISO 8178, denominada *Non Road Steady State Test* (NRSC), conhecida também como ciclo de oito pontos (Gráfico 15 e Tabelas 22, 23 e 24). Através desse ciclo, o motor é testado em diferentes rotações e cargas e tem suas emissões medidas nas faixas de torque e potência máximos. A tabela 22 e o gráfico 15 mostram os pontos de medição nos ensaios NRSC, posicionados ao longo da curva de desempenho do motor, nas rotações de potência máxima, torque máximo e marcha lenta, em cargas parciais e plena carga, abrangendo as principais regiões de operação do motor.

Gráfico 15: Ciclo NRSC - Ensaio de emissões para motores agrícolas

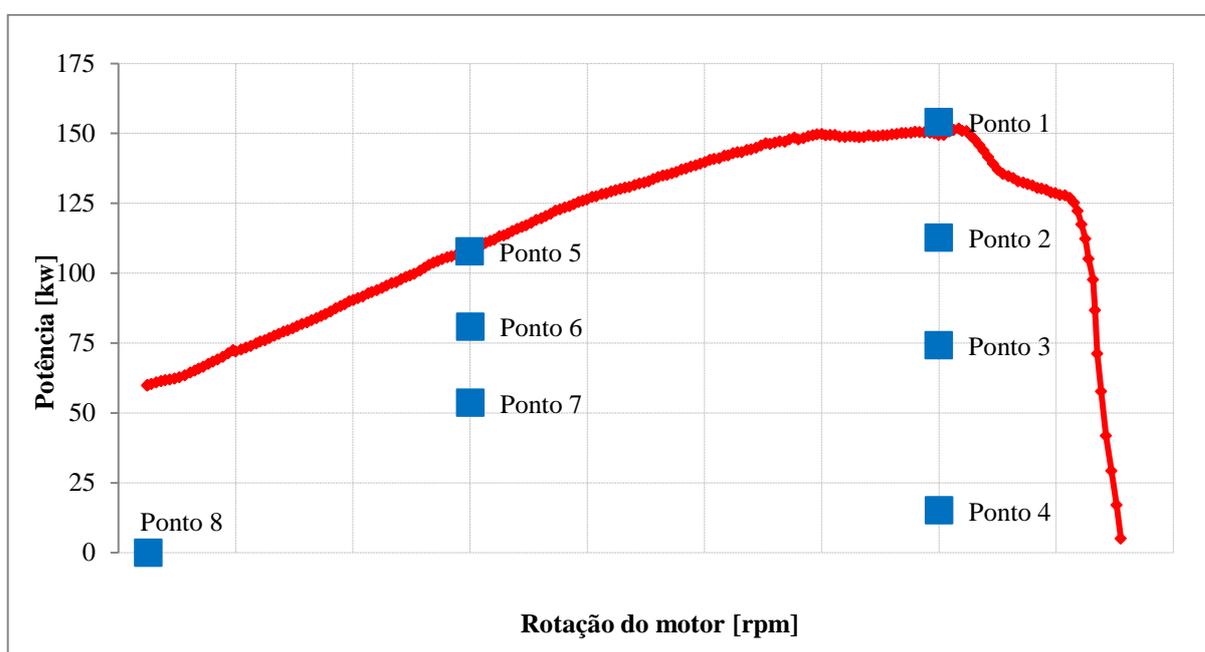


Tabela 22: Pontos de medição de emissões no ciclo NRSC

Ponto	Faixa de rotação	Carga [%]	Fator de ponderação
1	A	100	0,15
2	A	75	0,15
3	A	50	0,15
4	A	10	0,10
5	B	100	0,10
6	B	75	0,10
7	B	50	0,10
8	Marcha lenta	0	0,15

Fonte: NBR ISO 8178

Tabela 23: Limites de emissões para motores agrícolas

Potência [kW]	CO [g/kWh]	HC + NO_x [g/kWh]	MP [g/kWh]
130 ≤ P ≤ 560	3,50	4,00	0,20
75 ≤ P < 130	5,00	4,00	0,30
37 ≤ P < 75	5,00	4,70	0,40
19 ≤ P < 37	5,50	7,50	0,60

Fonte: Resolução CONAMA 433 de 2011

Testando-se um motor agrícola com potência de 150 kW, os limites a serem seguidos são listados na tabela abaixo.

Tabela 24: Limites de emissões para um motor de 150 kW

Potência [kW]	CO [g/kWh]	HC + NO_x [g/kWh]	MP [g/kWh]
130 ≤ P ≤ 560	3,50	4,00	0,20

Fonte: Resolução CONAMA 433 de 2011

5.5 Acurácia

Para que os testes do motor sejam reconhecidos e aceitos para homologação em conformidade com o PROCONVE, a norma NBR ISO 8178-1 define que a calibração de todos os instrumentos de medição utilizados deve ser rastreada de acordo com normas internacionais. Os desvios providos na Tabela 24 referem-se ao valor final registrado, que inclui o sistema de aquisição de dados.

Tabela 25: Desvios permissíveis de instrumentos de medição

Parâmetros	Instrumento de medição	Desvio permissível
Relacionados com o motor	Rotação do motor	+/- 2 % da leitura ou +/- 1 % do valor do máximo do motor, o que for maior
	Torque	+/- 2 % da leitura ou +/- 1 % do valor do máximo do motor, o que for maior
	Consumo de combustível	+/- 2 % do valor máximo do motor
	Consumo de ar	+/- 2 % da leitura ou +/- 1 % do valor do máximo do motor, o que for maior
	Fluxo de gás de exaustão	+/- 2,5 % da leitura ou +/- 1 % do valor do máximo do motor, o que for maior
Outros parâmetros essenciais	Temperaturas ≤ 600 K	+/- 2 K absoluto
	Temperaturas > 600 K	+/- 1 % da leitura
	Pressão do gás de exaustão	+/- 0,2 kPa absoluto
	Depressões no ar de admissão	+/- 0,05 kPa absoluto
	Pressão atmosférica	+/- 0,1 kPa absoluto
	Outras pressões	+/- 0,1 kPa absoluto
	Umidade relativa	+/- 3 % absoluto
	Umidade absoluta	+/- 5 % da leitura
	Fluxo do ar de diluição	+/- 2 % da leitura
	Fluxo do gás de exaustão diluído	+/- 2 % da leitura

Fonte: NBR ISO 8178-1 (2012)

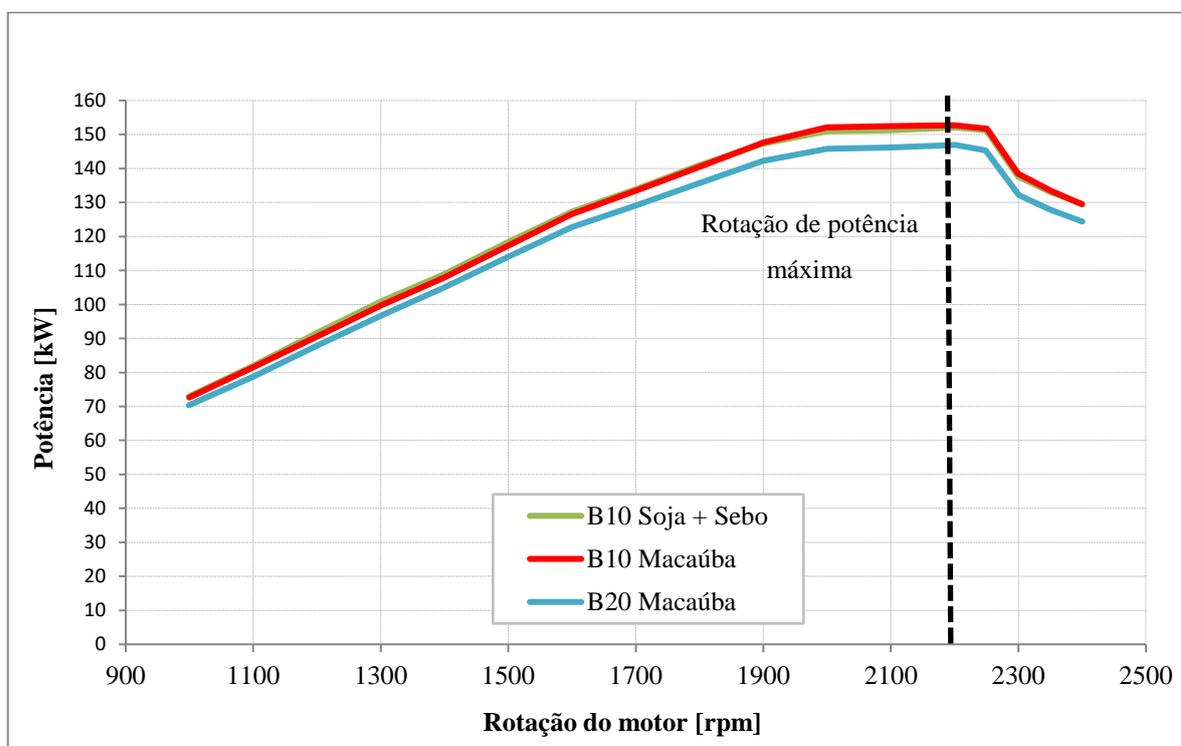
6 RESULTADOS

Neste capítulo é realizado um detalhamento dos testes de desempenho e emissões do motor N67 operando com misturas de 10 e 20% de biodiesel de macaúba em comparação com o diesel comercial.

