



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

HEIDER ALEXANDRE FERNANDES DE SOUZA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA ACELERADA DO
BIODIESEL DE SOJA PARA CONTROLE DE SUA
QUALIDADE**

**JUAZEIRO-BA
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

HEIDER ALEXANDRE FERNANDES DE SOUZA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA ACELERADA DO
BIODIESEL DE SOJA PARA CONTROLE DE SUA
QUALIDADE.**

Trabalho apresentado a Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito da obtenção do título de Engenheiro de Produção.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Vivianni Marques Leite dos Santos

**JUAZEIRO-BA
2010**

S729e Souza, Heider Alexandre Fernandes de.
Estudo da degradação térmica acelerada do biodiesel de soja para controle de sua qualidade / Heider Alexandre Fernandes de Souza . -- Juazeiro, 2010.
74f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, para graduação em Engenharia Produção, 2010.

Orientador: Prof^a. Dra. Vivianni Marques Leites dos Santos.

Inclui referências bibliográficas.

1. Biodiesel de soja. 2. Biodiesel - armazenamento. 3. Degradação térmica I. Título. II. Santos, Vivianni Marques Leites dos. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 662.88

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca
SIBI/UNIVASF

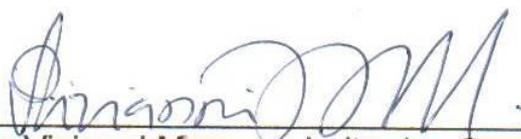
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

FOLHA DE APROVAÇÃO

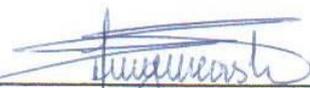
HEIDER ALEXANDRE FERNANDES DE SOUZA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA ACELERADA DO
BIODIESEL DE SOJA PARA CONTROLE DE SUA
QUALIDADE.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Produção, pela Universidade Federal do Vale do São Francisco.



Prof^ª. Dra Viviani Marques Leite dos Santos (UNIVASF).
Orientadora



Prof^ª. MSC. Ana Cristina Gonçalves Castro Silva (UNIVASF).
Avaliadora



Prof. MSC. José de Castro Silva (UNIVASF).
Avaliador

Aprovado pelo Colegiado de Engenharia de produção em
05/07/2010

Dedico a meus avós paternos
Ermelindo Ferreira de Souza e
Conceição Souza, e avós
maternos Walter Batista e
Margarida Fernandes, amo
todos vocês!

AGRADECIMENTOS

Ó Senhor meu DEUS e meu PAI, agradeço ao Senhor por todas as maravilhas que tens feito por mim, agradeço pelas vitórias que tens me dado Senhor. Obrigado por intervir ao meu favor nos momentos difíceis que enfrentei, obrigado por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que tanto me ajudaram.

A essas pessoas gostaria que o Senhor derramasse todo seu amor e sua misericórdia, em especial aos meus Pais Airton e Maria Augusta que tanto me ajudaram e me orientaram, obrigado senhor por ter me dado Pais tão amorosos e especiais senhor.

Obrigado SENHOR por ter irmãos tão maravilhosos, Lucas e Maira vocês são irmãos queridos e especiais, obrigado senhor meu DEUS por ter uma família unida. Obrigado meu DEUS por ter colocado em meu caminho uma mulher especial e sua serva, que me deu uma filha saudável e amável, Nilda e Rayane eu amo vocês.

Ó Senhor meu DEUS o senhor me deu tantas coisas maravilhosas, a minha família, os meus amigos, professores maravilhosos e oportunidades.

Gostaria de agradecer senhor meu DEUS pelos amigos que tenho, amigos de universidade, amigos de infância e os amigos que conquistei ao longo da minha vida Senhor. Agradeço ao Senhor meu PAI por ter me dado uma orientadora tão amiga e paciente, Prof^a. Vivianni que Deus abençoe a senhora e sua família.

Obrigado senhor JESUS pelo seu amor e pelas vezes que veio em meu socorro, obrigado MESTRE pelo ensinamento e pelas bênçãos. Ô senhor meu DEUS obrigado PAI por sua misericórdia, obrigado DEUS pelas bênçãos que o senhor me dá todos os dias, toda honra e toda gloria ao senhor meu DEUS.

AMEM!

RESUMO

As questões econômicas e ambientais impulsionam estudos sobre biocombustíveis, abordando aspectos como viabilidade econômica, rotas tecnológicas e qualidade. Este trabalho consistiu em realizar estudos relacionados a garantia da qualidade do biodiesel em função das condições de armazenamento. Para tanto foi produzido biodiesel de soja, preparadas misturas biodiesel/diesel e em seguida realizados experimentos dependentes e independentes do tempo através de degradações aceleradas nas temperaturas de 80, 100 e 140° C, bem como a manutenção de amostras a temperatura constante próxima da temperatura de armazenamento dos postos de combustíveis. Para determinação da qualidade dessas misturas submetidas a condições específicas de armazenamento, foram monitorados o índice de acidez e o tempo de indução. Para o armazenamento do biodiesel submetido a degradações aceleradas pode-se concluir que a variação do índice de acidez depende mais do tempo do que do número de degradações e que para tempos de armazenamento até 14 semanas ou menos não deve ser utilizado a determinação do índice de acidez como medida de identificação de oxidação, ao passo que pode ser utilizado o tempo de indução que mostrou-se uma análise que pode indicar a ocorrência de degradação em função do seu decréscimo mesmo em tempos curtos de armazenamento. Para o estudo a temperatura constante os resultados mostraram que a degradação das misturas com maior percentual de biodiesel ocorre em maior extensão. Devido a ausência de trabalhos relacionados as condições de armazenamento nos postos de combustíveis, neste trabalho também foi realizado levantamento destas condições nos postos de combustíveis de Juazeiro-BA e Sobradinho-BA.

Palavras-chave: Biodiesel, Degradação Térmica, Qualidade.

ABSTRACT

Economic and environmental issues stimulate studies about biofuels, broaching aspects such as economic viability, technological routes and quality. This research consisted of realizing studies related to biodiesel quality guarantees in terms of stocking conditions. For this purpose, soy biodiesel was produced, mixtures of biodiesel/diesel were prepared and, after that, time-dependent and time-independent experiments were realized by accelerated degradations at temperatures of 80, 100 e 140° C, as well as the maintenance of samples at the constant, near stocking-temperature of gas stations. To determine the quality of these mixtures submitted to specific stocking conditions, the acidity level and the induction time were monitored. In terms of the submitted biodiesel stocking to accelerated degradations, it can be concluded that the the acidity level variance depends more on the time than the number of degradations and that for stocking times of 14 or less weeks, the acidity level determination shouldn't be used as an oxidation identification measure, whereas the induction time, which showed an analysis that can indicate an occurrence of degradation decrease, even in terms of short stocking times, can be used. For this research, the constant temperature of the results showed that the degradation of the mixtures with a major percentage of biodiesel occurred on a large scale. Due to the absence of related studies of stocking conditions at gas stations, an assessment of these conditions was also carried out at gas stations in Juazeiro-BA and Sobradinho-BA.

Keywords: Biodiesel, Thermal Degradation, Quality.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
- B5 – 5% de biodiesel e 95% de diesel fóssil;
- B25 – 25% de biodiesel e 75% de diesel fóssil;
- B50 – 50% de biodiesel e 50% de diesel fóssil;
- B100 – Biodiesel puro;
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento;
- cSt – Centistokes.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
- LPQ – Laboratório de Processos Químicos;
- M.A – Ministério da Agricultura Brasileira;
- MEC – Ministério da Educação;
- MIC – Ministério da Indústria e Comércio;
- PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel;
- PROALCOOL – Programa Nacional do Álcool;
- PRONAF – Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....	10
1.1 introdução.....	10
1.2 OBJETIVOS.....	12
1.2.1 Objetivo geral.....	12
1.2.2 Objetivos específicos.....	12
CAPITULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 matérias-primas para produção de Biodiesel.....	14
2.1.1 Algodão.....	16
2.1.2 Mamona.....	16
2.1.3 Dendê.....	17
2.1.4 Girassol	18
2.1.5 Soja.....	18
2.2 Biodiesel no Brasil e no mundo.....	20
2.3 Processo industrial de transesterificação.....	23
2.4 Garantia da qualidade do produto.....	26
2.5 Condições de armazenamento.....	30
2.6 Degradação termo-oxidativa.....	31
CAPITULO 3 – METODOLOGIA.....	34
3.1 Tipos de pesquisa.....	34
3.2 Métodos e técnicas de pesquisa.....	34
3.3 Produção de Biodiesel (Rota Metálica)	35
3.4 Preparação das amostras.....	36
3.5 Teste de Acidez.....	37
3.6 Teste de Viscosidade.....	37
3.7 Estabilidade à Oxidação.....	38
3.8 Degradações Térmicas.....	39
3.8.1 Degradação Dependente do Tempo com Amostras Sujeitas a	

Degradações Aceleradas.....	40
3.8.2 Degradação Constante a 40° C.....	43
3.8.3 Degradação Acelerada.....	43
3.9 Viscosidade em Função das proporções de biodiesel no diesel de petróleo.....	43
3.10 Pesquisa nos postos de combustíveis.....	44
3.10.1 Postos de combustíveis em Sobradinho-BA.....	46
3.10.2 Postos de combustíveis de Juazeiro-BA.....	46
CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Degradações Térmicas.....	48
4.1.1 Degradação dependente do tempo com amostras sujeitas a degradações aceleradas.....	48
4.1.2 Degradação constante a 40° C.....	53
4.1.3 Degradação Acelerada.....	55
4.2 Viscosidade em função das proporções de Biodiesel no diesel de petróleo.....	56
4.3 Pesquisa nos postos de combustíveis.....	56
4.3.1 Postos de combustíveis em Sobradinho-BA.....	56
4.3.2 Postos de combustíveis em Juazeiro-BA.....	58
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	63
APÊNDICE.....	68
ANEXOS 01.....	69
ANEXOS 02.....	70
ANEXOS 03.....	72
ANEXOS 04.....	74

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

A história do biodiesel data de 1885, quando dois grandes visionários, Rudolf Diesel e Henry Ford descobriram nos óleos vegetais um combustível e um caminho para o desenvolvimento industrial (MEC, 2006). Segundo Meirelles (2003), no Brasil o primeiro registro sobre o uso do biodiesel ocorreu na década de 60, quando numa experiência realizada nas indústrias Matarazzo reagiu álcool de cana com óleo comestível de café, produzindo éster etílico, o “Biodiesel”.

O biodiesel se comparado com o óleo diesel derivado de petróleo é menos poluente, pois reduz em 78% as emissões de gás carbônico, considerando que o balanço energético é nulo para as emissões de CO₂, isso devido a reabsorção do CO₂ pelas plantas durante o processo de fotossíntese (HOLANDA, 2004) apud (AMORIM, 2005). Por ser semelhante ao óleo diesel mineral, o biodiesel pode ser utilizado puro, ou misturado, em quaisquer proporções, em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações (PARENTE, 2003).

Para a produção dos óleos vegetais no Brasil podemos utilizar diversas fontes como matéria-prima, como exemplo podemos destacar o girassol, pinhão manso, soja, mamona, amendoim, e uma serie de outras matérias-primas. Essa grande diversidade se deve ao Brasil ser um país de extensões continentais, com um clima diversificado, chuvas regulares, energia solar abundante e quase 13% de toda a água doce disponível no planeta. O Brasil ainda tem 388 milhões de hectares de terras agricultáveis férteis e de alta produtividade, dos quais 90 milhões ainda não foram explorados (M.A, 2004).

Um ponto importante no que se refere ao biodiesel é a garantia de sua qualidade. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), regulamentou normas que atendam a padrões internacionais para adequação das conformidades do biodiesel. Segundo Cunha (2008), a resolução da ANP nº 42 focaliza características físico-químicas do produto. E dentre as características da resolução destacamos a viscosidade como um parâmetro importante para a garantia da qualidade do biodiesel. Segundo Conde (2007), a viscosidade do óleo deve garantir um bom desempenho do sistema de injeção dos motores, uma viscosidade

muito alta ou baixa pode gerar sérios problemas mecânicos e de desempenho nos motores.

A química do biodiesel, diferente do diesel, contém duplas ligações em posições que possibilitam sua degradação oxidativa. Este processo oxidativo pode ser promovido por fatores, tais como temperaturas elevadas (HERBINET et al.,2008). Um dos efeitos desta degradação pode ser percebido pelo aumento de sua viscosidade. Neste trabalho as degradações térmicas aceleradas serão realizadas para três temperaturas, incluindo a temperatura média de funcionamento dos motores.

A busca por uma nova matriz energética alicerçada na preocupação com as mudanças climáticas ocorridas ao longo dos anos no mundo e com o esgotamento das reservas de matéria prima dos combustíveis fósseis, vem impulsionando estudos no sentido de desenvolver biocombustíveis alternativos para substituir os combustíveis fósseis, como o etanol e o biodiesel.

O Brasil já obteve sucesso com seu Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL) que foi implantado na década de 70 com a intenção de diminuir a dependência de combustíveis fósseis que ficou evidente durante a crise do petróleo em 1973, provocada por fatores políticos e econômicos, conseqüentemente, todos os países importadores desse produto fóssil foram afetados (CANDEIA, 2008). Diante do que foi exposto o biocombustível surge como mais uma alternativa para contribuir com a redução dos problemas ambientais causados pelas emissões de gases oriundos da queima dos combustíveis fósseis, além de ser uma alternativa para mudança da matriz energética de países como o Brasil.

Apesar da tecnologia de produção ser relativamente simples, ainda são necessários estudos e inovações para tornarem os biocombustíveis mais competitivos economicamente diante dos combustíveis fósseis, tornando os processos de produção mais eficientes e a custos menores, além de garantir sua adequada utilização nos motores e qualidade. Pesquisas como a que foi realizada pelo presente trabalho são de fundamental importância para se conhecer a taxa de degradação e a qualidade dos biocombustíveis em diferentes temperaturas de armazenamento ou funcionamento dos motores, além de estimular a busca por aditivos para obtenção de uma maior estabilidade à oxidação. Pois segundo Candéia (2008), o biodiesel apresenta problemas de oxidação levando a formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, o que pode ocasionar

desgastes nas peças, acarretando na diminuição da vida útil dos motores.

O biodiesel deve ser viável tanto do ponto de vista técnico como do ponto de vista econômico se comparado ao diesel derivado de petróleo, sendo assim questões relacionadas à produção, custo e qualidade são de fundamental importância para o sucesso da nova matriz energética. Muitos trabalhos são desenvolvidos considerando os três enfoques citados anteriormente, para o desenvolvimento desse trabalho foi considerado as questões de garantia da qualidade do biodiesel. Particularmente o enfoque foi dado a problemática relacionada as condições e tempo de armazenamento com respeito a estabilidade à oxidação. Dessa forma o questionamento é: Como a degradação termo-oxidativa do biodiesel de soja sob diferentes temperaturas influenciam em sua qualidade?

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Para responder ao questionamento feito anteriormente definiu-se como objetivo geral dessa pesquisa:

- Investigar a qualidade do biodiesel e suas amostras em função do estudo da degradação termo-oxidativa através do monitoramento de sua viscosidade, índice de acidez e estabilidade à oxidação (tempo de indução).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Na busca para se atingir o objetivo geral foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Pesquisar sobre as condições de armazenamento do biodiesel nos postos de Juazeiro e Sobradinho;
- Produzir biodiesel metílico a partir de óleo de soja;
- Preparar as amostras nos percentuais de 5, 25, 50, 100 % da mistura biodiesel de soja / diesel fóssil;

- Determinar a viscosidade, índice de acidez e estabilidade à oxidação nas amostras preparadas no item anterior;
- Promover a degradação acelerada das amostras em três tipos de temperaturas diferentes, durante o período de uma hora;
- Realizar testes de viscosidade, índice de acidez e estabilidade à oxidação nas amostras degradadas;
- Manter parte das amostras preparadas sob a temperatura de 40° C, durante vinte (20) dias e em seguida determinar a índice de acidez e estabilidade à oxidação;
- Investigar a correlação entre todas as variáveis envolvidas: amostras degradadas e não degradadas com as propriedades físico-químicas determinadas;

Na Engenharia de produção, o desenvolvimento deste trabalho envolve as áreas de engenharia do produto: Planejamento do produto industrial, métodos de desenvolvimento do produto e de Qualidade: Confiabilidade de produtos.

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo Candeia (2008), o biodiesel é produzido das mais variadas fontes de óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais. Sendo assim o Brasil se encontra em posição privilegiada, uma vez que pode produzir diferentes culturas de oleaginosas, devido as condições climáticas, vocação agrícola e a disponibilidade de terras boas para a agricultura (MEC, 2006).