6.1 Desempenho do motor operando com biodiesel de macaúba

Potência - O Gráfico 16 apresenta as curvas de potência do motor a plena carga, abastecido inicialmente com B10 comercial (soja + sebo), considerado doravante combustível de referência, e em seguida, com misturas experimentais de B10 e B20 macaúba. As curvas foram realizadas de acordo com ISO 14396. A curva é composta por medições realizadas a cada 50 rpm, no intervalo compreendido entre 1000 e 2400 rpm.

Gráfico 16: Potência do motor



O sistema de injeção eletrônica *common rail* opera através da injeção de volumes constantes de combustível, o que causa redução de potência em casos de menor densidade,

uma vez que uma massa menor de combustível será injetada, com menor conteúdo energético. Obteve-se 846 kg/m^3 para o combustível de referência, assim como 835 e 841 kg/m^3 para as misturas experimentais de 10 e 20% de diesel fóssil + biodiesel de macaúba, respectivamente (Tabela 26). Os valores encontram-se em conformidade com os limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 26: Densidade do biodiesel de macaúba

Combustível	Densidade (kg/m^3)
Referência (B10 soja + sebo)	846
B10 macaúba	835
B20 macaúba	841

Observam-se curvas de potência praticamente sobrepostas quando se compara o B10 de macaúba com o B10 de referência (soja + sebo). Os valores variaram entre $+0,85$ e $-1,15\%$ (Tabela 27), enquanto o desvio máximo estabelecido pela norma é de $\pm 2\%$.

Tabela 27: Potência operando com biodiesel B10

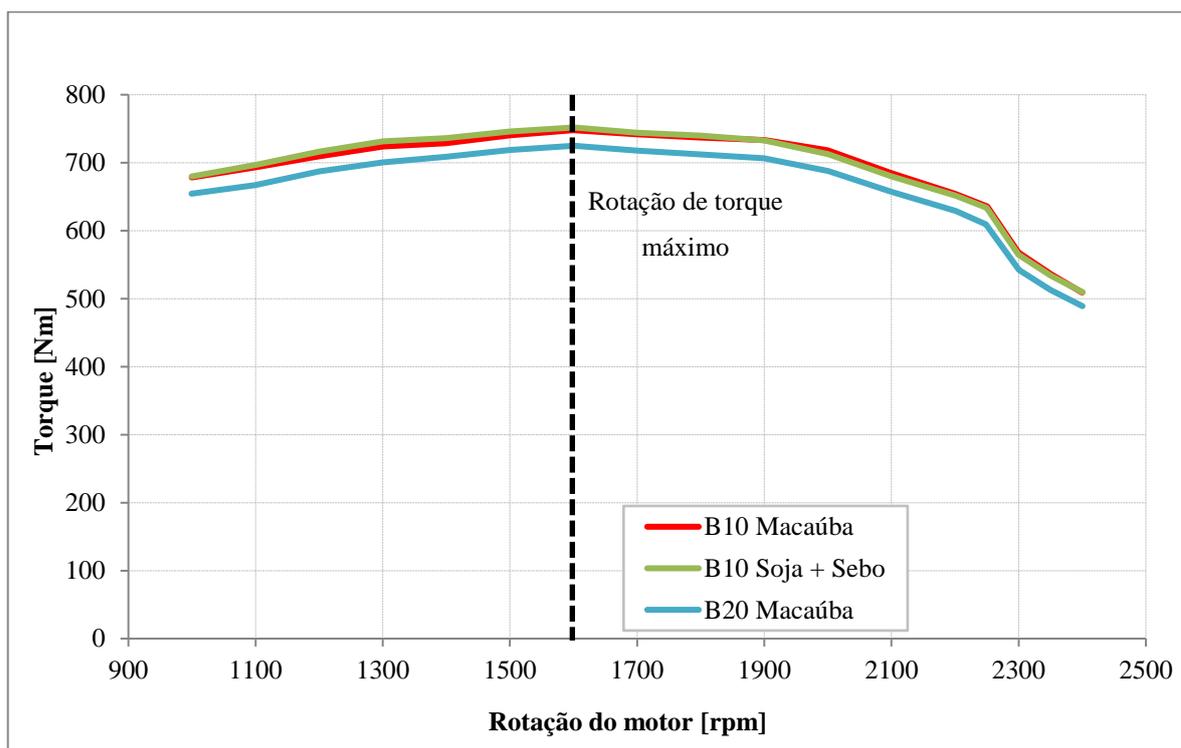
Rotação do motor [rpm]	Potência B10 (soja + sebo) [kW]	Potência B10 (macaúba) [kW]	Diferença [kW]	Diferença [%]
2200	152,1	152,7	0,64	0,42
2100	151,2	152,5	1,28	0,85
2000	151,0	152,1	1,14	0,75
1900	147,3	147,7	0,33	0,23
1800	140,9	140,5	-0,44	-0,31
1700	133,8	133,5	-0,37	-0,28
1600	127,3	126,5	-0,82	-0,64
1500	118,4	117,4	-1,09	-0,92
1400	108,9	107,8	-1,10	-1,01
1300	100,9	99,8	-1,16	-1,15
1200	91,7	90,5	-1,26	-1,37
1100	81,9	81,5	-0,38	-0,46
1000	73,0	72,6	-0,35	-0,48

Observa-se uma diferença maior em relação ao combustível de referência (em média $3,65\%$), ao abastecer-se com mistura experimental de 20% de biodiesel de macaúba (B20), e

3,39% de redução de potência em 2200 rpm. O aumento do percentual de mistura de biodiesel acarreta a diminuição do poder calorífico do combustível, portanto espera-se tal redução na potência do motor.

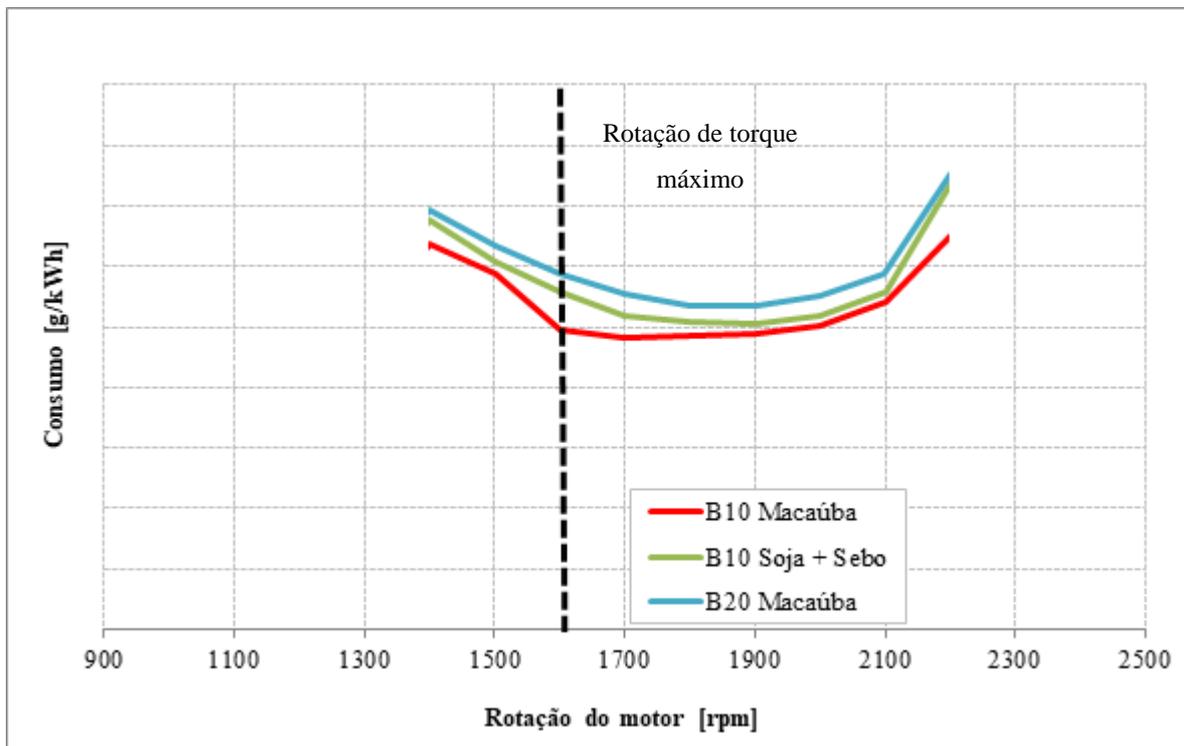
Torque - Segue um comportamento semelhante ao da potência, com curvas praticamente sobrepostas (Gráfico 17). Aos 1.600 rpm, região de torque máximo declarado pelo fabricante, percebe-se uma redução de 0,55% do torque em relação ao diesel comercial de referência (B10 soja + sebo). Tais variações encontram-se em conformidade com a tolerância estabelecida pela norma. Testando-se a mistura de biodiesel de macaúba em 20%, percebe-se uma redução ainda maior, como esperado, de 3,59% na mesma rotação.