Meireles (2003) em seu trabalho diz que, no Brasil diversas espécies de oleaginosas podem ser utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel e destaca: soja, mamona, algodão, amendoim, girassol, palma, babaçu e o dendê como matérias-primas para extração dos óleos vegetais. Candeia (2008) acrescenta ainda a canola (ou colza) e destaca:

“Gorduras de animais – as gorduras e óleos de animais são semelhantes, nas suas estruturas químicas aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos de ácido graxos combinados com o glicerol.” (negrito nosso).

“Óleos usados e Gorduras Residuais – são os resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como de: de lanchonetes, restaurantes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas (frituras de alimentos).” (grifo nosso).

Para Santos (2007), os óleos de frituras também representam um grande potencial energético, no seu levantamento verificou um potencial de oferta no País superior a 30 mil toneladas por ano.

Apesar das diversas opções de matérias-primas para produção de biodiesel, o Brasil optou por não privilegiar qualquer matéria-prima oleaginosa ou rota tecnológica, deixando a escolha para o produtor com base em sua análise de custos de produção e de oportunidade (RODRIGUES, 2006).

Para a produção de biodiesel deve-se elaborar inicialmente um plano de produção agrícola, contemplando os aspectos estratégicos como: sazonalidade, produtividade e risco da cultura, mecanização do plantio, colheita, escoamento e o transporte do grão (KHALIL, 2006). Ainda segundo o autor em termos de atratividade

econômica, devem-se elencar as diversas oleaginosas por produção de óleo por unidade agrícola (kg de óleo/ha.ano) (tabela 01), deve-se, no entanto respeitar a vocação agrícola de cada região ou microclima (tabela 02).

TABELA 01: Valores médios de produtividade e teor de óleo em algumas oleaginosas brasileiras.

Matéria-prima	Teor de óleo (%m/m)	Produtividade – grão (t/ha.ano)	Produtividade – óleo (t/ha.ano)
Gorduras animais	100	-	-
Mamona	50	1,5	0,750
Girassol	42	1,6	0,672
Amendoim	39	1,8	0,702
Gergelim	39	1,0	0,390
Canola	38	1,8	0,684
Dendê	20	10,0	2,000
Soja	18	2,2	0,396
Algodão	15	1,8	0,270
Babaçu	6	15,0	0,900

Fonte: Adaptado de Santos (2007).

Analisando a tabela 01 pode-se observar que entre as oleaginosas a mamona apresenta maior teor de óleo (50%), entretanto sua produtividade em óleo (0,750 t/ha.ano) é inferior a do Dendê e do Babaçu.

TABELA 02: Potencialidade de oleaginosas brasileiras por Região geográfica.

NORTE:	Dendê; Babaçu e Soja (TO; PA; RO);
CENTRO-OESTE:	Soja; Algodão; Girassol; Nabo e Mamona;
SUL:	Colza; Soja; Girassol; Algodão;
NORDESTE:	Mamona; Babaçu; Dendê (BA); Algodão; Pinhão e Coco;
SUDESTE:	Soja; Mamona; Pinhão; Algodão; Girassol;

Fonte: Adaptado de KHALIL, 2006.

Na tabela 02 observa-se a vocação de cada região em relação as diversas oleaginosas, a mamona, soja e algodão são as oleaginosas que possuem maior

presença nas diversas regiões brasileiras.

Após levantamento das matérias-primas para a produção de óleos vegetais utilizados pela indústria de biodiesel brasileira, faz-se necessário apresentar as principais características das oleaginosas mais comumente empregadas atualmente, como: soja, mamona, dendê, girassol e algodão.

2.1.1 ALGODÃO

A cultura do algodoeiro, tanto do herbáceo, como do arbóreo, é uma das mais importantes no Brasil. É uma planta singular, pois é fibrosa (sua fibra, depois de processada, veste mais de 40% da humanidade), oleaginosa, com teor de óleo variando entre 13 a 32 %, dependendo do tipo a cultivar e do ambiente de cultivo, e é produtora de proteínas de elevado valor biológico (PERES & BELTRÃO, 2006).

A produção do algodão sempre girou em torno do setor têxtil tendo sua pluma como principal produto e as sementes como um subproduto da produção. Contudo, no processamento do algodão, aproximadamente 62,5% do peso do produto antes do processamento é caroço, o qual é muito apreciado por seu azeite comestível e pelo farelo que resulta da moagem de seu resíduo usado na alimentação do gado e como fertilizante (AMORIM, 2005). Ainda segundo Amorim, a produção de biodiesel dependerá da demanda da indústria têxtil por essa fibra, já que a semente é apenas um subproduto do algodão.

2.1.2 MAMONA

A mamoeira é a principal cultura para produção de matéria prima para o biodiesel no semi-árido brasileiro. O maior produtor é o estado da Bahia que é responsável por aproximadamente 85% da produção nacional (Albuquerque et al., 2008). Essa espécie também poderá ser uma das mais importantes matérias-primas para a produção de biodiesel, em quase todos os Estados do Brasil, especialmente na região Nordeste, onde ela é cultivada por pequenos e médios produtores ligados

à agricultura familiar (PERES & BELTRÃO, 2006). Dessa forma a produção a partir da mamona também tem forte apelo social.

O óleo da mamona serve de matéria prima para uma grande quantidade de aplicações, tais como: alimentação, química têxtil, papéis, plásticos e borrachas, perfumaria, cosméticos, farmácia, eletroeletrônicos e telecomunicações, tintas e adesivos, lubrificantes, etc (AMORIM, 2005).

Segundo Sartori (2007), o Brasil já foi o maior produtor mundial de mamona, sendo ultrapassado pela Índia no período de 1981-1985 e pela China no período de 1990-1993 sendo hoje o terceiro maior produtor mundial de mamona. Segundo Santos (2001) citado por SILVA (2006), a perda da competitividade brasileira no mercado mundial de mamona se deve a incapacidade do agricultor brasileiro, de fazer uso de melhores recursos tecnológicos na cadeia produtiva. Segundo Peres & Beltrão (2006), a mamona produz 1.200 kg/ha de bagas com um teor de óleo de 47%, além de poder ser consorciada com outras culturas, como feijão, amendoim, caupi ou o milho.

2.1.3 DENDÊ

Segundo Leiras (2006), o dendê (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira de origem africana que chegou ao Brasil no século XVI e se adaptou ao litoral do sul da Bahia. As suas sementes foram plantadas no litoral e recôncavo baiano, onde encontrou as condições de solo e clima para o seu desenvolvimento. Durante séculos foi cultivado somente para atender às necessidades da culinária regional (PERES & BELTRÃO, 2006).

Para Amorim (2005), o dendê se destaca como uma ótima fonte de óleo vegetal, pois sua produtividade varia de 2.000 kg a 6.000 kg de óleo/ha.ano, o que é considerado extraordinário, porém, o Brasil não possui um excedente de produção, sendo necessário aumentar a área plantada. A atual produção brasileira de óleo de dendê (cerca de 90 mil toneladas) representa menos de 0,5 % da produção mundial. Esta produção está longe de atender à demanda potencial do mercado interno, estimada entre 300 e 400 mil toneladas/anos (SANTOS, 2007).

No processamento dos frutos de dendê são produzidos resíduos sólidos que

podem gerar energia térmica ou elétrica para a própria unidade industrial ou para uso nas comunidades rurais (PERES & BELTRÃO, 2006). Ainda segundo os autores, a cultura de dendê entre as oleaginosas é a que possui maior produtividade com um rendimento de 4 a 6 toneladas de óleo/ha.

2.1.4 GIRASSOL

Girassol (*Helianthus annuus*) é uma planta da família das compositae. O gênero *Helianthus* (do grego *helio-sol* e *anthos-flor*) tem por volta de 67 espécies. Algumas podem medir até três metros, e a variedade miniatura atinge no máximo 1 metro. O nome girassol vem de sua flor amarela que acompanha as diferentes posições do sol, girando com ele, até seu amadurecimento (TAVARES, 2009).

Embora o girassol esteja entre as principais oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo, sua produção atual, no Brasil, é inexpressiva (PERES & BELTRÃO, 2006). Desta forma percebe-se também que a atual produção de girassol não é capaz de abastecer o mercado interno de óleo de girassol e muito menos o de biodiesel, sendo necessário ampliar as áreas de cultivo. Esta cultura conta com a vantagem de ser completamente mecanizável (AMORIM, 2005).

Segundo Tavares (2009), no Brasil há perspectivas de crescimento da área cultivada em função da produção de bicompostíveis e do mercado de seus subprodutos. Segundo a CONAB o rendimento de óleo do fruto ou semente do girassol é de 48 a 52 %.

2.1.5 SOJA

Segundo Santos (2007), a soja (*Glycine max*) é uma leguminosa que foi introduzida no Brasil oficialmente em 1914 e sua expansão se deu a partir dos anos 70, motivada pelo crescimento da indústria do óleo e da demanda do mercado internacional. O grão, o óleo e o farelo obtidos a partir desta oleaginosa são *commodities* hoje utilizadas para a produção de diversos produtos (LEIRAS, 2006).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/2007 a cultura ocupou uma área de 20,687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2009). A soja consiste em uma das grandes opções para estimular o início de um programa ambicioso de obtenção de biocombustível. Além da extensão de área e da escala de produção, a cadeia produtiva da soja é altamente organizada, a ligação com o mercado internacional é poderosa, a formação de preços é muito transparente e as possibilidades de acomodação de pressões de demanda, em função da capacidade de oferta brasileira, são altamente otimistas (PERES & BELTRÃO, 2006). Segundo Candeia (2008), dentre inúmeras aplicabilidades da soja, a mais recente é a produção do biodiesel. A autora destaca ainda em seu trabalho os principais estados produtores de grãos e o avanço das fronteiras agrícolas em direção ao Norte/Nordeste brasileiro.

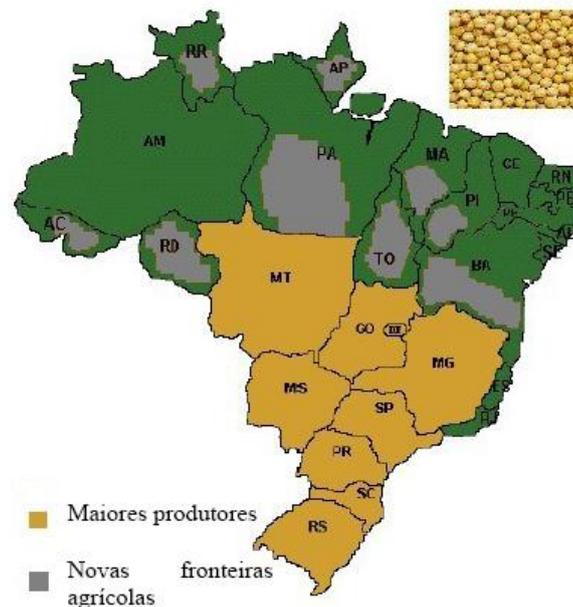


Figura 01: Mapa da Fronteira Agrícola Brasileira correspondente à Produção de Soja. Fonte: Candeia (2008).

A figura 01 mostra que os estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul são os estados que mais produzem soja no Brasil.

2.2 BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas globais e a associação estabelecida entre o aquecimento global e a queima de carbono fóssil, o aumento natural de preços do petróleo devido ao esgotamento das reservas de mais fácil exploração, são alguns dos fatores que favorecem o uso de bio-combustíveis. (CASTRO et al., 2008).

No Brasil, as pesquisas com biodiesel, iniciaram-se em meados de 1980, com os trabalhos do professor Expedito Parente, que é autor da patente PI – 8007957 (primeira patente) no mundo relativa a produção de biodiesel e de querosene vegetal de aviação. (MOREIRA et. al, 2008).

Segundo Meireles (2003), o biodiesel produzido no mercado internacional é normalmente usado em veículos de passeio, transporte público, frotas cativas e na geração de energia elétrica. Tendo como mecanismos para garantir a competitividade: tributação específica sobre o diesel de petróleo (Europa), incentivos tributários para a cadeia produtiva (Europa), alterações na legislação de meio ambiente (Europa) e subsídios concedidos aos produtores (Estados Unidos).

A Alemanha é o país que possui o maior consumo de biodiesel do mundo, tendo plantações dedicadas para fins energéticos, sendo que desde 1998, o consumo de biodiesel mais que quadruplicou em função da ampliação da oferta na rede de distribuição (MARQUES & JOSEPH, 2006, p.129). A Alemanha usa biodiesel distribuído na forma pura (B100), em mais de mil postos de abastecimento e o biodiesel chega ao consumidor por um menor valor do que o diesel convencional, porque o governo alemão deixa de cobrar 47 centavos de euro, de imposto por litro (SILVA, 2006, p.69).

Segundo Vieira (2006), o PNPB (Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel) foi concebido como um instrumento de fomento à introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, priorizando a participação da agricultura familiar na produção de matérias-primas. Sendo que as principais diretrizes segundo Rodrigues(2006), são:

- Introdução do biodiesel na matriz energética nacional de forma sustentável, permitindo a diversificação das fontes de energia, o crescimento da

- participação das fontes renováveis e a segurança energética;
- Geração de emprego e renda, especialmente no campo, para a agricultura familiar, na produção de matérias-primas oleaginosas;
 - Redução de disparidades regionais, permitindo o desenvolvimento das regiões mais carentes do País: Norte, Nordeste e Semi-Árido;
 - Diminuição das emissões de poluentes e dos gastos relacionados ao combate aos chamados males da poluição, especialmente nos grandes centros urbanos;
 - Economia de divisas, com a redução de importações de diesel;
 - Concessão de incentivos fiscais e implementação de políticas públicas direcionadas a regiões e produtores carentes, propiciando financiamento e assistência técnica e conferindo sustentabilidade econômica, social e ambiental à produção do biodiesel; e
 - Regulamentação flexível, permitindo o uso de distintas matérias-primas oleaginosas e rotas tecnológicas (transesterificação etílica ou metílica, craqueamento, etc.).

Segundo Olivério (2006), na década de 1980 foi feito um ensaio em direção ao biodiesel no Brasil, o “Proóleo”, o qual seria um programa paralelo ao “Proálcool”, que no caso do primeiro objetivaria gerar combustíveis para uso alternativo ao óleo diesel e o segundo era focado na substituição da gasolina. Ainda segundo o autor a idéia do Proóleo não prosperou, mais ficou sua semente na lembrança, que ressurgia apenas de tempos em tempos. Dessa forma, o Brasil mesmo reunindo excepcionais condições para a produção desse biodiesel, acabou perdendo o pioneirismo para a Europa, em especial para a Alemanha.

A lei 11.097 de 13/janeiro/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel fixado em 2% (B2) desde janeiro/2008. Para 2013 a adição prevista é de 5% (B5) obrigatório e 8% (B8) facultativo. (Drummond et al., 2008).

O Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) foi um programa que apresentou pontos positivos nos aspectos referentes à substituição da dependência do petróleo, mas em contra partida gerou pontos negativos como externalidades ambientais e sociais. As regiões que despontaram como produtoras de álcool e açúcar eram formadas por latifúndios, substituindo a agricultura familiar pela

monocultura (AMORIM, 2005). Para Amorim (2005), o modelo do PROALCOOL gerou um contingente de 1,2 milhão de trabalhadores informais ocupados somente nas safras e submetidos a condições de insalubridade e injustiça social.

Com o objetivo de não cometer os erros do PROALCOOL, o governo criou o Selo Combustível Social. Segundo Campos & Carmelio (2006) o Selo Combustível Social é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e de renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do Pronaf. O produtor com selo social tem obrigações de:

- Fazer a aquisição da matéria-prima para a produção de biodiesel de agricultor familiar em quantidades determinadas pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário;
- Realizar contratos com os agricultores familiares, acordando condições comerciais que proporcionem renda e prazos condizentes com a atividade;
- Proporcionar assistência e capacitação técnica para os agricultores familiares.

Sendo assim, o produtor de biodiesel será beneficiado por políticas públicas específicas voltadas para promover a produção, inclusão social e desenvolvimento regional e pode utilizar o selo para fins de promoção comercial. As empresas possuidoras do “Selo Combustível Social” terão tratamento tributário e acesso a financiamentos diferenciados (AMORIM, 2005).

Para evitar fraudes e adulterações, o Ministério de Minas e Energia proibiu a comercialização direta do biodiesel pelo produtor, mas sim por intermédio de distribuidores de derivados, que ficariam responsáveis pela mistura e venda para o revendedor (AMORIM, 2005). Esse procedimento visa não provocar mudanças significativas na cadeia de comercialização de combustíveis líquidos instalada no Brasil. Ver Figura 02.

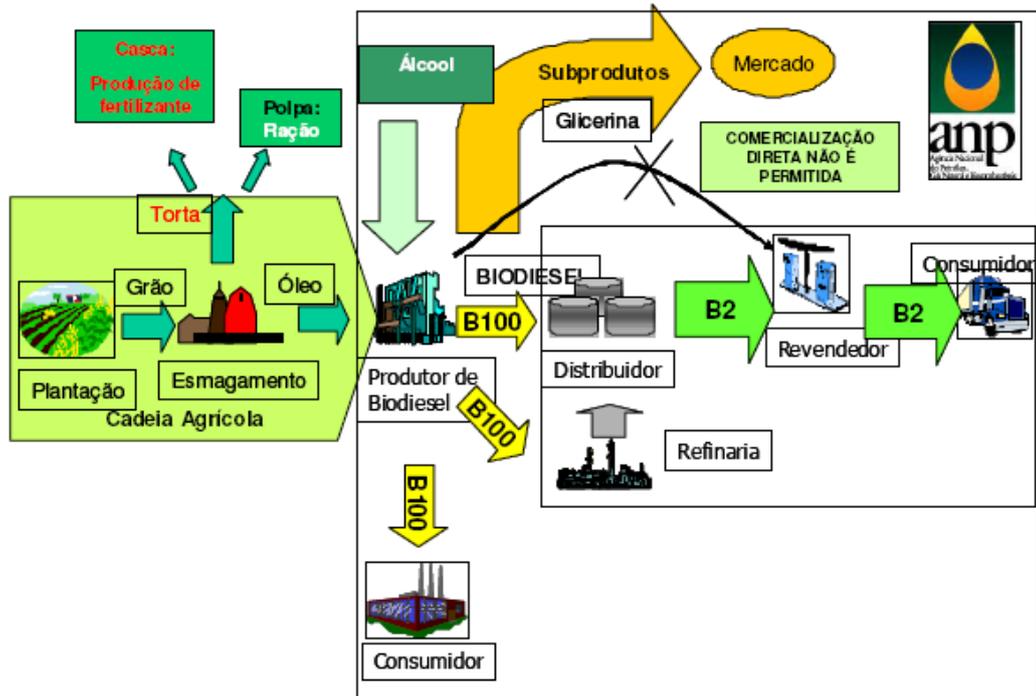


Figura 02: Cadeia de produção do biodiesel. Fonte: Souza (2005) apud (LEIRAS, 2006).

2.3 PROCESSO INDUSTRIAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável no momento, em todo o mundo para a produção de biodiesel, e consiste em reagir um lipídio com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (CANDEIA, 2008).

O catalisador é comumente utilizado para acelerar a reação de transesterificação, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) os catalisadores mais utilizados (CANDEIA, 2008). A matéria-prima (óleo ou gordura) pode ser tratada para favorecer a reação através de aquecimento, filtração e/ou neutralização com materiais alcalinos para a remoção de gorduras ácidas. Em seguida, há a reação do óleo com o álcool na presença de um catalisador para que ocorra a transesterificação, formando o glicerol e os ésteres (biodiesel) que, posteriormente serão separados e purificados (SANTOS, 2007).

Como subproduto da produção de biodiesel temos o glicerol, que quando

purificado, pode ser utilizado em diversos ramos da indústria, como a fabricação de remédios, cosméticos, pasta de dentes, espumas, resinas sintéticas e borrachas de ésteres (PERES et al, 2005).

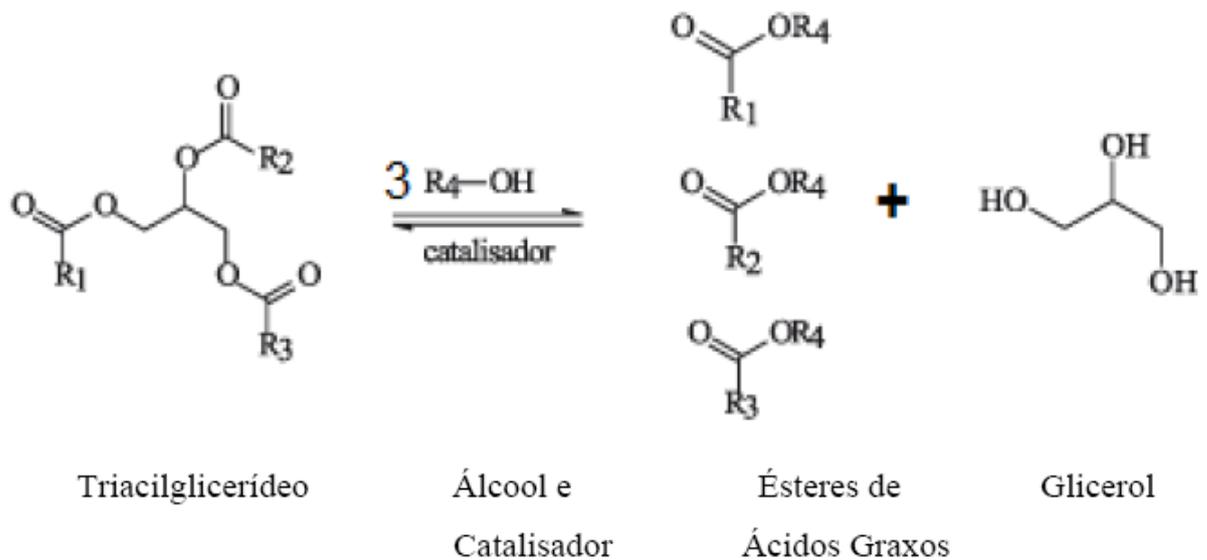


Figura 03: Reação de Transesterificação. Fonte: (CANDEIA, 2008).

A figura 03 representa o processo de transesterificação, nessa figura pode-se visualizar a reação de um lipídio (triacilglicerídeo) com álcool na presença de um catalisador, tendo como resultado biodiesel (ésteres de ácidos graxos) e glicerina (glicerol).

Para Campos & Carmelio (2006) o biodiesel pode ser produzido a partir de dois tipos de álcool: o metanol, proveniente do petróleo, ou o etanol, proveniente da cana-de-açúcar. Hoje as empresas produtoras empregam preferencialmente o metanol e segundo os autores, a produção de biodiesel com o uso de etanol ainda está em fase inicial de estudo nas universidades e centros de pesquisas. Sendo que o Brasil como grande produtor de etanol tem interesse de ampliar seu uso.

O consumo de álcool, as condições de reação e de separação serão diferentes em função das propriedades de cada álcool, (KHALIL, 2006).

Atualmente existe uma polêmica entre os especialistas em biodiesel em

relação a defesa das rotas tecnológicas metílica ou etílica, a polêmica é em relação ou consumo álcool x rendimento em biodiesel (KHALIL, 2006).

O consumo de metanol é menor cerca de 105g álcool por 1 kg de óleo transesterificado, produzindo 1,09 L de biodiesel, enquanto que o rendimento de etanol é maior: 150 g de álcool por 1 kg de óleo produzindo 1,17 L de biodiesel. No entanto, as questões de oferta, logística e segurança operacional seriam fatores mais relevantes (KHALIL, 2006). (grifo nosso).

TABELA 03: Vantagens e desvantagens de metanol e etanol na produção de biodiesel.

ÁLCOOL	VANTAGENS	DESVANTAGENS
METANOL	Menor custo	Não Renovável
	Menor Consumo	Risco à saúde
	Maior reatividade	Produto importado
	Não Higroscópico	Não biodegradável
ETANOL	Maior Rendimento	Maior Consumo
	Maior oferta	Maior custo
	Renovável	Higroscópico
	Biodegradável	Menor reatividade

Fonte: Adaptador de (KHALIL, 2006)

A tabela 03 apresenta as vantagens e desvantagens da utilização do metanol e etanol para produção de biodiesel, segundo Parente (2003), sob o ponto de vista técnico e econômico, a rota metílica é muito mais vantajosa que a rota etílica, mas, salienta que como o Brasil é o maior produtor mundial de álcool etílico esse fato pode ser considerado uma vantagem na escolha da rota etílica.

TABELA 04: Comparação das rotas metílica e etílica.

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1.000 litros de biodiesel	90 kg	130 kg
Preço médio do álcool (US\$/ton)	190	360
Temperatura recomendada de reação	60°C	85°C
Tempo de reação	45 minutos	90 minutos

Fonte: Adaptador de Leiras (2006).

A análise da tabela 04 sugere a rota metílica como preferencial, do ponto de vista da viabilidade técnica.

2.4 GARANTIA DA QUALIDADE DO PRODUTO

O conceito de qualidade sofreu ao longo dos anos mudanças significativas, deixando de estar baseada na realização de ações isoladas e com pequenas melhorias para atuar como um diferencial estratégico. Atualmente é responsável pela sobrevivência não só das empresas, mais, também, de produtos, processos e pessoas (PALADINI, 2005).

Segundo Feigenbaum (1994) qualidade é a combinação de características de produtos e serviços referentes a marketing, engenharia, produção e manutenção, buscando atender as expectativas do cliente. Para garantir a competitividade e a qualidade de processos é necessário integrar as diversas ações nas mais variadas áreas, para que estas conduzam a empresa ou os processos à resultados melhores e duradouros (CORDEIRO , 2004).

O comprometimento com a qualidade deve ser de todos os elos de uma cadeia produtiva, a garantia de produtos com qualidade inicia-se com a entrega de matéria prima que atenda as normas do setor e com qualidade garantida (COSTA, 2009).

Sendo assim a preocupação com a qualidade do biodiesel deve iniciar com a garantia da matéria prima de boa procedência, neste caso o óleo vegetal ou sebo e principalmente com a garantia da qualidade do produto, ou seja, do biocombustível. Combustíveis adulterados, ou fora dos padrões de qualidade podem causar severos danos ao motor.

Segundo Candeia (2008), o biodiesel por ser produzido a partir de diversas fontes de óleos vegetais e devido a esse fato, possui características físico-químicas diversificadas, a necessidade de uma padronização para o controle de qualidade, conduziu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) a instituir especificações que definem os padrões de qualidade do biocombustível.

No caso do biodiesel que consiste em uma alternativa ao uso do diesel, sua estrutura química, apesar de apresentar semelhanças com a estrutura do diesel, apresenta diferenças que tornam o biodiesel susceptível a oxidação térmica e fotolíticas. Diante desta suscetibilidade à oxidação, o biodiesel requer pesquisas específicas que garantam sua adequada aplicação em motores, uma vez que a oxidação depende das condições de armazenamento, aumenta a viscosidade e a

acidez do biocombustível, além de conduzir a formação dos oxoprodutos, que são considerados vilões para o uso do biodiesel em motores (SANTOS *et al.*, 2009). Neste contexto, o trabalho desenvolvido teve como enfoque o estudo das condições de armazenamento e o monitoramento de propriedades físico-químicas de interesse para a garantia de qualidade do biodiesel.

Como já mencionado, o biodiesel produzido pode ser prejudicial ao motor e portanto deve passar pela análise de sua qualidade antes de seguir para sua aplicação final em motores. A tabela 05 apresenta as normas atuais exigidas pela ANP.

TABELA 05: Especificações do Biodiesel B100 – Resolução ANP Nº42, de 24/11/2004. DOU 9.12.2004.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	(2)	7148, 14065	1298 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	(3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg		-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO 3679
Teor de éster (6)	% massa		-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa		- -	4294 5453 -	- - EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109

Continuação da TABELA 05

Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg		-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg		-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-		-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80 (0,41%)	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8) (9) - -	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6) .	% massa		- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa		- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa		- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)			-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	H	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:**(1)** LII – Límpido e isento de impurezas.

- (2)** A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (3)** A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (4)** O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.
- (5)** Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (6)** Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (7)** A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
- (8)** Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.
- (9)** Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

FONTE: ANP, 2004.

Como podemos observar, varias são as características que influenciam na qualidade do biodiesel, entre as quais pode-se destacar a viscosidade. Segundo Bueno (2007), a viscosidade é uma importante propriedade para determinar o comportamento do combustível no sistema de injeção do motor, consistindo em uma medida da resistência interna ao escoamento do líquido influenciando no sistema de

injeção de combustível do motor, além de afetar a sua potência (CONDE, 2007). Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona (MIC, 1985).

O uso de um combustível com esta característica provocaria sérios danos ao sistema de injeção, pois implicaria em uma sobrecarga mecânica e lubrificação deficiente que acelera o desgaste dos componentes (SANTOS, 2007). Segundo Castellaneli (2006), uma viscosidade muito baixa prejudica a combustão e a economia de combustíveis, diminuindo potência do motor e incrementando a emissão de poluentes.

2.5 CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO

As condições em que o biodiesel são armazenados influenciam na sua estabilidade oxidativa (LEUNG *et al.*, 2005). Ao contrário do diesel, o biodiesel proveniente de oleaginosas contém duplas ligações em posições que favorecem sua degradação. Esta degradação pode acontecer por via térmica ou fotolítica (SANTOS *et al.*, 2009). Com base nesta pesquisa, devem ser observadas as condições nas quais o biodiesel permanece até que seja utilizado no motor, uma vez que o funcionamento adequado do mesmo pode vir a ser seriamente prejudicado. Entre as condições a serem observadas pode-se destacar: a temperatura de saída do biodiesel da usina, a temperatura de chegada do biodiesel nos postos combustíveis, a temperatura de armazenamento do biodiesel nos tanques dos postos combustíveis, o material que compõe o tanque de armazenamento e o tempo médio que o bicomcombustível permanece armazenado, além da temperatura de funcionamento do motor.

A estabilidade oxidativa do biodiesel durante o período de armazenamento é de fundamental importância para a viabilidade e sucesso do mesmo como combustível alternativo. A oxidação do biodiesel ocorre por contato com o ar atmosférico e outras condições pró-oxidantes durante o armazenamento a longo prazo, prejudicando a qualidade do combustível e comprometendo o desempenho do motor (BOUAID *et al.*, 2007).

Estudos desenvolvidos por Sarin *et al.* (2009) mostraram que a presença de metais em biodiesel acelera a sua oxidação, metais como cobre e ferro tiveram forte influencia negativa sobre a estabilidade a oxidação. Ainda segundo Sarin quando a concentração dos metais é aumentada à oxidação do biodiesel permanece praticamente constante, provando que os metais exercem ação catalítica na oxidação e que o tipo de recipiente que o biodiesel é armazenado influencia na sua estabilidade oxidativa.

2.6 DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA

Segundo Santos *et al.* (2009), o biodiesel é mais susceptível à degradação que o diesel fóssil convencional devido as suas diferenças na estrutura química, sendo o processo oxidativo favorecido por fatores como temperaturas elevadas, presença de luz ou materiais estranhos como metais ou iniciadores.

Os óleos vegetais e gorduras que podem ser usados como matéria-prima para produção do biodiesel, são susceptíveis ao processo de oxidação, em função da presença de ácidos graxos insaturados, que exibem uma elevada tendência à oxidação também conhecido como processo de rancidez oxidativa (TAVARES, 2009). Os óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, sofrem reações de oxidação. O aquecimento a temperaturas próximas de 250 °C ocasionam reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem, inclusive, levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação (CONDE, 2007).

Ainda segundo Tavares, o biodiesel pode oxidar por diversos mecanismos e cita como exemplos: reações hidrolíticas, oxidação enzimática, fotoxidação e autooxidação. Reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lípase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (BARREIRA-ARELLANO, 1993). Na oxidação enzimática as reações ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA *et al.*, 1999).

A fotoxidação é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de sensibilizadores (clorofila, mioglobina), e envolve a participação de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) como intermediário reativo (SILVA et al, 1999). Segundo Santos et al (2009), o oxigênio singleto reage com as duplas ligações formando hidroperóxidos, e em seguida cetonas as constituem um dos vilões para a aplicação do biodiesel em motores.

A autoxidação é um processo dinâmico que evolui ao longo do tempo envolvendo reações radicalares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH) (SILVA et al, 1999). Farmer et.al (1942) apud Tavares (2009), descreve a autoxidação como uma reação em cadeia constituída por três distintas etapas:

- a) **Iniciação** – Ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor;
- b) **Propagação** – Os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;
- c) **Término** – Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização – produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

Para Santos et al (2009), como forma de prolongar o início da etapa de iniciação da reação radicalar inicial ou inibir a etapa de terminação podem ser utilizados antioxidantes. Antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, que são produtos formados por termo-oxidação de óleos e gordura (TAVARES, 2009). Segundo Tavares, os aditivos antioxidantes (sintéticos ou naturais) vem sendo adicionados aos biocombustíveis como forma de manter o biodiesel dentro

das especificações impostas pela ANP.

A estabilidade oxidativa é a resistência à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas (ALMEIDA, 2007).

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 TIPOS DE PESQUISA

Os tipos de pesquisa podem ser divididos por dois critérios, quanto aos fins e quanto aos meios, quanto aos fins essa pesquisa foi de natureza exploratória e metodológica. Segundo Vergara (1997), uma pesquisa exploratória é realizada em área na qual há pouco conhecimento acumulado e sistematizado. Vergara também diz que a pesquisa metodológica é o estudo que se refere a instrumentos de captação ou de manipulação da realidade, está portanto associada a caminhos, formas, maneiras e procedimentos para atingir determinado fim.