Gráfico 17: Torque do motor



Consumo de combustível - Ao longo de toda a faixa de operação do motor, obteve-se menor SFC utilizando-se B10 de macaúba em comparação com o biodiesel B10 comercial, o que corresponde a uma diferença média de consumo de -1,99% em massa, em conformidade com os valores de tolerância estabelecidos pela norma (Gráfico 18).

Gráfico 18: SFC - Consumo específico do motor



Retirou-se a escala do eixo de consumo intencionalmente, conforme solicitação do fabricante do motor, por se tratar de dados confidenciais. Na rotação de torque máximo declarado pelo fabricante (1600 rpm), o consumo teve uma diferença de -3,11%. Esse valor está dentro da margem de erro estabelecida pela norma ISO 8178, ou seja +/- 2%. Admitindo-se que nessa rotação o consumo de B10 de macaúba atingisse o limite inferior de -2% e por outro lado, o consumo de B10 comercial atingisse o limite superior +2%, os valores ficariam praticamente sobrepostos, o que demonstra a compatibilidade dos dois combustíveis.

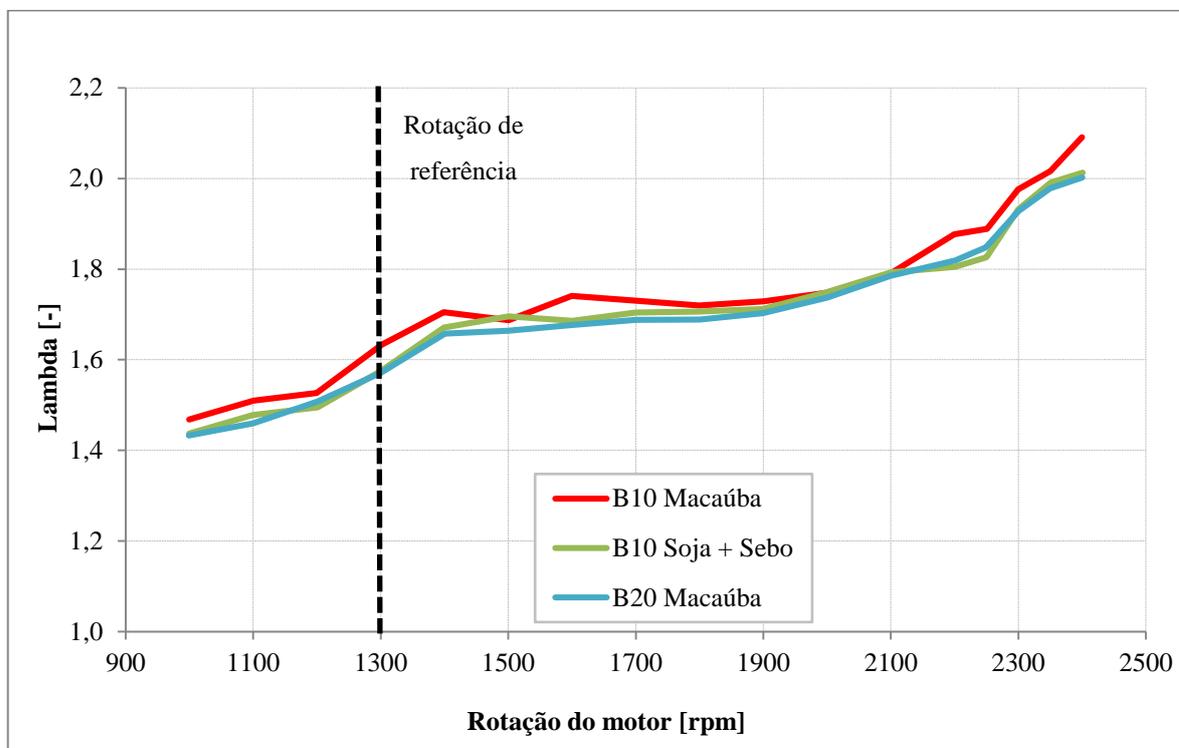
Abastecendo-se com B20 de macaúba, percebe-se o incremento médio do consumo em +1,35% em relação ao combustível de referência, sendo +1,40% na rotação de torque máximo. Isso é um comportamento esperado no caso de aumento do percentual de biodiesel, independente da matéria prima, e é causado pelo menor poder calorífico da mistura B20 em relação ao B10 devido ao maior conteúdo de oxigênio.

Razão ar combustível - Obteve-se lambda em média 1,70% maior com o motor abastecido com B10 de macaúba, em comparação com o combustível de referência (B10 soja

+ sebo), como demonstrado no Gráfico 19. Obteve-se lambda em média 0,5% menor que o combustível de referência, ao abastecer com B20 macaúba.

Tomando-se como exemplo 1300 rpm, os valores de lambda obtidos foram 1,63 para macaúba e 1,58 para o combustível de referência, e o mesmo valor para B20 de macaúba. Trata-se de uma pequena diferença, mas os valores de NO_x, HC, CO e MP seguem uma tendência de redução à medida que lambda aumenta, entre 1,0 e 2,0.

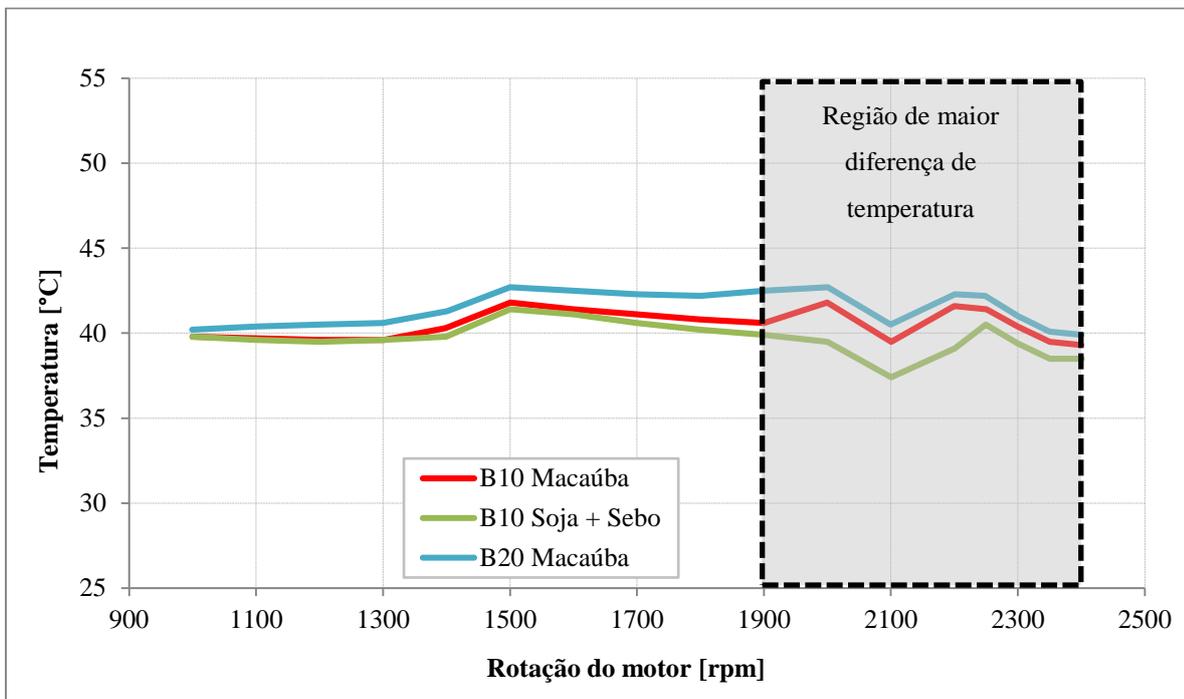
Gráfico 19: Lambda do motor



Temperatura do ar no coletor de admissão - Considerando-se toda a curva de desempenho, obteve-se uma temperatura média de 40° C do ar na entrada do coletor de admissão quando abastecido com combustível de referência e 41° C quando abastecido com B10 macaúba. Obteve-se 42° C com B20 macaúba (Gráfico 20). Entre 1900 e 2400 rpm, nota-se um descolamento entre os gráficos, estando em média a temperatura do motor abastecido com B10 de macaúba maior em 2° C. Na faixa de torque máximo (1600 rpm), obteve-se 41° C quando abastecido com B10 de macaúba, o mesmo em relação ao

combustível de referência. Abastecido com B20, 43° C. A temperatura ambiente foi de 24° C em média durante a execução dos testes com ambos os combustíveis.