Quanto aos meios tivemos uma pesquisa de laboratório, bibliográfica, experimental e estudo de campo, a pesquisa de laboratório será experiência realizada em local circunscrito, já que no campo seria praticamente impossível de realizá-la (VERGARA, 1997).

Já para a pesquisa bibliográfica Vergara (1997) diz que é o estudo sistematizado desenvolvido com base em material publicado em livros, revistas, jornais, redes eletrônicas, isto é, material acessível ao público em geral. A experimental será a investigação empírica na qual o pesquisador manipula e controla variáveis independentes e observa as variações que tal manipulação e controle produzem em variáveis dependentes (VERGARA, 1997).

Segundo Gil (2002), pesquisa de campo é desenvolvida por meio de observação direta das atividades de grupos estudados e de entrevistas para captar suas explicações e interpretações.

3.2 MÉTODOS E TECNICAS DE PESQUISA

A investigação experimental foi realizada no laboratório de Processos Químicos (LPQ) da UNIVASF. Parte dos experimentos foram realizados num período de 14 semanas e outra parte realizado de forma independente do tempo. As amostras passaram por testes de análise de viscosidade, índice de acidez ou tempo

de indução para obter correlação com a degradação das mesmas. A metodologia detalhada referente a cada pesquisa de laboratório ou experimental é descrita em item específico a seguir.

A pesquisa de campo foi realizada em postos de combustíveis nas cidades de Juazeiro-BA e Sobradinho-BA, nesses postos foram coletadas informações sobre o tempo de armazenamento do diesel nos tanques, material do tanque, volume do tanque e 3 tipos de temperatura nos postos (temperatura ambiente, temperatura do diesel no tanque e temperatura dentro do tanque através da aplicação de questionários (ANEXO 01).

3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL (ROTA METÁLICA)

Para produção do biodiesel foi utilizado o óleo de soja. O tipo de processo escolhido foi o tradicional, processo de transesterificação seguido das etapas de decantação e lavagem/secagem do biodiesel. Para este estudo foi utilizado o metanol e o hidróxido de sódio como catalisador (Figura 04, (a)). Para reduzir perda e não poluir o meio ambiente, o álcool foi recuperado por destilação. A água de resfriamento foi mantida sob-recirculação, eliminando o desperdício de água. As Figuras 04 e 05 compõe a mini usina de produção de biodiesel do laboratório de Processos Químicos (LPQ) da UNIVASF.

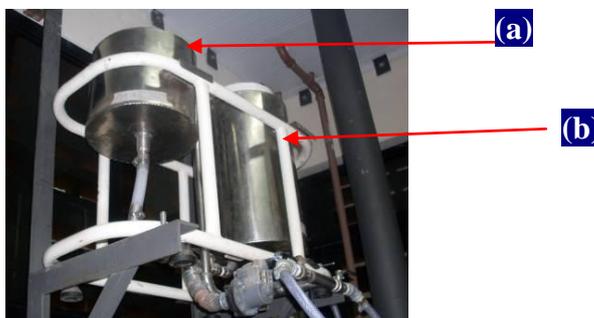


Figura 04: Tanques de preparação do metóxido ou etóxido (a) e o tanque de tratamento quando utilizados os óleos de frituras (b). Fonte: Santos (2009.b).



Figura 05: Mini usina para produção de até 12 Litros de biodiesel por batelada. Da esquerda para a direita: reator, decantador, tanque de lavagem/secagem e tanque de armazenamento do biodiesel. Fonte: Santos (2009.b).

Para a pesquisa foi feita uma produção de 10 litros de biodiesel de soja, dos quais 2 litros foram destinados a preparação das amostras para a realização do presente trabalho.

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram constituídas como sendo uma mistura binária de biodiesel de soja com diesel fóssil nos percentuais de 5, 25, 50 e 100 %. As proporções são:

- 5% - composto de 95% de diesel fóssil e 5% de biodiesel de soja;
- 25% - composto de 75% de diesel fóssil e 25% de biodiesel de soja;
- 50% - composto de 50% de diesel fóssil e 50% de biodiesel de soja;
- 100% - composto de 0% de diesel fóssil e 100% de biodiesel de soja;

A tabela 06 mostra a quantidade de biodiesel de soja adicionado ao diesel para a elaboração das blendas que constitui as amostras iniciais da pesquisa e a quantidade de diesel adquirido em posto de combustível de Juazeiro-BA. Importante ressaltar que atualmente é obrigatória a comercialização do B5.

TABELA 06: Quantidades de biodiesel de soja e diesel utilizado para preparação de amostras.

Blendas	Diesel (ml)	Biodiesel de soja (ml)	Volume das amostras (ml)
B5	1000	-	1000
B25	789,47	210,53	1000
B50	526,31	473,69	1000
B100	-	1000	1000

Fonte: Próprio autor.

3.5 TESTE DE ACIDEZ

Para a realização do teste de acidez das amostras foi utilizado o método de titulação convencional. O índice de acidez corresponde à quantidade de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1g de biodiesel.

$$\text{Fórmula 01: } I.A(\%) = \frac{7,05 \times \text{volume}(\text{NaOH})}{m \text{ do biodiesel (g)}}$$

3.6 TESTE DE VISCOSIDADE

A viscosidade é uma medida da resistência que um fluido oferece ao movimento ou a sua fluidez, para determinar a viscosidade das amostras usamos o aparelho de banho cinemático para viscosímetros MA 135 e viscosímetro do tipo Cannon-fenske opaque N° 75.

Para a determinação da sua viscosidade foram colocadas uma quantidade das amostras no viscosímetro e submetidas ao banho cinemático a uma temperatura de 40° C, após um período de 10 minutos (tempo para equilíbrio térmico entre a temperatura da amostra e a temperatura do banho cinemático) foi cronometrado o tempo de escoamento do fluido entre os meniscos do viscosímetro. O cálculo da viscosidade foi feito mediante a seguinte fórmula:

Fórmula 02:

$$V = \frac{(C1 * t1 + C2 * t2)}{2}$$

Onde:

- V = viscosidade cinemática em cSt (mm²/s);
- C1= constante de calibração do viscosímetro em cSt/s no bulbo 1;
- C2= constante de calibração do viscosímetro em cSt/s no bulbo 2;
- t1= medida de tempo de fluxo em segundos (s) no bulbo 1;
- t2= medida de tempo de fluxo em segundos (s) no bulbo 2;

3.7 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Neste trabalho foi determinado o tempo de indução ou a estabilidade à oxidação das diferentes misturas de biodiesel adicionado ao diesel utilizando o equipamento Rancimat 873 (figura 06), conforme mencionado nos itens 2.5 condições de armazenamento e item 2.6 degradação termo-oxidativa.

Neste método, as amostras das misturas de biodiesel/diesel são expostas a um fluxo de ar e uma temperatura constante de 110^o C, fazendo com que os produtos da oxidação voláteis sejam transferidos para uma célula de medida que contém uma solução de absorção (água deionizada), Ver figura 07. Na célula de medida a condutividade é constantemente registrada por um eletrodo e assim os ácidos orgânicos proveniente da oxidação podem ser detectados pelo aumento da condutividade.

O tempo necessário para o registro deste aumento acentuado da condutividade (aumento dos ácidos orgânicos) é conhecido como tempo de indução, sendo esse tempo um indicador da estabilidade oxidativa do biodiesel ou suas blends. Segundo a norma EN14112 o tempo mínimo de indução deve ser maior ou igual que seis horas.

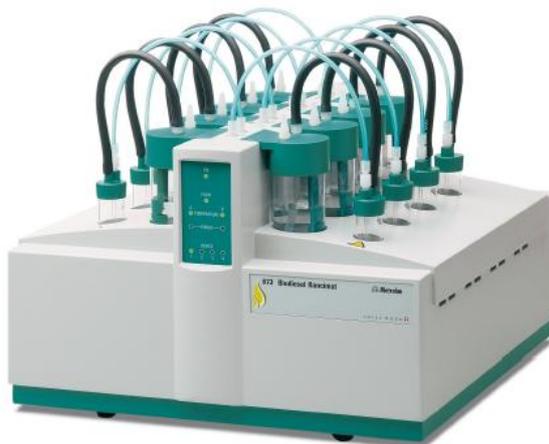


Figura 06: Rancimat 873. Fonte: Manual Metrohm, 2007.

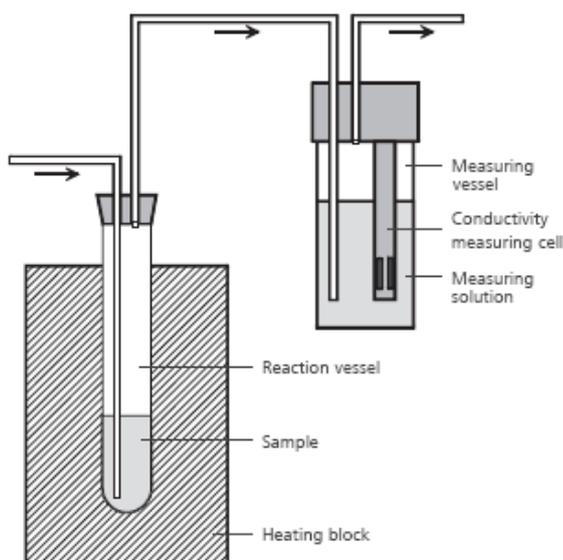


Figura 07: Tubo de reação e célula de medida. Fonte: Manual Metrohm, 2007.

3.8 DEGRADAÇÕES TÉRMICAS

Neste estudo foram realizadas degradações térmicas em quatro temperaturas diferentes, escolhidas em função de pesquisa preliminar em um posto de combustível de Sobradinho no início do semestre deste ano, de temperatura previamente citada na literatura para efeito de comparação, da temperatura de funcionamento do motor e de condições extremas de temperatura. Buscou-se também analisar a dependência da ocorrência das degradações com o tempo.

Dessa forma foram realizados os seguintes estudos:

- 1 – Degradação dependente do tempo e com degradações aceleradas.
- 2 – Determinação do efeito da degradação constante a temperatura próxima daquela de armazenamento em postos com monitoramento da estabilidade à oxidação.
- 3 – Determinação da degradação térmica acelerada das temperaturas de 80, 100 e 140° C com monitoramento da estabilidade à oxidação.

3.8.1. DEGRADAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO COM AMOSTRAS SUJEITAS A DEGRADAÇÕES ACELERADAS

Este estudo foi realizado para todas as amostras com monitoramento do índice de acidez antes e depois da degradação durante um total de 14 semanas com periodicidade de degradação e de análise a cada duas semanas.

Para a realização do estudo de degradação sob diferentes temperaturas foi necessário dividir cada mistura apresentada na tabela 06 em duas amostras, uma de 720 mL e outra de 180 mL, totalizando 4 grupos de blendas de 720 mL e 4 grupos de 180 mL. Conforme fluxograma descrito na figura 08 abaixo:

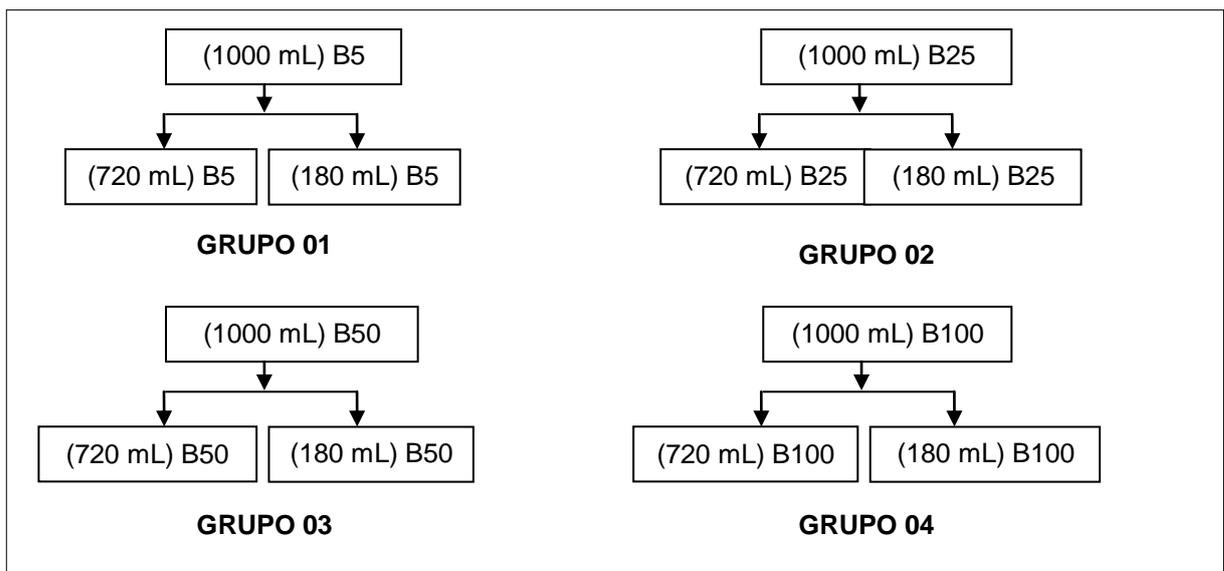


Figura 08: Fluxograma que descreve os passos seguidos pelas amostras para estudo da degradação.

Fonte: Próprio autor.

A divisão das amostras de 720 mL e 180 mL foi realizada para condução de duas linhas de pesquisa para este trabalho, onde as amostras de 180 mL foram divididas em 3 amostras de 60 mL cada, as quais eram submetidas a em temperaturas diferentes, conforme fluxograma descrito na figura 09.

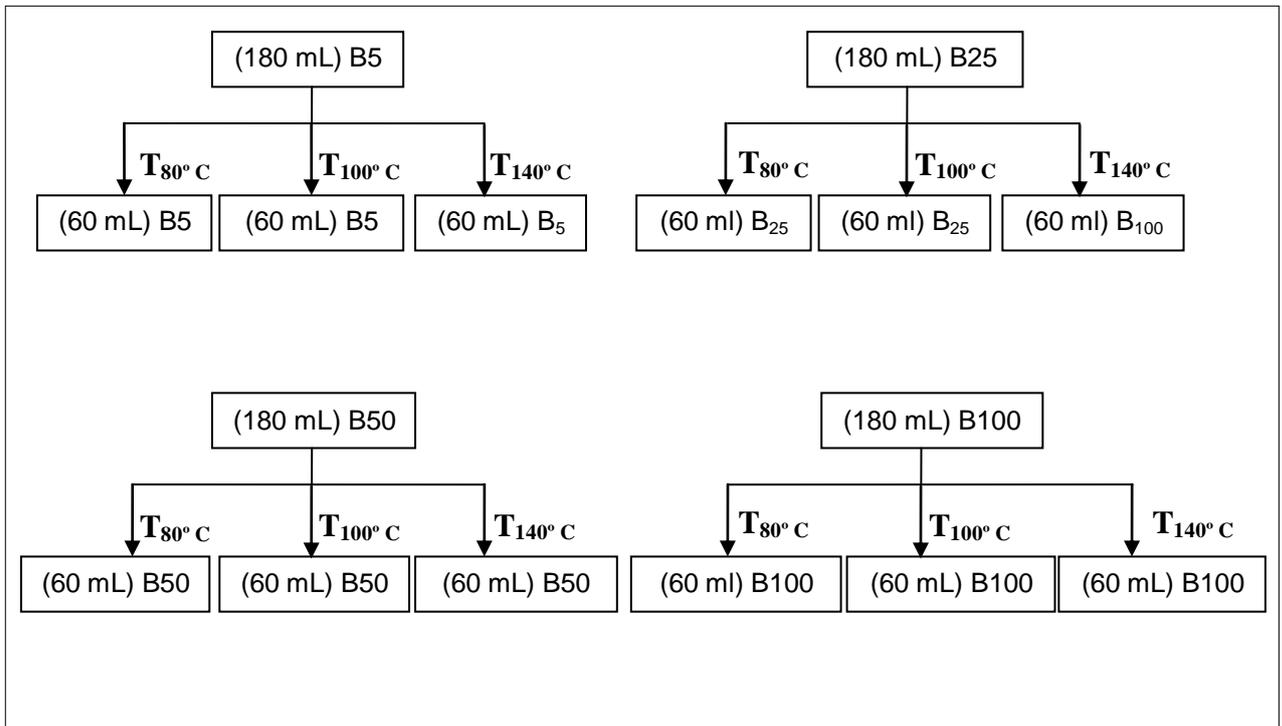


Figura 09: Fluxograma que descreve a divisão das amostras de 180 mL em três amostras (amostras de degradações sucessivas). Fonte: Próprio autor.

Com estes grupos de estudo, totalizamos 16 amostras, ou seja, 4 amostras com 720 mL e 12 amostras de degradação sucessivas. Resumindo, as amostras foram agrupadas em quatro novos grupos, ver fluxograma descrito na figura 10. Os estudos realizados em cada grupo foram:

Grupo 1: Neste grupo, as amostras das misturas de biodiesel/diesel com volume inicial de 60 mL foram submetidas a degradações sucessivas a temperatura de 80°C, a cada duas semanas.

Grupo 2: Neste grupo, as amostras das misturas de biodiesel/diesel com volume inicial de 60 mL foram submetidas a degradações sucessivas a temperatura de 100°C, a cada duas semanas.

Grupo 3: Neste grupo, as amostras das misturas de biodiesel/diesel com volume inicial de 60 mL foram submetidas a degradações sucessivas a temperatura

de 140°C, a cada duas semanas.

Grupo 4: As amostras com volume inicial de 720 mL passavam por coleta, a cada 2 semanas, de 120 mL. Dessa forma o volume coletado era dividido e passava por degradações aceleradas durante 1 hora nas temperaturas de 80, 100 e 140° C. As amostras degradadas foram descartadas em recipiente apropriado.

Para maior detalhamento pode ser analisado o fluxograma no Anexo 01 que condensa as informações contidas nos fluxogramas apresentados nas figuras 09 e 10.

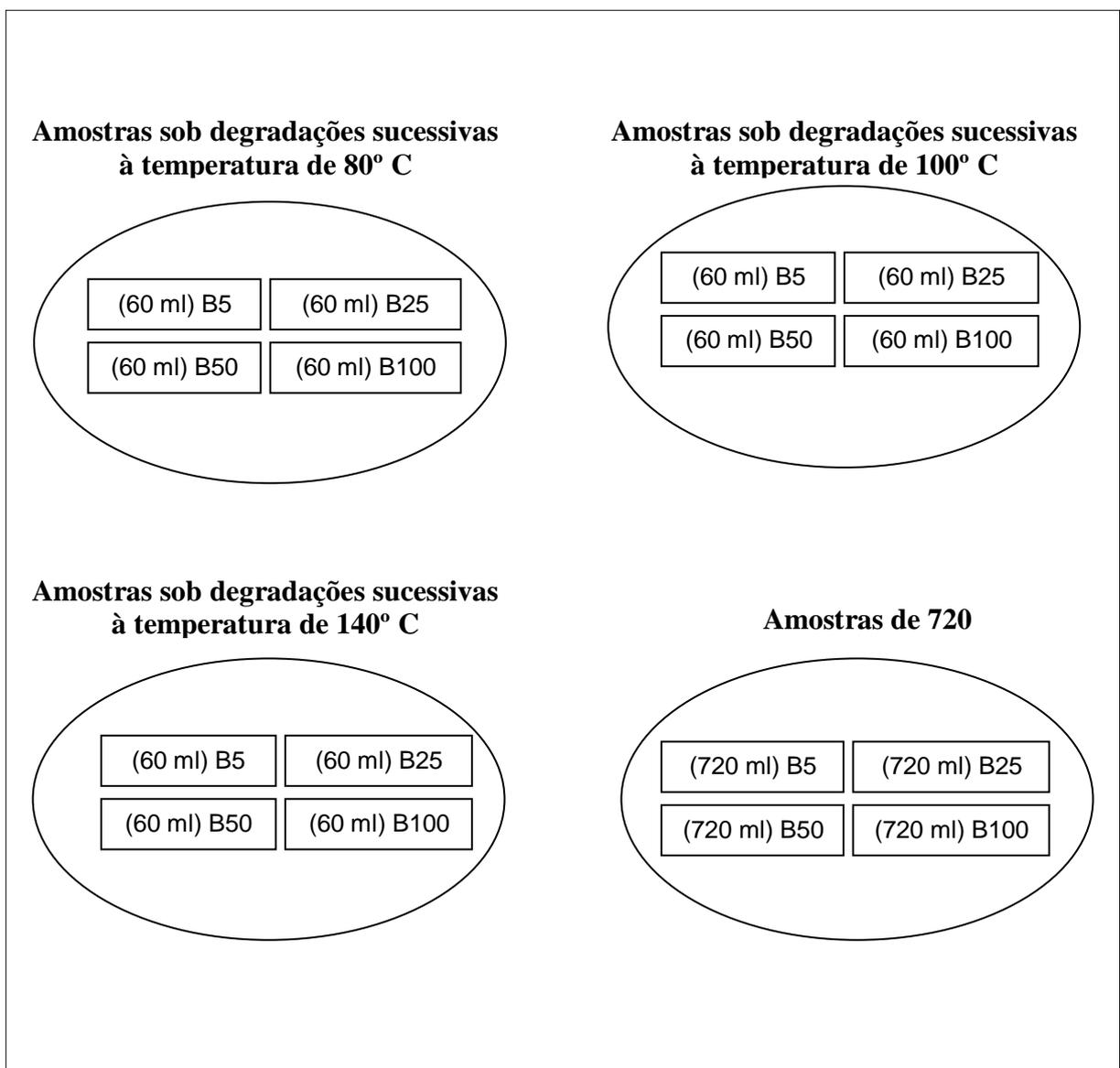


Figura 10: Fluxograma que descreve os Grupos do experimento em questão. Fonte: Próprio autor.

A determinação do índice de acidez foi realizada a cada duas semanas, antes

e após as degradações.

3.8.2. DEGRADAÇÃO CONSTANTE A 40° C

Para a realização do estudo da degradação em uma temperatura constante e igual a 40°C foi necessário preparar novas misturas de biodiesel/diesel, com 40 mL cada, e monitorar o tempo de indução das amostras de B5, B25, B50 e B100 utilizando o método rancimat para determinar a estabilidade oxidativa das mesmas antes de iniciar o experimento. Posteriormente as amostras foram postas em banho-maria a 40° C durante 20 dias. Esse estudo teve como objetivo validar resultados obtidos por Leung *et al.*, 2005, os quais mostram que nenhuma alteração significativa no índice de acidez foi observada até 20 semanas sob esta mesma temperatura e em seguida verificar se existe alteração significativa no tempo de indução mesmo em tempo mais curto utilizado neste trabalho (20 dias).

3.8.3. DEGRADAÇÃO ACELERADA

Essa etapa do estudo consistiu em verificar os efeitos das degradações aceleradas no tempo de indução do biodiesel e suas misturas. Para esta avaliação foi realizada uma única degradação nas temperaturas de 80, 100 e 140° C para as misturas de B5, B25, B50 e B100.

3.9 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DAS PROPORÇÕES DE BODIESEL NO DIESEL DE PETRÓLEO

Sendo a viscosidade uma propriedade importante para determinação da qualidade dos biocombustíveis, foi realizada medição das viscosidades das amostras das misturas B5, B25, B50 e B100 com o objetivo de determinar a correlação entre a proporção de biodiesel no diesel com a viscosidade cinemática do mesmo. Adicionalmente foi possível obter resultados para esta propriedade após duas semanas de armazenamento.

3.10 PESQUISA NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Para esta etapa do trabalho foi realizada pesquisa de campo através de levantamento dos postos existentes nos municípios de Juazeiro e Sobradinho, do estado da Bahia. Em seguida foram realizadas visitas aos postos de combustíveis para analisar as condições de armazenamento, como temperaturas ao longo do dia, volume e material que compõe o tanque e o tempo de armazenamento do diesel nos postos, conforme os questionamentos abaixo:

1. Qual o volume do tanque de diesel?
2. Qual material é constituído o tanque?
3. Qual o tempo médio do diesel no tanque?
4. Qual a temperatura do diesel dentro do tanque?
5. Podemos medir a temperatura do diesel no tanque?

Com as perguntas de 1 a 4 procurou-se conhecer a realidade do armazenamento do diesel nos postos de combustíveis, uma vez que durante a execução deste trabalho não foi encontrado nenhuma pesquisa relacionada a este estudo, além disso, esse tipo de informação é de fundamental importância para o estudo proposto. Outro ponto importante que justifica a realização do questionário é que segundo Bouaid *et al.* (2007), o biodiesel sofre oxidação durante o armazenamento a longo prazo, prejudicando desta forma sua qualidade. Complementando a justificativa para o questionário, Santos *et al.* (2009), afirma que a oxidação do biodiesel é favorecida por temperaturas elevadas. Sendo assim, a quinta pergunta foi acrescida ao questionário com o intuito de monitorar a temperatura do diesel nos tanques de armazenamento dos postos. Este monitoramento foi realizado através de três medidas de temperatura, nomeadas: temperatura ambiente, temperatura acima do diesel dentro do tanque e temperatura do diesel. Os horários para monitoramento foram:

- 07h00min;
- 10h30min;
- 13h00min;
- 17h00min.

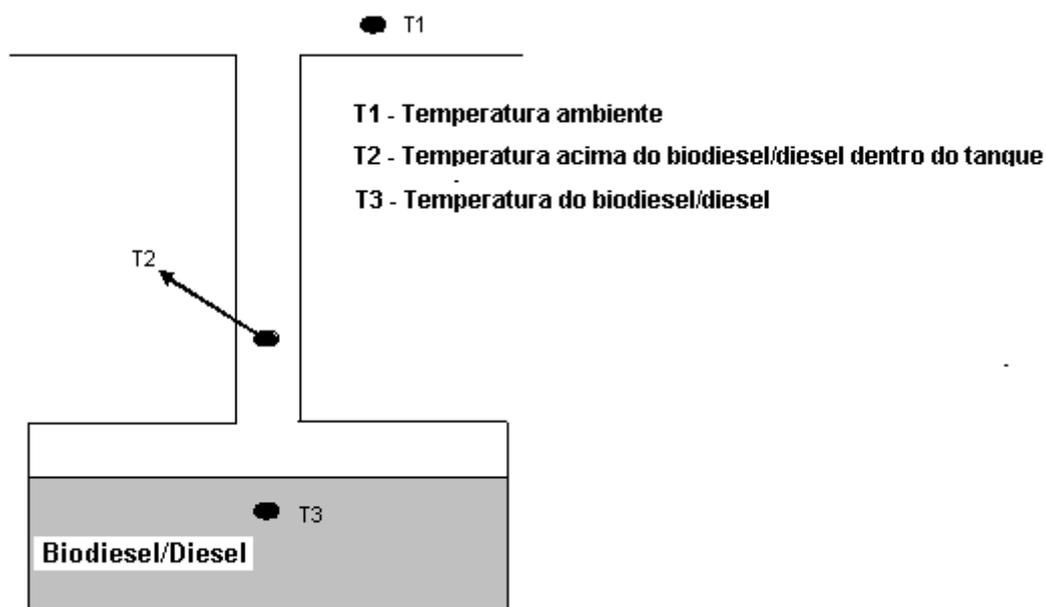


Figura 11: tanque de diesel em vista em corte. Fonte: Próprio autor.

A figura 11 representa o tanque combustível em uma vista em corte, nessa figura pode-se visualizar os pontos de leituras de temperaturas monitoradas em todos os horários especificado anteriormente. Os pontos T1, T2 e T3 representam os monitoramentos das temperaturas ambiente, temperatura acima do diesel dentro do tanque e da temperatura do diesel respectivamente.

Para as leituras de temperaturas foi necessário a utilização de termômetro de vidro com escala de -10 a 50 °C de acordo com as normas da ANP para controle da qualidade de derivados de petróleo. Nas medições realizadas em T2 e T3 foi necessário fixar o termômetro na vara de leitura de volume nos tanques dos postos de combustíveis, foi necessário em todas as leituras de temperatura aguardar um período de 4 minutos para que houvesse um equilíbrio térmico entre as temperaturas dos pontos a serem medidos com a escala do termômetro. Para aguardar o equilíbrio térmico foi necessário aguardar um período de 4 minutos em todas as leituras de temperatura. Neste trabalho a medida T3 foi aquela do diesel na parte superior, não sendo avaliado o efeito da variação de temperatura em diferentes alturas do diesel no tanque.

3.10.1 POSTOS DE COMBUSTÍVEIS EM SOBRADINHO-BA

A cidade de Sobradinho-BA, distante 49 km de Juazeiro-BA faz parte da mesorregião do vale do São Francisco e tendo clima semiárido, possui 3 postos de combustíveis, nos quais foram aplicados questionários (APÊNDICE A) contendo cinco perguntas, dentre as quais uma delas pergunta sobre a permissão para realizar um monitoramento de temperatura durante um período de três dias, sendo a autorização dada em dois dos três postos da cidade.

Os postos monitorados em sobradinho receberam as seguintes nomenclaturas P1S e P2S (P referente a Posto, 1 em relação à ordem de visita e S é a inicial da cidade em que o posto esta localizado). O posto P1S passou por monitoramento nos dias 2, 3 e 4 de junho de 2010 e no posto P2S o monitoramento foi realizado nos dias 9, 10 e 11 de junho do mesmo ano.

3.10.2 POSTOS DE COMBUSTÍVEIS EM JUAZEIRO-BA

A cidade de Juazeiro-BA localiza-se na região sub-média da bacia do rio São Francisco, tendo um clima semiárido. Segundo informações obtidas no *site* da ANP, a cidade de Juazeiro-BA possui 37 postos de combustíveis licenciados junto à agência regulamentadora para o setor de combustíveis. Foi aplicado o mesmo questionário (APÊNDICE A) aplicado nos postos de Sobradinho.

Para uma melhor compreensão, os postos monitorados em Juazeiro receberam as seguintes nomenclaturas P1J e P2J (P referente a Posto, 1 em relação à ordem de visita e J é a inicial da cidade em que o posto esta localizado).

Devido a fatores diversos alegados pelos responsáveis não nos foi permitido o monitoramento nos 37 postos de combustíveis. A autorização para a realização de tal procedimento nos foi dada em 10 dos 37 postos de combustíveis. Diferentemente do monitoramento que foi realizado em Sobradinho-BA, para Juazeiro-BA não foi verificado o efeito da variação climática diária e para reduzir este efeito todos os monitoramentos foram realizados em um mesmo dia.

Para o monitoramento da temperatura nos 10 postos foi solicitada colaboração de 9 voluntários que foram treinados e receberam as informações necessárias para garantir a realização da atividade sem que os resultados fossem comprometidos por imperícia ou leituras fora das faixas de horários estipulados. Isto foi necessário em função da necessidade de eliminar efeitos na temperatura em função da variação climática diária.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEGRADAÇÕES TÉRMICAS

4.1.1 DEGRADAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO COM AMOSTRAS SUJEITAS A DEGRADAÇÕES ACELERADAS

As figuras 12, 13 e 14 apresentam as variações dos índices de acidez das amostras submetidas a degradações aceleradas a cada duas semanas, as temperaturas de 80, 100 e 140° C, respectivamente, durante uma hora.

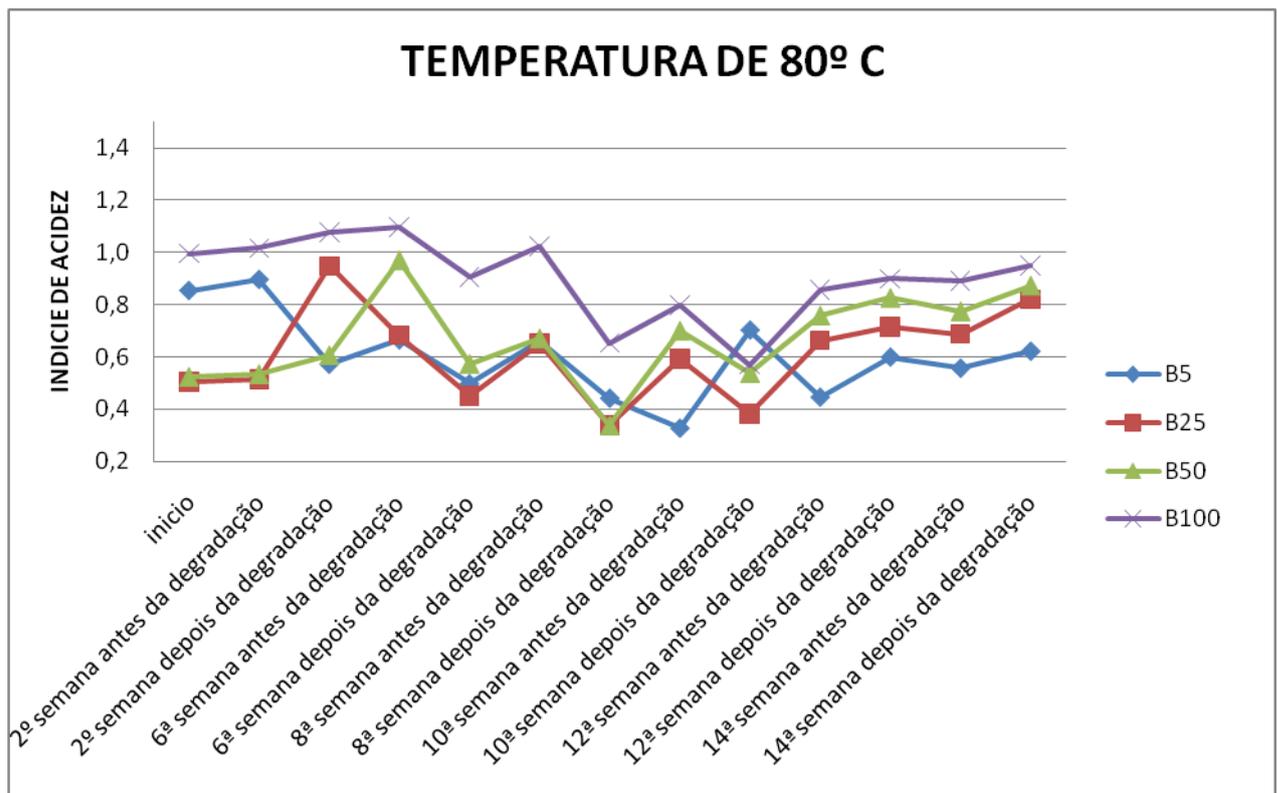


Figura 12: índice de acidez para degradação a 80° C. Fonte: Próprio autor.