Gráfico 20: Temperatura do ar na admissão no motor

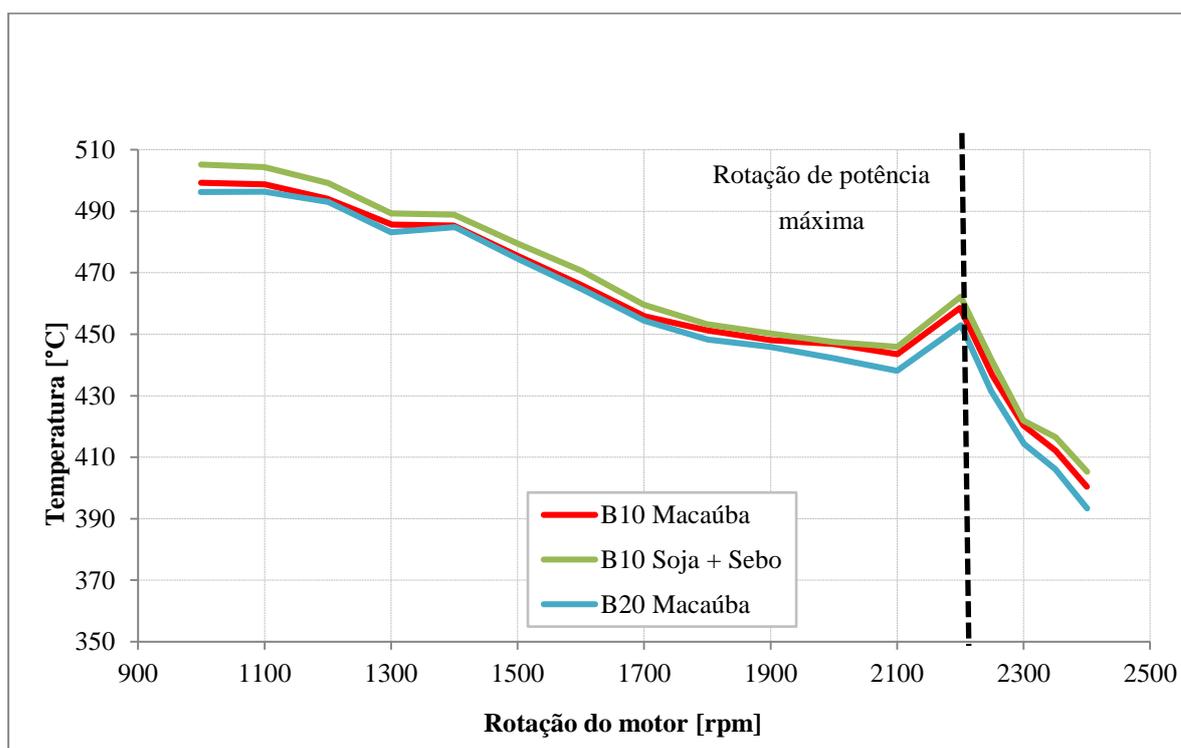


Temperatura dos gases de exaustão na saída do turbo compressor - Observou-se que as temperaturas se mantiveram muito próximas por toda a faixa de operação do motor, com uma diferença média de -4 °C quando operando com B10 de macaúba, em comparação ao biodiesel comercial (soja + sebo). Esses valores estão dentro do desvio permitido pela norma ISO 8178 (+/- 1% para valores acima de 600 K) Quando operando com B20, a diferença foi de -7 °C (Gráfico 21).

Temperaturas entre 400 e 500° C são favoráveis para o correto funcionamento dos sistemas de pós-tratamento de emissões de poluentes, como catalisadores baseados na oxidação por NO₂ ou mesmo catalisadores SCR. Mesmo com uma redução de até 7° C, o motor abastecido com biodiesel de macaúba apresenta temperaturas aceitáveis para correto funcionamento de sistemas de pós-tratamento. Este motor cumpre com os limites de emissões de poluentes estabelecidos pela legislação, utilizando apenas EGR interno, não sendo necessária a utilização de qualquer catalisador. Observa-se a redução gradativa de

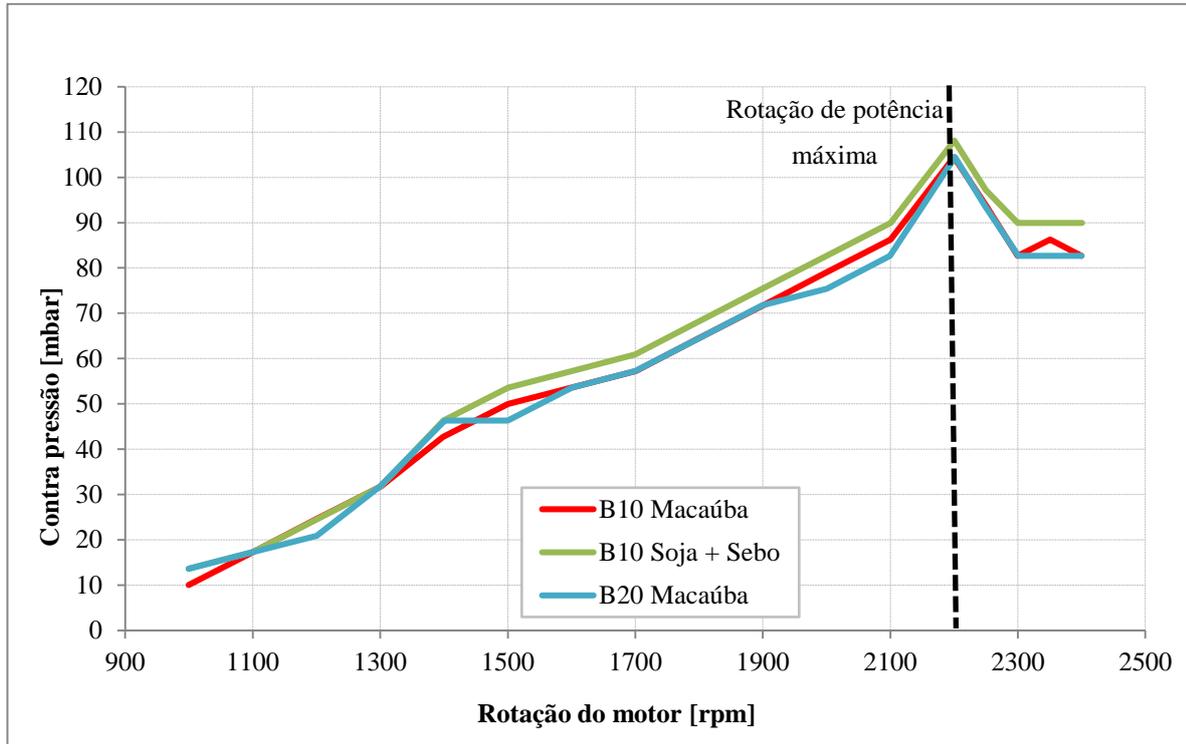
temperatura à medida que se aumenta a rotação do motor. Isso se deve ao aumento da vazão mássica de gases de exaustão, aumentando a velocidade espacial e consequentemente ocasionando uma maior lavagem da câmara de combustão.

Gráfico 21: Temperatura de exaustão do motor



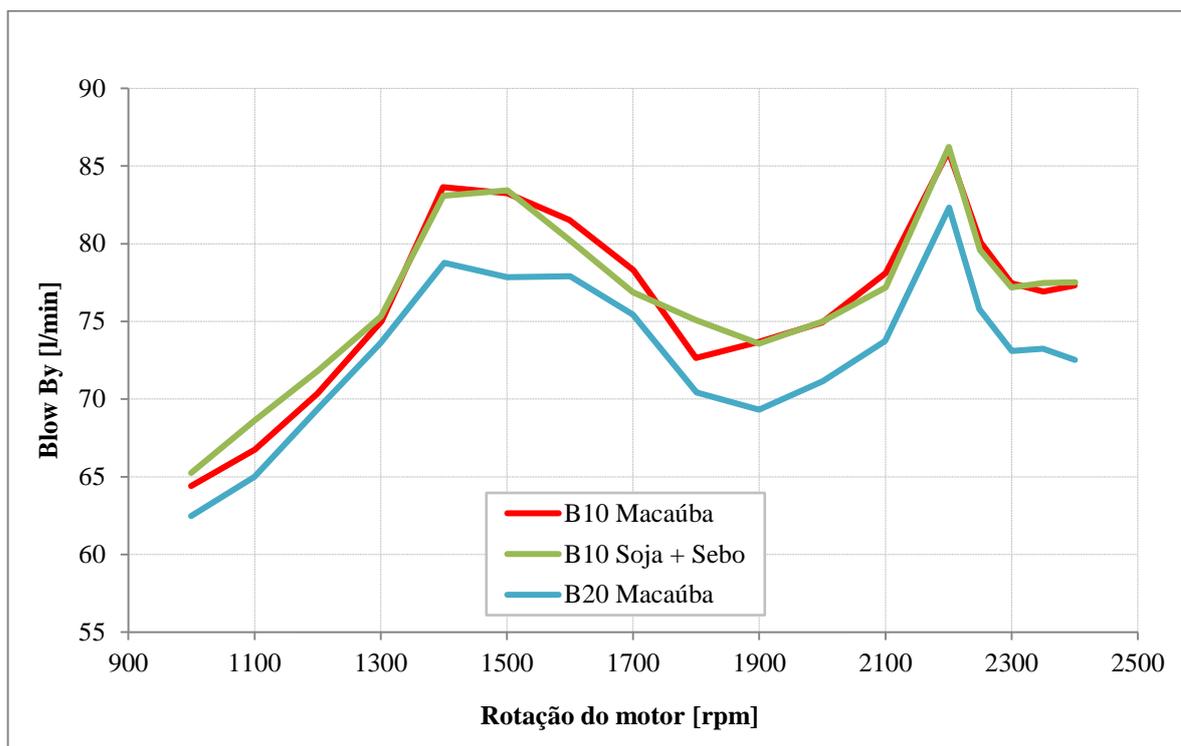
Contra pressão no sistema de exaustão - A contra pressão é medida na rotação de potência máxima (2.200 rpm) e o valor é aceitável para esta configuração de motor quando está abaixo de 110 mbar. Assim, identificou-se que a contra pressão do motor foi 104,47 mbar, com ambos 10 ou 20% de biodiesel de macaúba, uma redução de 3,63 mbar em relação ao combustível de referência (Gráfico 22). Menores contra pressões favorecem menor consumo de combustível.

Gráfico 22: Contra pressão no sistema de exaustão do motor



Blow-by - Os gases de *blow-by* contêm hidrocarbonetos não queimados, resultantes de combustão completa ou incompleta, vapor de água, fuligem e resíduo de carbono. De acordo com a Resolução CONAMA 16 de 1995, Art. 5º, motores turbo alimentados destinados a veículos pesados são dispensados do controle de gases do cárter desde que a emissão seja no máximo 1,3% da vazão do ar admitido pelo motor. Calculou-se o percentual através da razão entre o valor médio de *blow-by* ao longo da curva de desempenho do motor e a vazão mássica média do ar de admissão, convertida de m³/h para l/min. Obteve-se o valor de 0,81% com B10 macaúba, valor em conformidade com a legislação. Abastecido com B20 macaúba, o *blow-by* apresentou-se ainda menor que os valores obtidos com combustível de referência (Gráfico 23).

Gráfico 23: Blow-by no motor



6.2 Emissões no motor operando com biodiesel de macaúba

Óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados (NOx + HC) – Os óxidos de nitrogênio se associam com outras emissões e provocam chuva ácida, que causa sérios danos a florestas e plantações, e *smog* fotoquímico, e causa irritações a mucosas em geral, entre outros efeitos. Os hidrocarbonetos não queimados (HC) da mesma forma provocam irritações em mucosas, entre outros problemas. Por isso é obrigatório o controle dessas duas emissões, que são somadas conforme Resolução CONAMA 433 de 2011 para homologação de tratores agrícolas, em função de seus efeitos similares. O gráfico 24 e a tabela 28 mostram as medições de NOx e HC do motor abastecido com as misturas B10 e B20 de macaúba, em comparação com o diesel comercial.

Abastecido com biodiesel comercial, emitiu-se em média 3,55 g/kWh de NOx + HC, enquanto com biodiesel de macaúba, emitiu-se em média 3,43 g/kWh quando abastecido com B10. Isso não representa uma redução efetiva de emissões, pois a diferença de -3,38% está dentro da margem de tolerância do teste, que é de +/-2%. Ou seja, se as emissões com

macaúba atingissem o limite superior, e ao mesmo tempo as emissões com B10 comercial atingissem o limite inferior, os valores seriam praticamente coincidentes. Com B20, a diferença torna-se maior, -5,35%. Tal diferença corresponde a uma redução efetiva, pois tal valor encontra-se acima das margens de tolerância de +/- 2% para o teste.