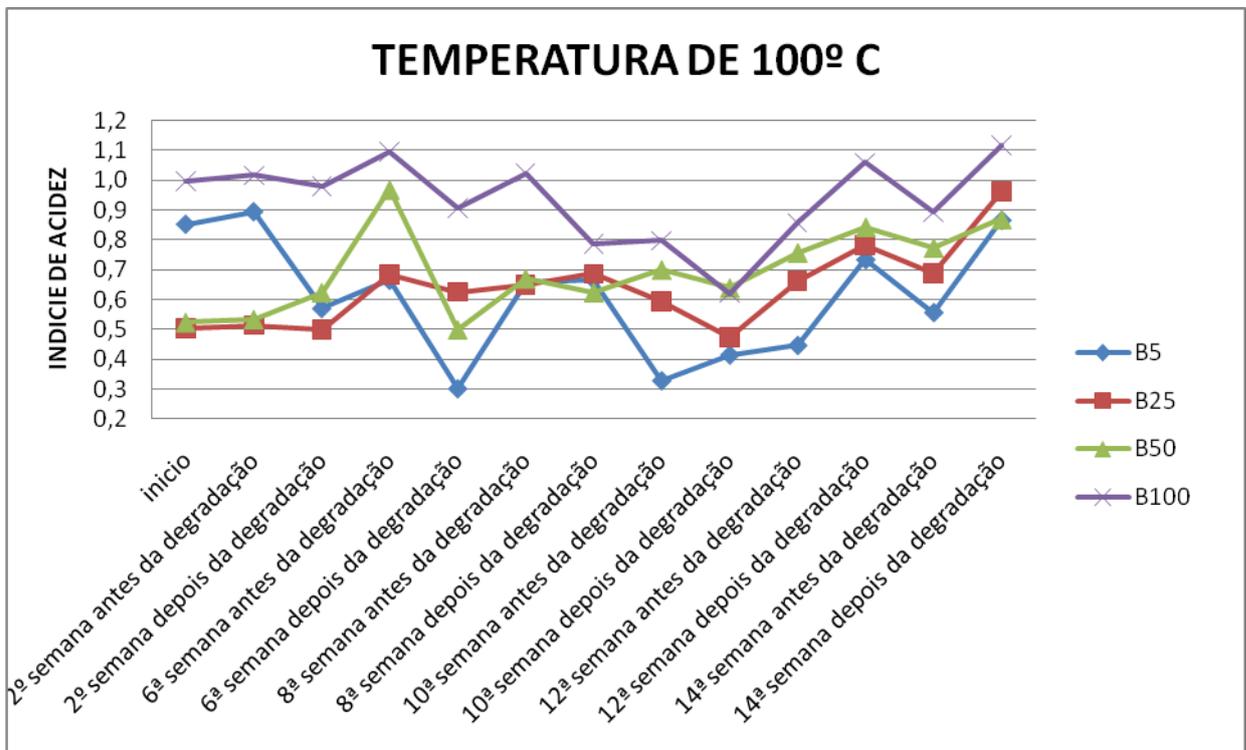


Figura 13: índice de acidez para degradação a 100° C. Fonte: Próprio autor.

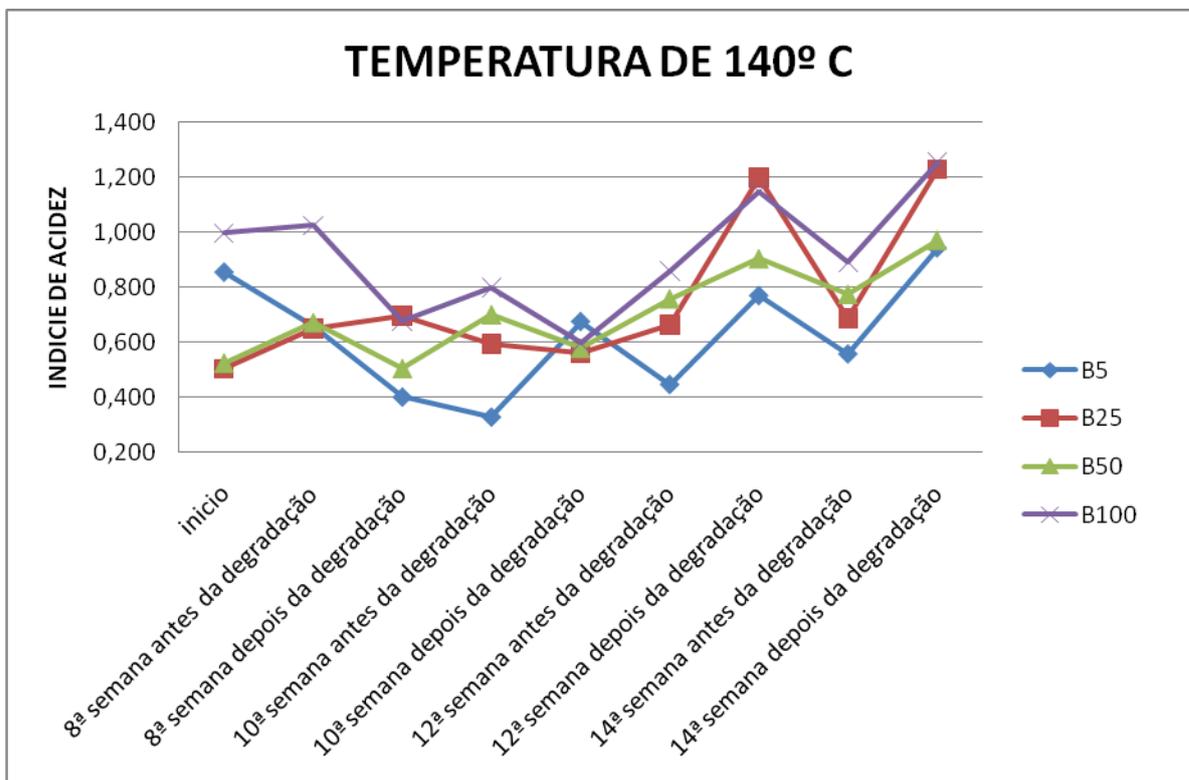


Figura 14: Monitoramento do índice de acidez para degradação a 140° C. Fonte: Próprio autor.

Os resultados do monitoramento do índice de acidez apresentam flutuações em princípio inesperadas. Foi também observado o decréscimo do índice de acidez para as misturas B25 e B50 até a 4ª análise ou 8 semanas com 4 degradações aceleradas. Para as misturas B5 e B100 também pode-se observar que houve um decréscimo com flutuações até a 5ª análise para degradações nas temperaturas de 80 e 100° C. Entretanto a partir da 5ª análise ou 10 semanas pode-se observar uma tendência ao crescimento do índice de acidez para todas as misturas (ver figuras 12, 13 e 14).

Como pode-se observar, para as degradações realizadas a temperatura de 140° C foram obtidos resultados a partir da 8ª semana do estudo, ou a 4ª análise desde o início do presente estudo. Isto se deve a problemas técnicos na estufa que só foram solucionados na semana referenciada.

Os resultados referentes as flutuações aparentemente incorretas, uma vez que era esperado que acidez aumentasse com o tempo, uma vez que é uma medida da presença de produtos da oxidação do biodiesel, a comparação com os resultados obtidos por Leung *et al.*, 2005 (Ver figura 15) mostram um comportamento com flutuações semelhante, embora no trabalho desenvolvido por aqueles autores, as amostras não passaram por degradações aceleradas, sendo apenas mantidas a 40°C durante 52 semanas.

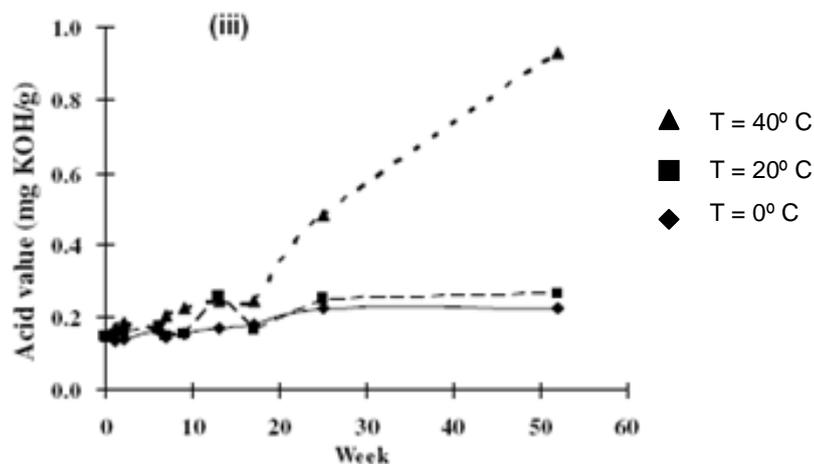


Figura 15: Valores para acidez do biodiesel para degradação constante durante 52 semanas em diferentes temperaturas. Fonte: Adaptada de Leung *et al.*, 2005.

Uma análise mais detalhada das figuras 12, 13 e 14 permite observar um comportamento crescente a partir da 5ª análise ou 10 semanas, entretanto é um

aumento com pequena inclinação, ou seja, surgem indícios da presença de produtos da oxidação com detecção pelo monitoramento do índice de acidez. No trabalho de Leung *et al*, 2005 houve um aumento mais significativo a partir da 20ª semana, nas amostras mantidas a 40°C, com diferenças maiores que 0,8 mg KOH/g.

É interessante observar também que o biodiesel produzido neste trabalho tem acidez inicial próximo de 1,0%, o que está acima do valor máximo permitido (0,41%). A explicação pode estar no método de determinação utilizado, onde foi utilizada apenas 1 grama da amostra o que era rapidamente neutralizado pelo hidróxido durante a titulação convencional. Esta observação não invalida os resultados uma vez que o interesse desta avaliação está na variação do índice de acidez e não nos valores absolutos e também no fato de ter sido utilizado o mesmo método para todas as análises.

Conforme descrito na metodologia o mesmo monitoramento foi realizado para amostras que sofreram degradações sucessivas ou degradações em cima de degradações ao longo do mesmo período e mesmas temperaturas. Os resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras 16, 17 e 18. O objetivo foi verificar o efeito de submeter as misturas a condições adversas mais de uma vez ao longo do tempo.

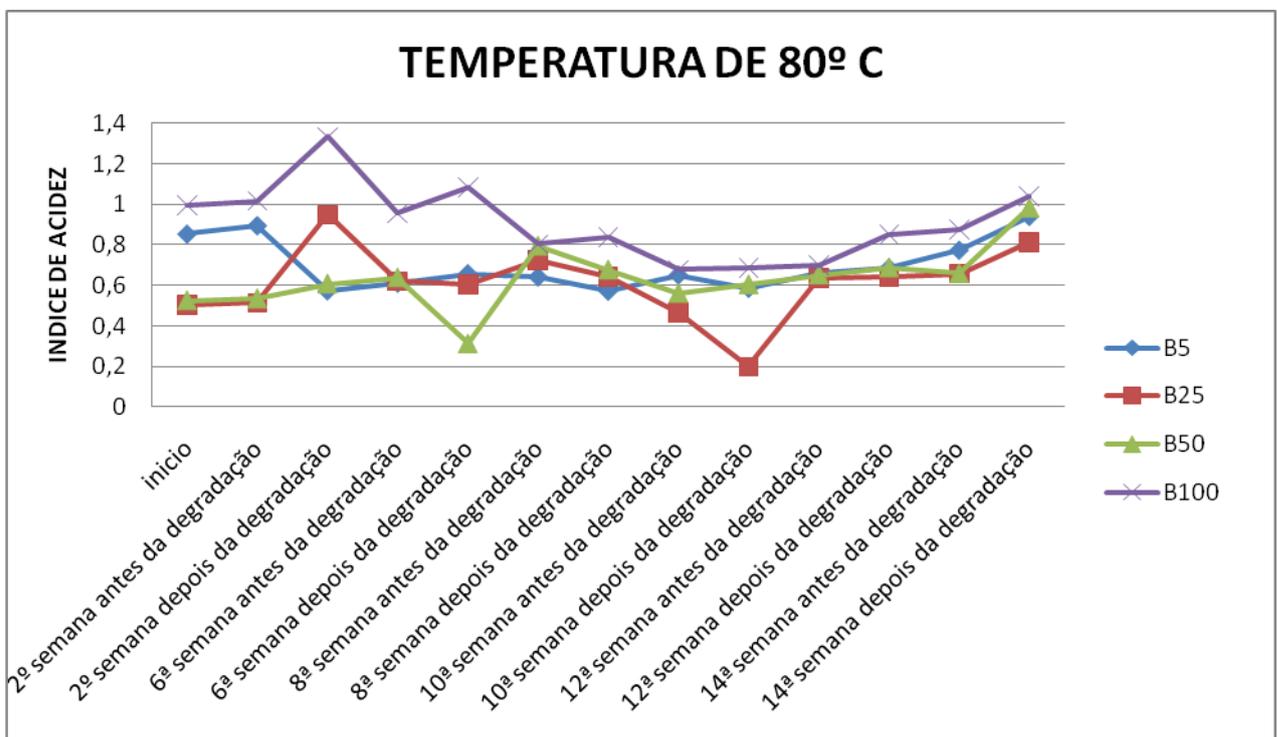


Figura 16: Índice de acidez para degradações sucessivas à temperatura de 80° C. Fonte: Próprio autor.

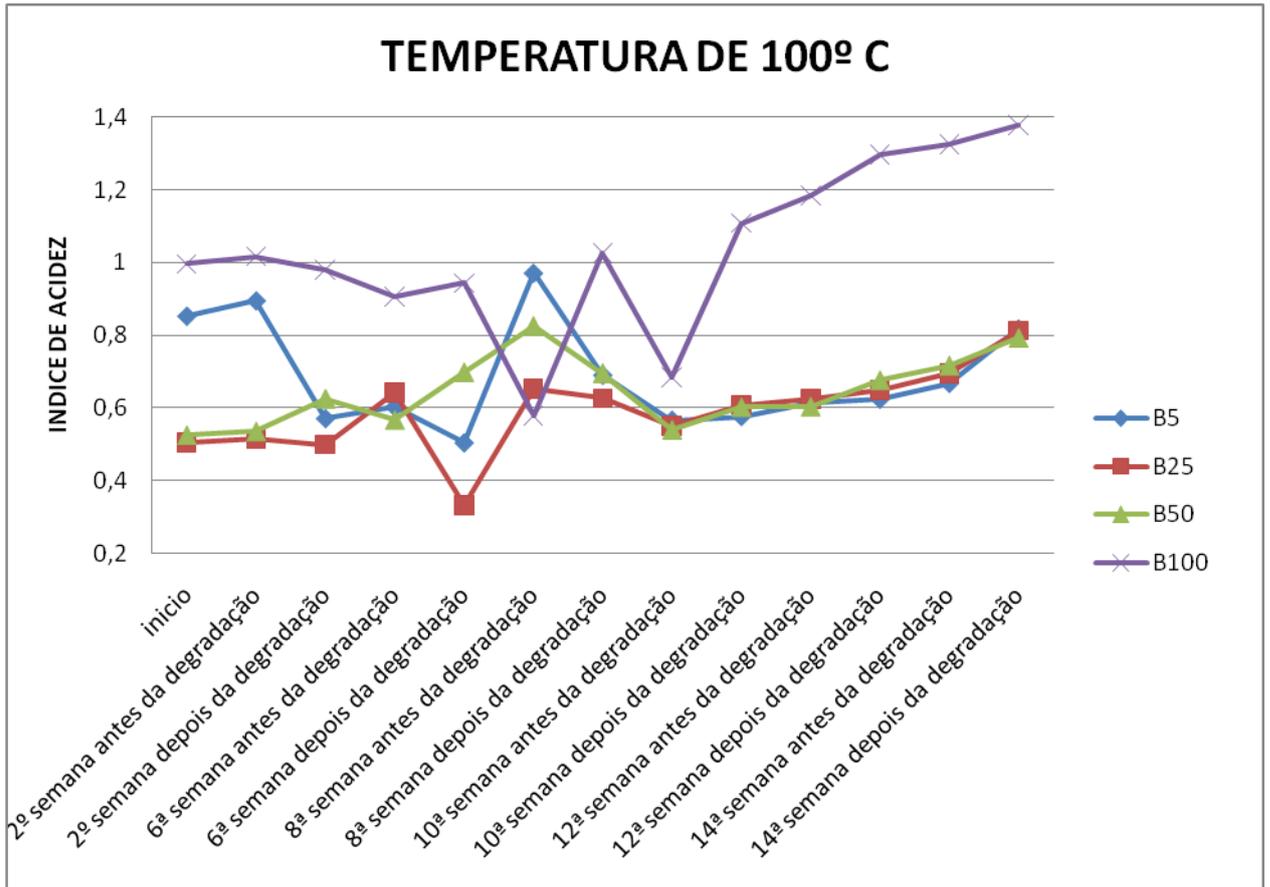


Figura 17: Índice de acidez degradações sucessivas na temperatura de 100º C. Fonte: Próprio autor.

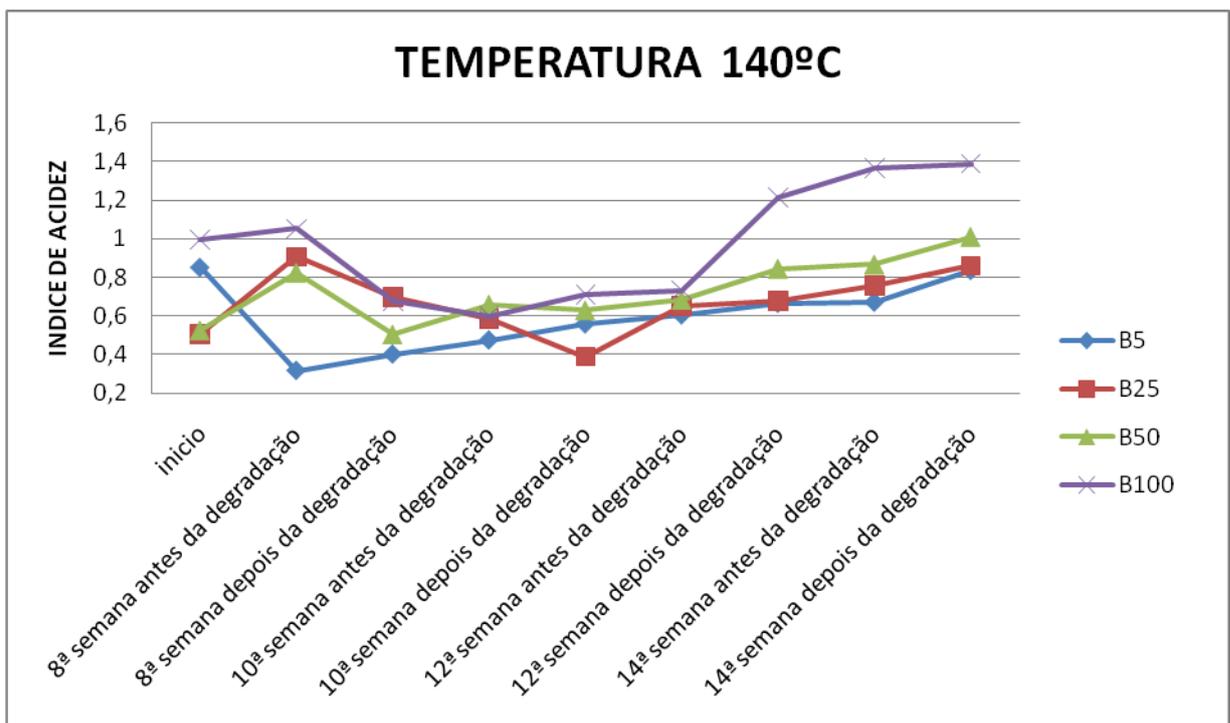


Figura 18: Índice de acidez para degradações sucessivas na temperatura de 100º C. Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar comportamento semelhante aquele obtido no estudo anterior onde as amostras foram degradadas ao longo do tempo, entretanto uma única vez. As amostras degradadas a 80° C apresentaram um decréscimo no índice de acidez até a 5ª análise ou 10ª semana de estudo, e a partir desta análise verifica-se que a acidez apresenta uma tendência de crescimento.

A variação do índice de acidez para as amostras degradadas nas temperaturas de 100 e 140°C apresentaram uma tendência de aumento mais significativo do índice de acidez, porém seu comportamento antes da 5ª análise mostra-se semelhante ao comportamento das degradações realizadas a 80° C.

Conforme dito no item anterior, esperávamos encontrar uma tendência crescente para o índice de acidez desde o início do experimento, entretanto os resultados encontrados assemelham-se aos resultados obtidos no trabalho de Leung *et al.*, 2005. A continuidade das análises após a 14ª semana é de fundamental importância para verificar se o comportamento manterá crescente do índice de acidez verificado a partir da 5ª análise ou 10ª semana de estudo. Dessa forma esta é uma das perspectivas deste trabalho.

Portanto, a partir deste estudo podemos concluir que a variação no índice depende mais do tempo do que do número de degradações a que ele seja submetido. Podendo o número de degradações interferir mais significativamente a partir da décima semana de armazenamento sob condições adversas.

4.1.2 DEGRADAÇÃO CONSTANTE A 40° C

O estudo da degradação das misturas Biodiesel/Diesel a temperatura constante foi realizado no período de vinte (20) dias sob temperatura de 40°C, a qual é próxima daquela pesquisada preliminarmente em posto de combustível de Sobradinho. Os resultados para o tempo de indução obtido após este período foram comparados com os resultados da análise inicial feita nas amostras antes da degradação constante. A tabela 07 mostra o quanto reduziu o tempo de indução das amostras após sofrerem degradação térmica pelo período de tempo e temperatura mencionada anteriormente.

Tabela 07: Redução do tempo de indução após degradação de amostras.

MISTURAS	REDUÇÃO NO TEMPO DE INDUÇÃO		
	HORA	MINUTOS	%
B5	0,27	16,2	0,17
B25	0,02	1,2	0,67
B50	0,76	45,60	33,77
B100	2	120	46,51

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que o B100, ou seja, somente biodiesel apresentou maior redução em sua estabilidade oxidativa, seguido do B50, B25 e B5. Quanto menor for à redução no tempo de indução mais estável é a amostra. Podemos observar que a redução é praticamente insignificante para a proporção de biodiesel adicionada ao diesel autorizada nesta data, o B5. Este resultado corrobora que o percentual utilizado atualmente não deve causar danos ao motor. A comparação do índice de acidez pode ser visualizada na tabela 08, onde verificamos os valores para acidez no início do experimento e no fim.

Neste estudo foi determinado também o índice de acidez (tabela 08) que conforme resultado obtido para as degradações aceleradas não é observada mudança significativa nesta propriedade. Dessa forma a determinação do índice de acidez não deve ser utilizada para verificar a ocorrência de adulteração das misturas de biodiesel/Diesel para efeito de estabilidade à oxidação, ao passo que o tempo de indução pode ser um forte indicativo de início da degradação oxidativa em períodos mais curtos de armazenamento.

Tabela 08: Índices de acidez para as amostras que sofreram degradações constantes na temperaturas de 40° C.

MISTURAS	INDICE DE ACIDEZ	
	INICIO	FIM
B5	0,57	0,57
B25	0,67	0,68
B50	0,82	0,84
B100	0,87	0,89

Fonte: Próprio autor.

4.1.3 DEGRADAÇÃO ACELERADA

Para esse tipo de degradação obtemos os resultados apresentados na tabela 09, sendo apresenta o quanto reduziu o tempo de indução das amostras após sofrerem degradação térmica por um período de uma hora nas temperaturas de 80° C, 100° C e 140° C.

Tabela 09: Redução percentual do tempo de indução após degradação de amostras.

TEMPERATURA	MISTURAS	REDUÇÃO DO TEMPO DE INDUÇÃO (%)
80 ° C	B5	0,60
	B25	1,03
	B50	8,02
	B100	32,08
100 ° C	B5	X
	B25	4,13
	B50	28,39
	B100	46,80
140 ° C	B5	X
	B25	14,19
	B50	35,29
	B100	45,83

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar quanto maior a temperatura para uma determinada blenda maior será o percentual de diminuição do tempo de indução na amostra, a amostra B25 degradada à temperatura de 80° C teve seu tempo de indução reduzido 5,94% enquanto que a mesma amostra degradada a 100° C apresentou uma redução de 8,25% no tempo de indução.

Sendo assim a amostra B25 quando degradada a 140° C reduziu em 14,19% seu tempo de indução, se observarmos as demais amostras veremos que seu tempo de indução diminui à medida que degradamos elas a uma temperatura maior.

Não foi possível analisar o tempo de indução das amostras de B5 degradadas a 100° C e 140°C devido a problemas elétricos ocorridos no momento da análise, as informações obtidas nessas análises foram desconsideradas devido a falta de confiabilidade dos dados encontrados. Porém o esperado é que com o aumento da temperatura de degradação o tempo para essas blends diminua.

As análises realizadas na tabela 09 nos mostram que a blend que possuem maior estabilidade oxidativa é o B5, seguida das blends B25, B50 e B100. Quanto maior for o percentual de biodiesel presente numa blend, menor será sua estabilidade a oxidação.

4.2 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DAS PROPORÇÕES DE BODIESEL NO DIESEL DE PETRÓLEO

A verificação do índice de viscosidade pode ser visualizada na tabela 10 para as misturas B5, B25, B50 e B100, os resultados foram obtidos após um intervalo de duas semanas entre as medições.

Tabela 10: Viscosidade cinemática

ANALISE	B5	B25	B50	B100
INICIO	4,3	4,5	5,0	5,7
2ª ANALISE	4,3	4,5	5,1	5,7

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que entre a medição inicial e a medição da 2ª análise não houve variação significativa da viscosidade nas misturas de biodiesel/diesel.

4.3 PESQUISA NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

4.3.1 POSTOS DE COMBUSTIVEIS EM SOBRADINHO-BA

O levantamento realizado nos postos de Sobradinho através da aplicação de questionários, conforme descrito no item metodologia, permitiu obter informações sobre o tempo de armazenamento, volume e material que compõem os tanques e temperatura de armazenamento, as quais estão descritas na tabela 11.

Tabela 11: Resultado do Questionário.

INFORMAÇÕES	P1s	P2s	P3s
Tempo de armazenamento	10 dias	15 dias	12 dias
Volume do tanque	15000 L	15000 L	15000 L
Material do tanque	Ferro	Ferro	Ferro
Temperatura do diesel no tanque	Desconhece	Desconhece	Desconhece
Permissão para medir temperatura	Sim	Sim	Não

Fonte: Próprio autor.

Pode-se constatar que em 100% dos postos de Sobradinho-Ba o tanque para armazenamento de diesel é confeccionado em ferro e tem volume igual a 15.000 Litros e que todos os postos desconhecem a temperatura do diesel no tanque. Dos três postos de combustíveis, dois permitiram o monitoramento das temperaturas do diesel, acima do diesel dentro do tanque e aquela ambiente.

A figura 19 apresenta a variação das temperaturas médias nos dois postos de Sobradinho ao longo de 3 dias em cada posto. No ANEXO 02 é apresentado os resultados para a variação da temperatura em cada dia nos referidos postos.

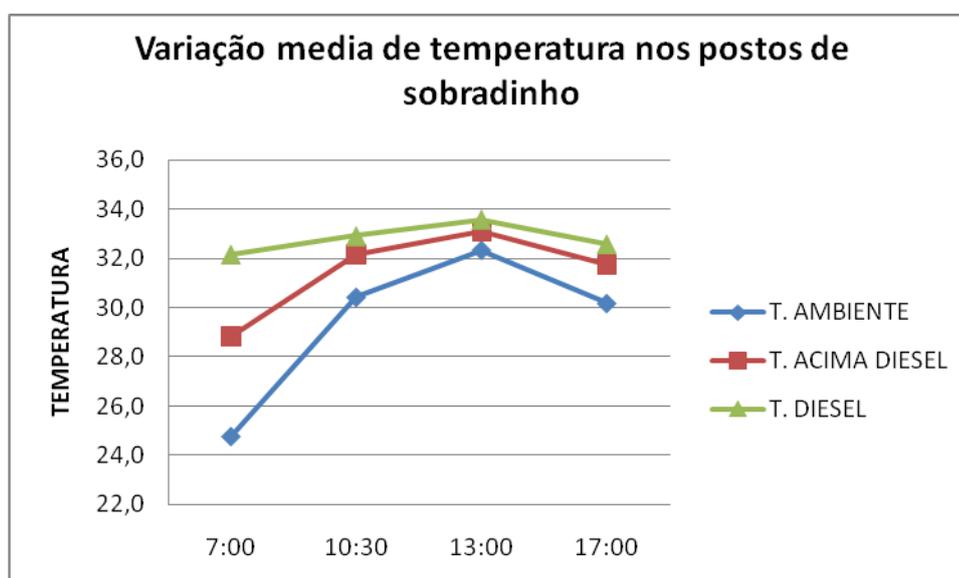


Figura 19: Varição média da temperatura nos postos de Sobradinho-BA. Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a temperatura média do diesel se mantém acima das

temperaturas médias ambiente e daquela dentro do tanque e acima do diesel ao longo de todo o dia. A temperatura média máxima do diesel chega a 33,6° C, sendo que foi verificada temperatura máxima igual a 34,5° C em um dos postos no mesmo horário (ANEXO 02). Verificou-se também que a temperatura ambiente influencia na temperatura acima do diesel dentro do tanque e também do diesel, uma vez que as três seguem um mesmo comportamento.

4.3.2 POSTOS DE COMBUSTIVEIS EM JUAZEIRO-BA

Para o levantamento realizado nos 37 postos de combustíveis autorizados pela ANP em Juazeiro-BA, obtivemos as seguintes informações sobre o volume dos tanques (tabela 12) e material que compões os tanques (tabela 13).

Tabela 12: Volumes dos tanques nos postos combustíveis de Juazeiro.

Percentual (%)	Volume do Tanque (Litros)
16,22	10.000
67,56	15.000
16,22	Não souberam informar

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13: Material que compõe os tanques nos postos combustíveis de Juazeiro.

Percentual (%)	Material
18,92	Ferro
10,81	Fibra
70,27	Não souberam informar

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram que o volume dos tanques varia entre 10 e 15 mil Litros, sendo aqueles com 15 mil Litros presentes na maior parte dos postos.

Quanto ao material que compões os tanques, a maior parte não soube informar qual material compõe os referidos tanques e dentre os que informaram, destacou-se o tanque de ferro. Esta informação pode ser utilizada em trabalhos

futuros no sentido de verificar se o ferro pode promover ou acelerar a degradação.

Sobre o tempo de armazenamento, os resultados mostraram que o diesel permanece em média 4,84 dias nos tanques de armazenamento dos postos.

Os resultados do levantamento também permitiram concluir que em 100% dos postos entrevistados não há conhecimento sobre a temperatura do diesel dentro do tanque. Não fazia parte do questionário, mas foi citado durante a aplicação do questionário em todos os postos que há conhecimento apenas da temperatura do diesel quando o mesmo chega ao posto e informaram que o combustível chega com uma temperatura média de 32° C.

Quando questionados sobre a possibilidade de permissão de monitoramento da temperatura por um dia inteiro, apenas 27,03% dos postos combustíveis permitiram a realização das medidas, ou seja, apenas 10 postos de combustíveis. Devido ao pequeno tamanho da amostra e ao fato da média das temperaturas quando comparadas com os valores medidos, ultrapassam o desvio padrão aceitável, neste trabalho optou-se por adotar a mediana dos valores das temperaturas monitoradas, as quais estão apresentadas na tabela 14 e figura 20. Sabendo que a mediana é o valor central de um intervalo, pode-se observar que o valor central da temperatura é maior para o diesel do que para aquela leitura dentro do tanque e a ambiente. Observamos também que a temperatura central máximo ocorre as 13 horas, o que está de acordo com o levantamento realizado em Sobradinho. A variação de temperatura ao longo do dia pode ser visualizada no ANEXO 04.

Tabela 14: Mediana para os valores das temperaturas.

	07h00min	10h30min	13h00min	17h00min
T. AMBIENTE	24,75	28,00	30,75	29,00
T. ACIMA DO DIESEL.	28,00	30,00	33,25	29,50
T. DO DIESEL	30,55	32,00	33,25	31,50

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram ainda, que assim como observado em Sobradinho, o comportamento para variação durante o dia é a mesma para todas as temperaturas em estudo: temperatura ambiente, temperatura acima do diesel dentro do tanque e a temperatura do diesel.