Gráfico 24: Emissões de NOx + HC

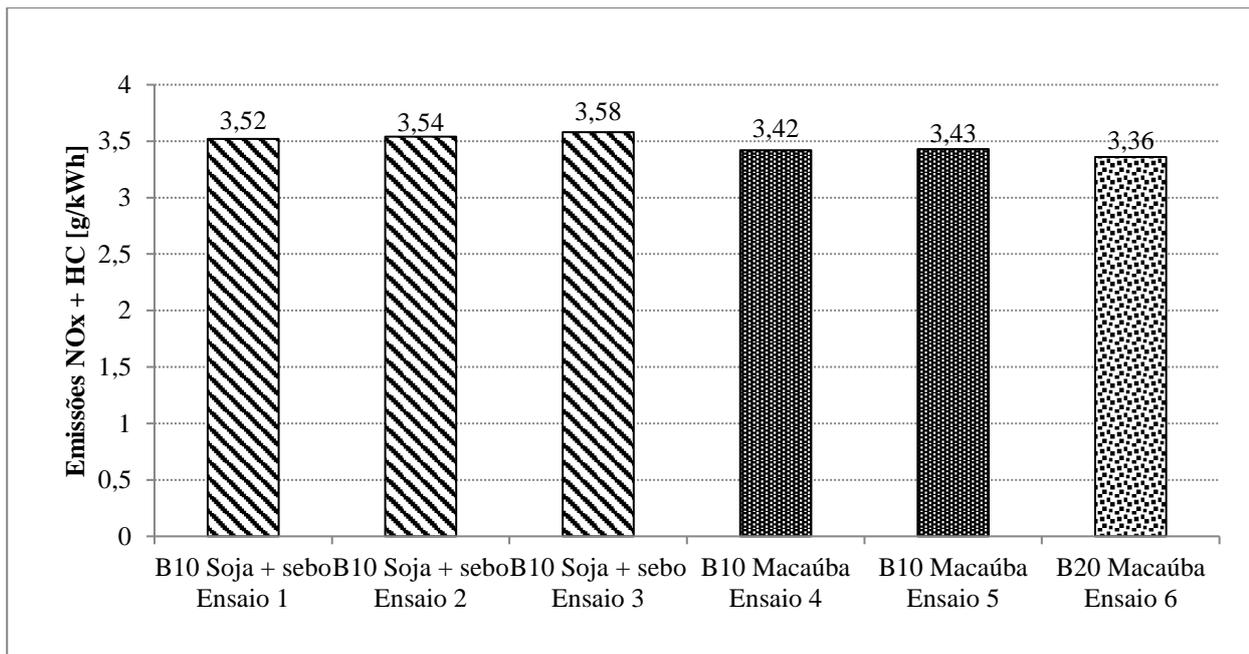


Tabela 28: Emissões de NOx + HC

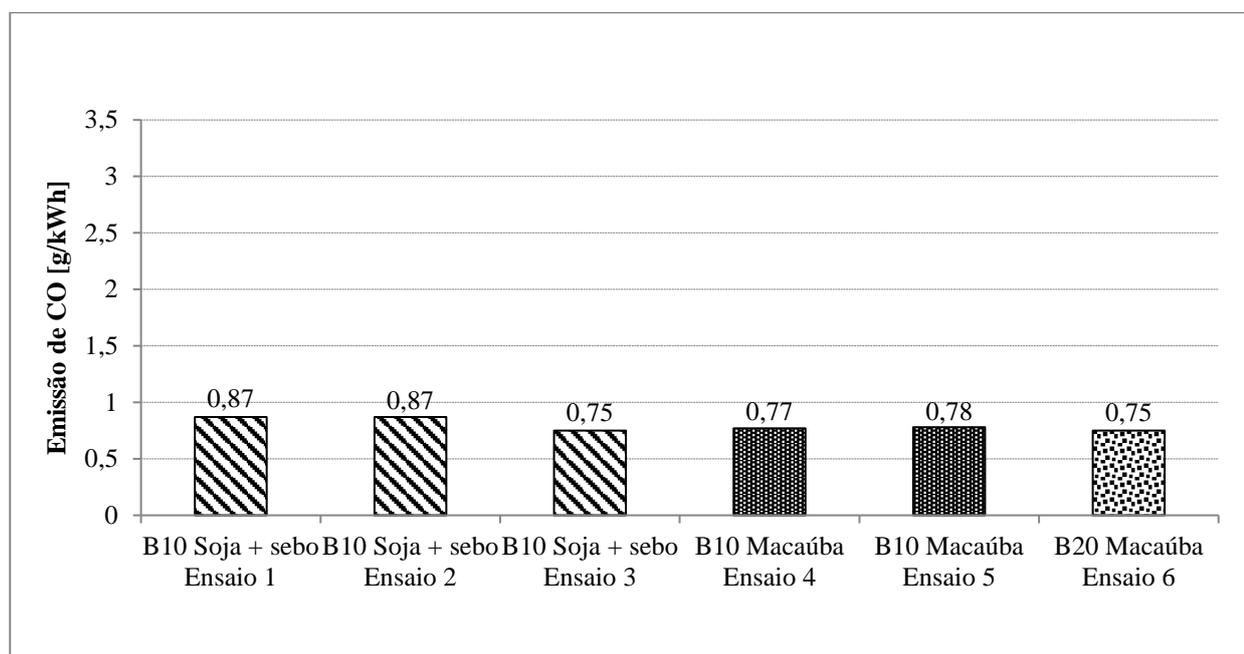
Combustível utilizado	Número do Ensaio NRSC (NBR ISO 8178)	Emissões de NOx + HC [g/kWh]	Limite [g/kWh]
Soja + sebo	B10	1	4,00
		2	
		3	
Macaúba	B10	4	
		5	
	B20	6	

Analisando-se as temperaturas dos gases de exaustão durante os ciclos NBR ISO 8178, percebe-se uma diferença de 3,73%, sendo mais baixas as temperaturas com macaúba (356,5° C) do que operando com biodiesel comercial de soja + sebo (370,3° C), conforme tabela 29. Menores temperaturas nos gases de exaustão indicam a ocorrência de menores temperaturas de combustão, que por sua vez geram menos óxidos de nitrogênio.

Tabela 29: Temperatura de exaustão no motor

Ciclo do teste NRSC	Fator de ponderação	Temperatura gases exaustão (macaúba) [°C]	Temperatura X Fator de ponderação	Temperatura gases exaustão (Soja + Sebo) [°C]	Temperatura X Fator de ponderação
1	0,15	463,2	69,48	465,5	69,8
2	0,15	420,2	63,03	425,9	63,9
3	0,15	367,2	55,08	382,0	57,3
4	0,10	215,8	21,58	235,1	23,5
5	0,10	473,1	47,31	491,2	49,1
6	0,10	450,7	45,07	470,1	47,0
7	0,10	385,9	38,59	412,1	41,2
8	0,15	108,8	16,32	122,9	18,4
Média			356,5		370,3

Monóxido de carbono (CO) - O gráfico 25 e a tabela 30 apresentam as emissões de CO do motor abastecido com biodiesel de macaúba em comparação com diesel comercial B10 contendo soja + sebo. Observa-se que o motor emitiu em média 0,83 g/kWh de CO quando operando com biodiesel B10 comercial soja + sebo, enquanto emitiu 0,78 g/kWh com biodiesel B10 de macaúba, o que corresponde a uma diferença de 6%. Tal valor corresponde a uma tendência de redução efetiva de emissões, pois se com B10 de macaúba elas estiverem no seu limite superior de +2,5%, serão ainda menores que aquelas com B10 comercial em seu limite inferior de -2,5%.

Gráfico 25: Emissões de CO

O B10 de macaúba teve ponto de fulgor 52,2 °C, enquanto o B10 comercial apresentou ponto de fulgor mais alto, 61°C. Outra característica do B10 de macaúba foi a recuperação de 95% do volume destilado a uma temperatura de 340,1 °C, enquanto a 339 °C, apenas 85% do volume de B10 comercial havia sido recuperado. Tais características proporcionam uma queima mais completa com menores emissões de CO, ocasionada por maior concentração de oxigênio (+0,73%) e maior presença de compostos de menor peso molecular, contendo entre 8 e 16 átomos de carbono (Tabela 30).

Tabela 30: Emissões de CO

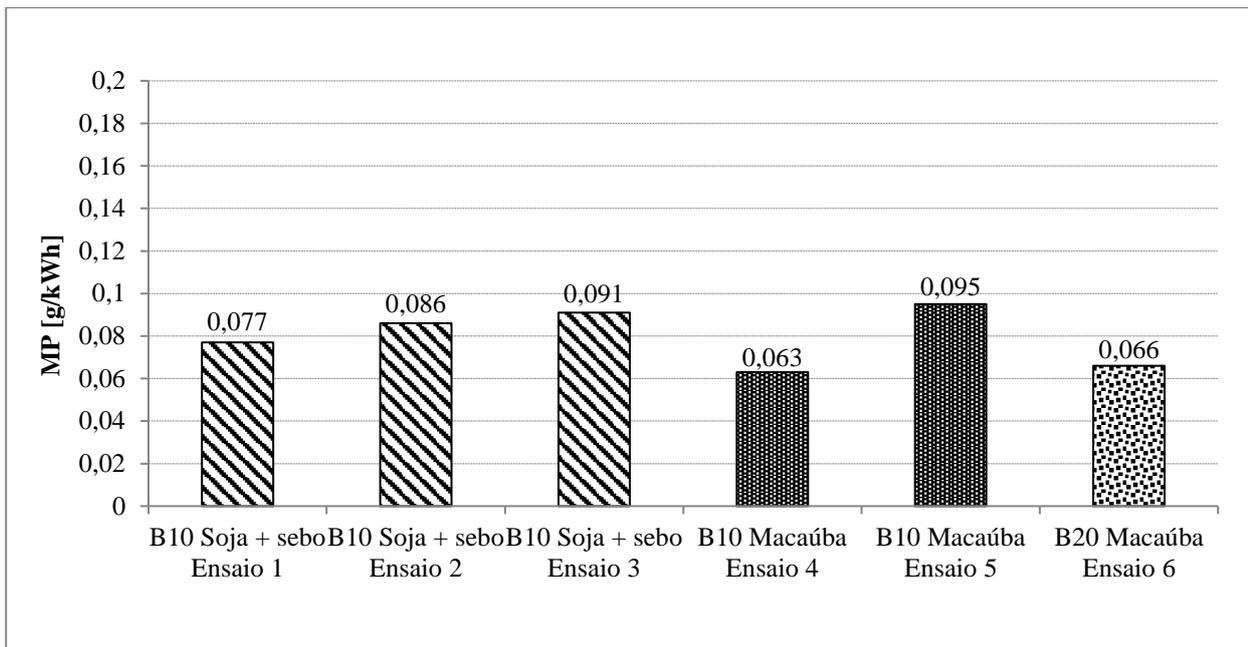
Combustível utilizado	Número do Ensaio NRSC (NBR ISO 8178)	Emissões de CO [g/kWh]	Limite [g/kWh]
Soja + sebo	B10	1	3,50
		2	
		3	
Macaúba	B10	4	
		5	
	B20	6	

Abastecendo-se com B20 de macaúba, as emissões de monóxido de carbono tornaram-se ainda mais baixas. Ambos são valores muito baixos, que asseguram a homologação do motor. A macaúba apresentou a tendência de redução de emissões de monóxido de carbono em comparação com o biodiesel de soja + sebo, podendo chegar a uma redução de cerca de 10% caso o motor seja abastecido com B20.

Material Particulado (MP) - As emissões obtidas com o motor abastecido com biodiesel de macaúba aparecem listadas na tabela 31, em comparação com soja + sebo. Obteve-se 0,079 g/kWh como valores médios de emissões de material particulado quando o motor foi abastecido com biodiesel B10 de macaúba, enquanto com biodiesel comercial de soja + sebo, obteve-se o valor de 0,085 g/kWh. Ambos os valores são aceitos para homologação do motor, mas a macaúba apresenta uma diferença de -7,17% na emissão de material particulado. Isso representa uma tendência de redução efetiva, pois se as emissões com B10 de macaúba estiverem em seu limite superior de +2,5%, ainda assim estarão abaixo das emissões de B10 comercial em seu limite inferior de -2,5%, devido ao maior conteúdo de oxigênio descrito no item anterior. Quando abastecido com B20 de macaúba, a diferença na emissão de material particulado foi ainda maior, -16,5% (Tabela 31 e Gráfico 26).

Tabela 31: Emissões de material particulado

Combustível utilizado		Número do Ensaio NRSC	Emissões de MP [g/kWh]	Limite [g/kWh]
Soja + sebo	B10	1	0,077	0,200
		2	0,086	
		3	0,091	
Macaúba	B10	4	0,063	
		5	0,095	
	B20	6	0,066	

Gráfico 26: Emissões de material particulado

Dióxido de carbono (CO₂) - O gráfico 27 e a Tabela 32 demonstram as emissões de CO₂. Obteve-se em média 708,67 g/kWh quando o motor operou com biodiesel de soja + sebo e 695,50 g/kWh operando com B10 de macaúba. Os valores mostram emissões praticamente iguais, pois a variação média de 1,75% não representa necessariamente uma redução de emissões de CO₂, pois está dentro da faixa de tolerância estabelecida pela norma.

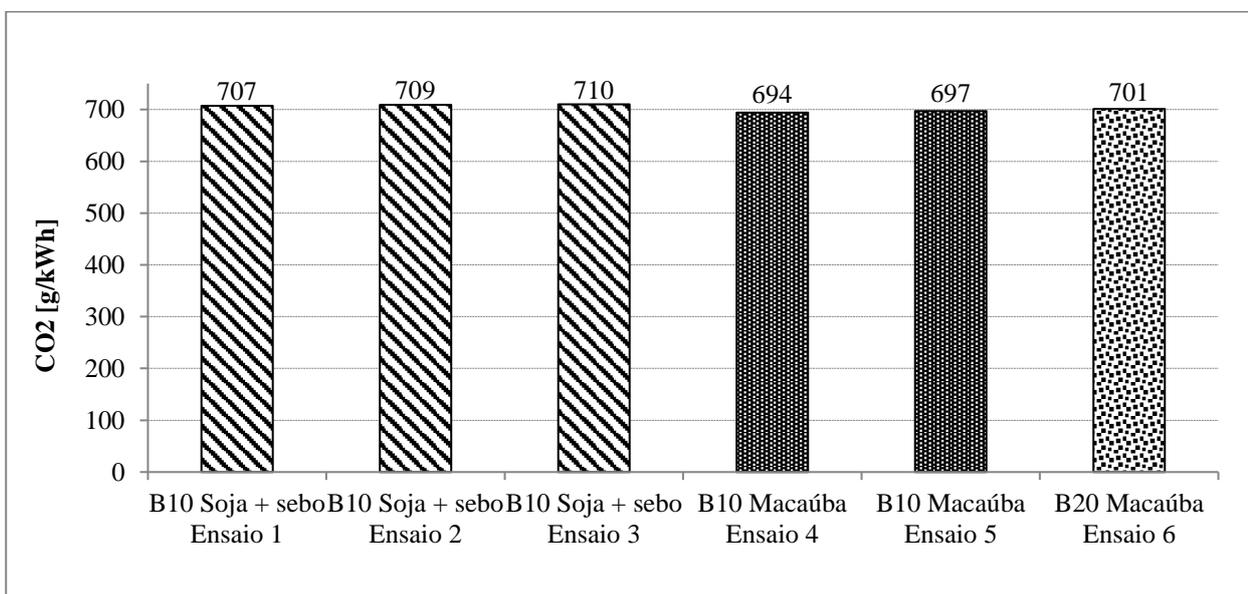
Gráfico 27: Emissões de CO₂

Tabela 32: Emissões de CO₂

Combustível utilizado	Número do Ensaio	Emissões de	Limite
	NRSC (NBR ISO 8178)	CO₂ [g/kWh]	[g/kWh]
Soja + sebo	B10	1	707
		2	709
		3	710
Macaúba	B10	4	694
		5	697
	B20	6	701

A Tabela 33 apresenta um resumo de todas as medições realizadas com o biodiesel de macaúba em comparação com o diesel comercial

Tabela 33: Resumo dos testes com biodiesel de macaúba

Parâmetro	Macaúba	
	Atende especificação/ legislação	Em comparação com soja + sebo
Potência	Sim	> 0,4% (B10) <3,4% (B20)
Torque	Sim	<0,6% (B10) <3,6% (B20)
Consumo específico de combustível	Sim	<3,1% (B10) >1,4% (B20)
Lambda	NA	NA
Temperatura do ar na admissão	Sim	Igual (B10) >4,9% (B20)
Temperatura dos gases de exaustão	Sim	< 4° C (B10) < 7° C (B20)
Contra pressão na linha de exaustão	Sim	<3,63 mbar (B10 / B20)
Blow-by	Sim	NA
Emissões de NOx + HC	Sim	<3,4% (B10) <5,4% (B20)
Emissões de CO	Sim	<6,0% (B10) <10% (B20)
Emissões de Material Particulado	Sim	<7,2% (B10) <17% (B20)
Emissões de CO₂	NA	<1,8% (B10) <1,1% (B20)

NA = Não aplicável

7 CONCLUSÕES

O biodiesel produzido a partir da macaúba demonstrou em testes laboratoriais desempenho compatível com o biodiesel comercializado hoje no mercado brasileiro, que é basicamente composto por soja + sebo. As emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, material particulado e dióxido de carbono mantiveram-se praticamente as mesmas em comparação com o diesel comercial, atendendo aos limites estabelecidos pela legislação para motores agrícolas.

Sozinha, sem a necessidade de mistura com outra fonte de matéria prima para correção de propriedades, a macaúba proporciona lubricidade e índice de cetano aceitáveis, entre outras características. O óleo de macaúba é composto em sua maior parte por moléculas insaturadas (contém apenas uma ligação dupla entre os átomos de carbono), enquanto a soja contém em sua maioria moléculas poli insaturadas (duas ou mais ligações duplas). Isso torna o biodiesel de macaúba menos susceptível à ação do oxigênio, minimizando efeitos nocivos como corrosão de componentes de injeção de combustível no motor ou entupimento prematuro de filtros.

O presente trabalho abre oportunidades para futuros estudos, como por exemplo, aqueles relacionados ao envelhecimento de amostras de biodiesel de macaúba em comparação com biodiesel comercial. Testes de tratores operando em diferentes climas e rotinas de trabalho fazem-se necessários para acompanhamento de eventuais falhas, determinação de disponibilidade física e cálculos de custos de manutenção.

Também deve ser verificada a durabilidade e impactos sobre o sistema de injeção em caso de longas paradas, como período de entressafras ou permanência em pátios de montadoras ou concessionários. Extensão dos testes de emissões e desempenho às aplicações rodoviárias abrirá uma janela de oportunidades para utilização em frotas de ônibus urbanos, veículos comerciais leves, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIEIRAS, E. C. G. et al. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydro esterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low cost biocatalysts – 2014 – <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.069>

A LAVOURA. Potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do cerrado. Revista A Lavoura, ano 114, nº 682, Fevereiro/2011, p. 42-43.

AMARAL, F. P. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata (jacq.) Lodd. ex mart*]. 2007. 52f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de Concentração em Energia na Agricultura)- Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2007.

AQUINO, F. G.; DA SILVA, M. R.; RATTER, J. A.; & FELIPE, J. Distribuição geográfica das espécies *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood ex. Mart. e Caryocar brasiliense Cambess. no bioma Cerrado. In: Simpósio Nacional Cerrado: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais, 9, 2008, Brasília.

AVL – Disponível em <<https://www.avl.com/-/avl-smoke-meter>> Acesso em:19 Abril. 2019.

AVL – Disponível em <https://www.avl.com/testing-solutions-for-tractors/-/asset_publisher/gYjUpY19vEA8/content/avl-ama-i60-exhaust-measurement-system> Acesso em:19 Abril. 2019.

BARBOSA, R. L.; VOLPATO, C. E. S.; LAURINDO, G. M.; MARTINS, V. R. B.; NETO, P. C.; FRAGA, A. C. “Teste dinamométrico em um trator utilizando misturas de biodiesel de macaúba” – 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel – Natal/RN (2016).

BIOMINAS. Manual de instalação e operação da Usina Modular BA50F.

BOSCH Diesel Engine Management. Systems and Components (2014).

BRÄNNSTRÖM, H.; KUMAR, H.; ALÉN, R. Current and potential biofuel production from plant oils – <https://doi.org/10.1007/s12155-018-9923-2> (2018)

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C., ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil (2015), doi: 2015.04.125.

CONAMA, Resolução 433 de 2011.

COSTA, C. F. Solos e outros fatores ambientais associados à diversidade fenotípica de macaubais no estado de São Paulo. 2009. 54f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical Área de Concentração em Gestão dos Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônômico, Campinas, 2009.

CHRISTENSEN, E., McCORMICK, R., SIGELKO, J., JOHNSON, S. et al., "Impact of a Diesel High Pressure Common Rail Fuel System and Onboard Vehicle Storage on B20 Biodiesel Blend Stability," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 9(1):2016, doi:10.4271/2016-01-0885

FERNÁNDES-COPPEL, I. A.; EVARISTO, A. B.; GUIMARÃES, A. C.; GIL, J. M.; GARCIA, L. M. N.; RAMOS, P. M. "Life cycle analysis of macaúba palm cultivation: A promising crop for biofuel production", *Industrial Crops & Products* – <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.036> (2018).

FETRANSPOR – Programa ambiental - Rio de Janeiro, 2009.

FEV Software and Testing Solutions – Disponível em <<https://www.fev-sts.com/de/solutions/products/control/asynchronous-drive-dynacraft.html>> Acesso em: 19 Abril. 2019.

FGV - Caderno Energia – Biocombustíveis – Ano 4, no. 8 - ISSN 2358-5277 (2017)

FOGAÇA, J. R. V. "Alimentos e Biocombustíveis"; Brasil Escola. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/alimentos-biocombustiveis.htm>>.

FONSECA, H. – Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais – Anais da E.S.A. Vol. XXXI – 1974.

GONÇALVES D.B., BATISTA, A. F., RODRIGUES M. Q. R. B., NOGUEIRA, K. M. V., SANTOS, V. L. – "Ethanol production from macaúba (*Acrocomia aculeata*) presscake hemicellulosic hydrolysate by *Candida boidinii* UFMG14", *Bioresource Technology* – <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.075>.

GOULART, S. M. “Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel” – Viçosa, MG, 2014.

HEYWOOD, J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals; McGraw-Hill Book CO.; New York (1988).

KNOTHE, G. “Biodiesel and renewable diesel: A comparison”. Prog Energy Combust Sci 36:364-373. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.004> (2010).

KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Selection of potential oils for biodiesel production – <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032> (2015).

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. “Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos”. Química Nova, vol. 32 nº. 6 – São Paulo (2009).

LORENZI, G. M. A. C. “*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex. Mart. – ARECACEAE: BASES PARA O EXTRATIVISMO SUSTENTÁVEL. 2006. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

MIRISOLA FILHO, L.A. “Cultivo e processamento do coco macaúba para produção de biodiesel”. Viçosa: Centro de Produções Técnicas, (2009).

MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. “Handbook of Diesel Engines” – BOSCH - DOI 10.1007/978-3-540-89083-6.

MORBI, F. Produtores investem na versatilidade da macaúba – Jornal Estado de Minas 17/07/2017.

NUCCI, S. M. NEW WORLD FRUITS - Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genética de população de macaúba. Dissertação (Mestrado em agricultura tropical e subtropical). 82p. Instituto Agronômico, São Paulo (2007).

NREL – Biodiesel Handling and Use Guide - Fourth Edition - NREL/TP-540-43672 Revised January 2009 – DOI 10.2172/938562.

OTHMAN, M. F.; ADAM, A.; NAJAFI, G.; MAMATA, R. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review - <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.140> (2017).

PETROBRAS, Manual técnico do Diesel S-10 (2012).

PLATH, M.; MOSER, C.; BAILIS, R.; BRANDT, P.; HIRSCH, H.; KLEIN, A.; WALMSLEY, D.; WEHRDEN, H. “A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of *Acrocomia aculeata* under current and future climate conditions” - <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.009> (2016).

SILVA, J. C. “Macaúba: fonte de matéria prima para os setores alimentício, energético e industrial”. Viçosa, MG, 2007.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. “Production of Cold-Flow Quality Biodiesel from High-Acidity On-Edible Oils - Esterification and Transesterification of macaúba (*Acrocomia aculeata*) Oil Using Various Alcohols” - *Bioenerg. Res.* (2016) 9:864–873.

SODRÉ, J. B. “Morfologia das palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico”. 2005. 62 f. Monografia- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SOUZA, G.K.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Synthesis of ethyl esters from crude macaúba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production (2015).

TAMILSELVAN, P.; NALLUSAMY, N.; RAJKUMAR, S. A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fueled diesel engines - <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.176> - (2017).

VALENTE, O. S. “Desempenho e emissões de um motor-gerador de energia elétrica operando com Biodiesel” – Belo Horizonte (2007).

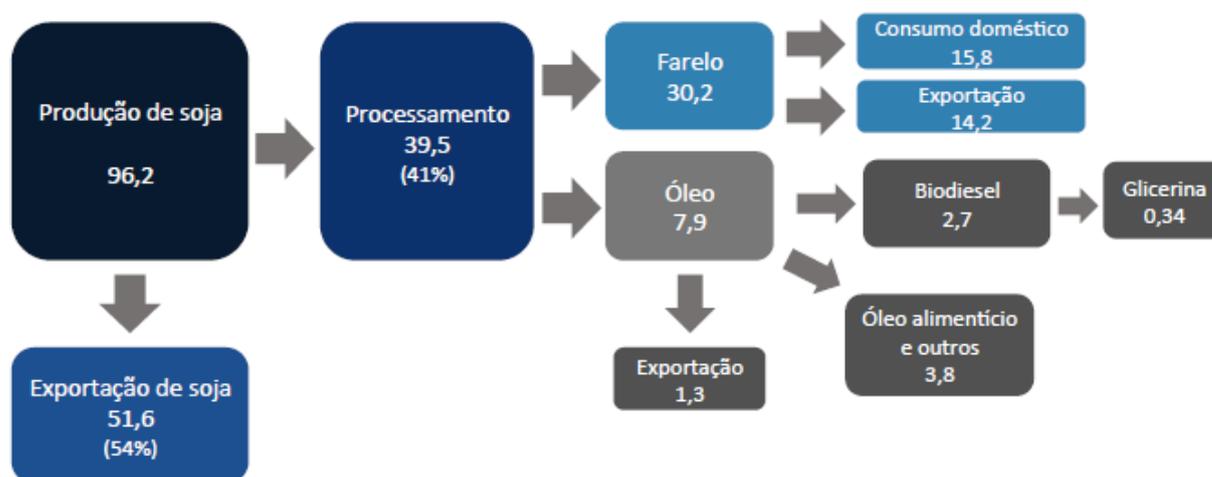
VAN GERPEN, Jon. “Cetane Number Testing of Biodiesel” (2006).

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. “Impact of alcohol on biodiesel production and properties” - <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.048> (2015).

ANEXO A - Complexo da soja

Uma vez que a soja responde por mais de 70% das matérias primas utilizadas na produção brasileira de biodiesel, é relevante abordar um pouco algumas características do mercado dessa commodity. O Brasil é o segundo maior produtor do grão e disputa a liderança das exportações com o maior produtor, os Estados Unidos. Em 2016, o Brasil produziu 96,2 milhões de toneladas de soja e, desse total, exportou 51,6%. No mesmo ano, foram processadas 39,5 milhões de toneladas do grão, uma redução de 3% em relação ao ano anterior. Para 2017, previa-se a produção de 113,2 milhões de toneladas de soja, 18% a mais do que em 2016, das quais 63 milhões de toneladas seriam exportadas e 41 milhões de toneladas seriam processadas.

Figura 27: Logística do complexo da soja (valores 2016 em milhões de toneladas)



Fonte: FGV - Caderno Energia – Biocombustíveis – Ano 4, no. 8 (2017)

Por ser isenta de tributação, a exportação do grão in natura acaba sendo privilegiada, em detrimento do seu processamento, que dá origem ao óleo e ao farelo, produtos de maior valor agregado. Em 2016, O Brasil tinha capacidade para processar 65 milhões de toneladas de soja, mas processou apenas 39,5 milhões de toneladas do grão, o que representa 61% da sua capacidade. A Figura 27 ilustra a logística do complexo da soja, com os valores do ano de 2016. Entre 2010 e 2016, as exportações de soja em grão aumentaram 77% (de 29,1 para 51,6

milhões de toneladas), enquanto o processamento cresceu 11% (de 35,5 para 39,5 milhões de toneladas). As exportações do farelo aumentaram apenas 3% em relação a 2010, mas estimava-se que o volume em 2017 fosse 9% superior ao de 2016. O aumento das exportações de farelo demanda algumas ações governamentais, como a diversificação dos mercados de destino, a resolução de questões tributárias e, também, investimentos em logística.

APÊNDICE A – Cronograma de atividades

ATIVIDADES	2018																
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	
Aquisição do óleo in natura	▨																
Testes e caracterização do óleo (foco na acidez)		▨															
Estudos para redução da acidez			▨														
Redução da acidez do óleo de macaúba				▨													
Produção de Biodiesel										▨							
Testes em dinamômetro											▨						
Análise dos resultados e conclusão do trabalho												▨					
Qualificação																▨	
Defesa																	▨