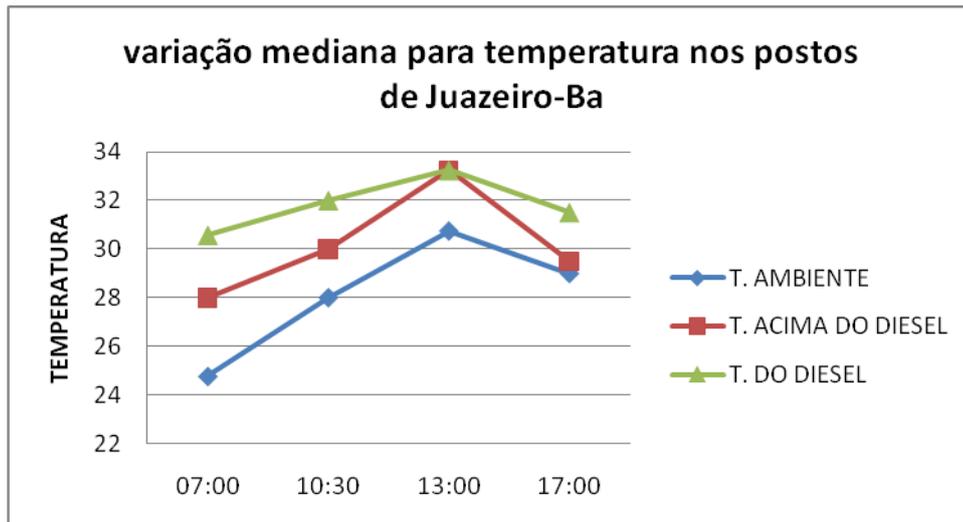


Figura 20: Variação mediana da temperatura nos postos de Juazeiro-BA. Fonte: Próprio autor.

Em relação ao tempo de armazenamento nos postos de Juazeiro foi obtido que o tempo médio é de 4,84 dias. Este tempo é bem inferior aqueles observados em Sobradinho. A análise da figura 21 permite concluir que os maiores tempos de armazenamento (9, 10 e 15 dias) ocorrem em apenas um posto. Na análise verificamos também que 16 postos combustíveis apresentam tempo de armazenamento superior ao tempo médio encontrado e 15 postos combustíveis tem o tempo de armazenamento abaixo da média.

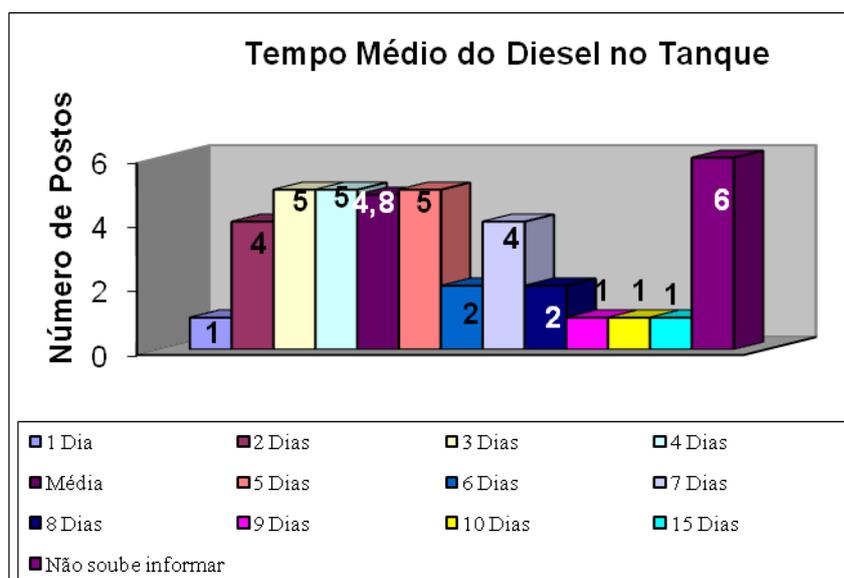


Figura 21: Distribuição do tempo médio do diesel no tanque em relação à média. Fonte: Próprio autor.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

A grande diversidade de oleaginosas para a produção do biodiesel dá ao Brasil um diferencial produtivo, apoiado a fatores geográficos que favorecem o cultivo em varias regiões brasileiras, porém, essa mesma diversidade dá ao biodiesel propriedades físico-químicas diferentes para cada tipo de matéria prima. Os resultados obtidos neste estudo tratam do biodiesel de soja em particular.

Os resultados obtidos a partir das degradações aceleradas sucessivas mostraram que para o período proposto não há alterações significativas no índice de acidez, sendo verificado uma tendência ao aumento deste índice a partir da 5ª semana. O comportamento oscilante está de acordo com os resultados obtidos por Leung *et al.*, 2005. Foi observado comportamento semelhante aquele obtido no estudo anterior onde as amostras foram degradadas ao longo do tempo, entretanto uma única vez. A continuidade das análises após a 14ª semana é de fundamental importância para verificar se o comportamento manterá crescente do índice de acidez verificado a partir da 5ª análise ou 10 semana de estudo. Dessa forma esta é uma das perspectivas deste trabalho. Portanto, a partir deste estudo podemos concluir que a variação no índice depende mais do tempo do que do número de degradações a que ele seja submetido e que para tempos de armazenamento até 14 semanas ou menos não deve ser utilizado a determinação do índice de acidez como medida de identificação de oxidação, ao passo que pode ser utilizado o tempo de indução que mostrou-se uma análise que pode indicar a ocorrência de degradação em função do seu decréscimo mesmo em tempos curtos de armazenamento. Este resultado não exclui a possibilidade do número de degradações interferir mais significativamente a partir da décima semana de armazenamento sob condições adversas.

Os resultados do monitoramento da qualidade do biodiesel mantido a temperatura constante de 40°C, através da determinação do tempo de indução mostraram que o B100 tem seu tempo de indução reduzido significativamente (32,1; 46,8 e 45,8% as temperaturas de 80, 100 e 140°C, respectivamente) e que esta redução é menos significativa, mas também ocorre para as demais misturas. Podemos Concluir também que quanto maior o percentual de biodiesel presente no diesel fóssil menor será sua estabilidade oxidativa, sendo para nosso estudo as

misturas com maiores estabilidades oxidativas foram aquelas com menor percentual de biodiesel: o B5 e o B25.

A pesquisa nos postos combustíveis mostrou para a cidade de Sobradinho-BA que o volume médio dos tanques de diesel é de 15.000 Litros, que o tempo médio de armazenamento do diesel no tanque é de 12,33 dias e que o ferro é o material que compõe os tanques em todos os postos. Esta última informação pode ser utilizada em trabalhos futuros no sentido de verificar se o ferro pode promover ou acelerar a degradação.

Para a pesquisa realizada nos postos da cidade de Juazeiro-BA, concluímos por meio do questionário aplicado que 70,27 % dos entrevistados desconhece o material que constitui o tanque combustível, que 18,92 % dos postos possuem tanque de armazenamento constituído de ferro, semelhante aos resultados obtidos em Sobradinho e que 10,81% informaram que o tanque é constituído de fibra.

De forma geral os resultados obtidos com o estudo apontam para a ocorrência da degradação termo-oxidativa do biodiesel em períodos de armazenamentos prolongados, sendo a temperatura de armazenamento uma variável a ser estudada no sentido de promover a garantia da qualidade deste biocombustível.

Os resultados mostraram que na proporção atual, B5, não foi detectada alteração significativa nem no índice de acidez nem no monitoramento do tempo de indução, o que leva a conclusão de que na proporção comercializada atualmente não há prejuízo para sua aplicação em motores. Entretanto os resultados obtidos indicam que há necessidade de extensas pesquisas que deverão nortear o adequado aumento obrigatório deste biocombustível adicionado ao diesel.

Esperamos que esse trabalho possa contribuir ainda para o desenvolvimento de trabalhos futuros, contribuindo para o sucesso dessa nova matriz energética que se apresenta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE et al.,2008 : **EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DO SISTEMA DE CULTIVO DA MAMOEIRA CONSORCIADA COM FEIJÃO**. In: 3º Congresso Brasileiro de Mamona, Salvador-BA, 2008.

ALMEIDA, A.A.F. **Avaliação da Oxidação do Biodiesel Etílico de Milho por meio de Técnicas Espectroscópicas**. Dissertação (Mestrado). João Pessoa – PB: Universidade Federal da Paraíba, 2007.

ANP, **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Biodiesel. **Resolução Nº. 42/04**. Estabelece a especificação do biodiesel. DOU de 09 de dezembro de 2004. Disponível em: <
<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>> Acesso em: 21/10/2009.

AMORIM, Pablo Quirino Ribeiro de Amorim. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido Brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. Monografia. Piracicaba – SP: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D.. **Estabilidade de óleos e Gorduras. Óleos e Grãos**, São Paulo, SP, v.13, n. jul-agost, p.10-13,1993.

BOUAID A. et al, 2007: **Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. Fuel 2007.**

BUENO, L.S.R. **Estudo da Influência da Composição do Óleo Vegetal sobre algumas Propriedades do Biodiesel**. Dissertação (Mestrado). Curitiba – PR: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2009.

CAMPOS, Arnaldo; Carmelio, Edna de Cássia. **Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura**. In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

CANDEIA, R.A. **“Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias”**. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. Tese de Doutorado. Disponível em
[:http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Roberlucia_Candeia.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Roberlucia_Candeia.pdf) Acessado

em: 23/08/2009.

CASTELLANELLI, M. **Desempenho de Motor Ciclo Diesel em Bancada Dinmométrica Utilizando Biodiesel Etílico de Soja**. Dissertação (Mestrado). Cascavel – PR: Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Cascavel, 2006.

CASTRO, A. M. G. et al. **Viabilidade, Competitividade e Sustentabilidade da Cadeia Produtiva da Mamona na obtenção de combustíveis**. In: Anais do III Congresso Brasileiro de Mamona, Salvador: 2008.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de Safra brasileira-Grãos – Safra 2008/2009. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: 28/10/2009

CONDE, Alexon do Prado. **Desempenho de motor ciclo alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva**. Dissertação (Mestrado). Lavras-MG: Universidade Federal de Lavras, 2007.

CORDEIRO, J.V.B. DE MELO. **REFLEXÕES SOBRE A GESTÃO DA QUALIDADE TOTAL: FIM DE MAIS UM MODISMO OU INCORPORAÇÃO DO CONCEITO POR MEIO DE NOVAS FERRAMENTAS DE GESTÃO?**
Ver. FAE, Curitiba, v.7, n.1, p.19-33, jan/jun.2004.

COSTA, M.A; TOLEDO, J.C; KINOSHITA, D.: **A GESTÃO DA QUALIDADE EM EMPRESAS PRODUTORAS DE EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA DE REVESTIMENTO CERÂMICO**. In: V Congresso Nacional de Excelencia em Gestão.

CUNHA, M. E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. Dissertação (Mestrado), Porto Alegre – RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, 2008.

DRUMMOND et al. 2008: **ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS MISTURADOS AO DIESEL ESTÃO CONFORME O REGULAMENTO DA ANP: ADULTERAÇÃO OU POSSIBILIDADE DE USO COMO COMBUSTÍVEL?** In: 3º Congresso Brasileiro de Mamona, Salvador-BA, 2008.

D.Y.C. Leung et al, 2005: **Degradation of biodiesel under different storage conditions**. Hong Kong, 2005, Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Pokfulam Road, china.

EMBRAPA, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Soja, 2009.
Disponível em: < http://www.cnpsa.embrapa.br/index.php?op_page=22&cod_pai=16>
Acesso em: 28/10/2009.

FEIGENBAUN, A.V. **Gerenciamento da qualidade nos negócios**. In: Controle da qualidade total: gestão e sistemas. São Paulo: Makron Books, 1994. p 3-34.

GARVIN, D.A. *Managing quality: the strategic and competitive edge*. EUA, NOVA YORK: Havard Business School, 1987.

GIL, ANTONIO CARLOS. **Como elaborar projetos de pesquisa – 4ª edição. – São Paulo, Atlas, 2002.**

HERBINET, Oliver; PITZ, W.j; WESTBROOK, C.K. **Detailed Chemical Kinetic Oxidation Mechanism for a Biodiesel Surrogate**,2008.

LEIRAS, ADRIANA. **A Cadeia Produtiva do Biodiesel: uma avaliação econômica para o caso da Bahia**. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006.

Manual Metrohm. **873 Biodiesel Rancimat**, 2007.

MARQUES, Gian Gomes; JOSEPH, Henry Jr. **Biodeiesel: visão da indústria automobilística** In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

MEIRELLES, F. S. Biodiesel, Federação de Agricultura do Estado de São Paulo, Brasília, 2003.

MOREIRA et al.,2008: **ANÁLISE REVISIONAL DE ESTUDOS DO CULTIVO DA MAMONA NA REGIÃO DOS INHAMUNS, NO ESTADO DO CEARÁ**. In: XLVI Congresso da Sociedade de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2008.

MEC, MINISTERIO DA EDUCAÇÃO, Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. **"Biodiesel"**. Brasília, 2006. Disponível em :
<http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf> Acessado em: 24/09/2009.

MIC, MINISTERIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO; **Produção de combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais**; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

M.A. - Ministério da Agricultura Brasileira: www.agricultura.gov.br <acesso em 02/04/2009>

OLIVÉRIO, José Luiz. **O programa brasileiro de biodiesel na visão da indústria de equipamentos**. In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

PARENTE, Expedito de Sá. Biodiesel: **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio/Nutec, Fortaleza, 2003.

PALADINI, E. P. **Perspectiva estratégica da qualidade**. In: Carvalho, M. M.; Paladini, E. P. (coords). **Gestão da Qualidade: Teoria e casos**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. (p.23-84).

PERES, J.R.R.; FREITAS JUNIOR, E.; GAZZONI, D.L. Biocombustíveis. Uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. **Revista de Política Agrícola**, Brasília, v. 1, p. 31-41, 2005.

PERES, J.R.R.; BELTRÃO, N.E.M. **Oleaginosas para Biodiesel: Situação Atual e Potencial**. In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

RODRIGUES, Rodrigo Augusto. Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade. In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel**: coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

SANTOS, Cidomar Alves dos. **DIAGNÓSTICO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PERNAMBUCO**. Tese (Mestrado). Recife –Pe: Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental, 2007.

SANTOS, V.M.L; SILVA, J.A.B; GUIMARÃES, C.C; STRAGEVITCH, L. **Estudo Teórico Da Degradabilidade Oxidativa do Biodiesel para Previsão de sua Qualidade**. In: ALBERTIN, M.R. (ORG). **Desafios da Cadeia Produtiva do Biodiesel para o Nordeste**. 1º ED. Fortaleza: editora Premium, 2009.a . p 41-54.

SANTOS, VML. **Fotos do do laboratório de Processos Químicos (LPQ) da UNIVASF.** 2009.b

SANTOS, M.A. **Inserção do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira: Aspectos Técnicos e Ambientais Relacionados ao seu uso em Motores de Combustão.** Dissertação (Mestrado). São Paulo - SP: Universidade de São Paulo, 2007.

SARIN, Amit et. Al., 2009: **Influence of metal contaminants on oxidation stability of jatropha biodiesel.**

SARTORI, M.A.; **Análise de Cenários de Extração de Óleo Vegetal para Produção de Biodiesel na Região do Norte de Minas Gerais.** Dissertação (Mestrado). Viçosa – MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SILVA, Wilson Sotero Dália da., **MAPEAMENTO DE VARIÁVEIS MERCADOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA MAMONA NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL.** Dissertação (Mestrado). Recife-Pe: Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

SILVA, F. A. M; BORGES, M. F. M; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. Química Nova, 22:94,1999.

VERGARA, Sylvia Constant. **Projetos e Relatórios de Pesquisa em Administração.** São Paulo: Atlas, 1997.

VIEIRA, José Nilton de Souza. **A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil.** In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel:** coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

KHALIL, Carlos Nagib. **As Tecnologias De Produção De Biodiesel.** In: FERREIRA, J.R & CRISTO, C.M.P.N (orgs). **O futuro da indústria: Biodiesel:** coletânea de artigos. Brasília-DF: MDIC-STI/IEL, 2006.

TAVARES, M.L.A; **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (helianthus annuus).** Tese (Doutorado). João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2009.

APÊNDICE A – QUESTIONARIO APLICADO NOS POSTOS COMBUSTIVEIS.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

CIDADE: _____

POSTO: _____

DATA: ____/ ____/ ____

1º) QUAL O VOLUME DO TANQUE DE DIESEL?

_____. NÃO SOUBE INFORMAR ()

2º) DE QUE MATERIAL É CONSTITUIDO O TANQUE DE DIESEL?

_____. NÃO SOUBE INFORMAR ()

3º) QUAL O TEMPO MÉDIO DO DIESEL NO TANQUE?

_____. NÃO SOUBE INFORMAR ()

4º) QUAL A TEMPERATURA DO DIESEL DENTRO DO TANQUE?

_____. NÃO SOUBE INFORMAR ()

4º) PODEMOS MEDIR A TEMPERATURA DO DIESEL DENTRO DO TANQUE?

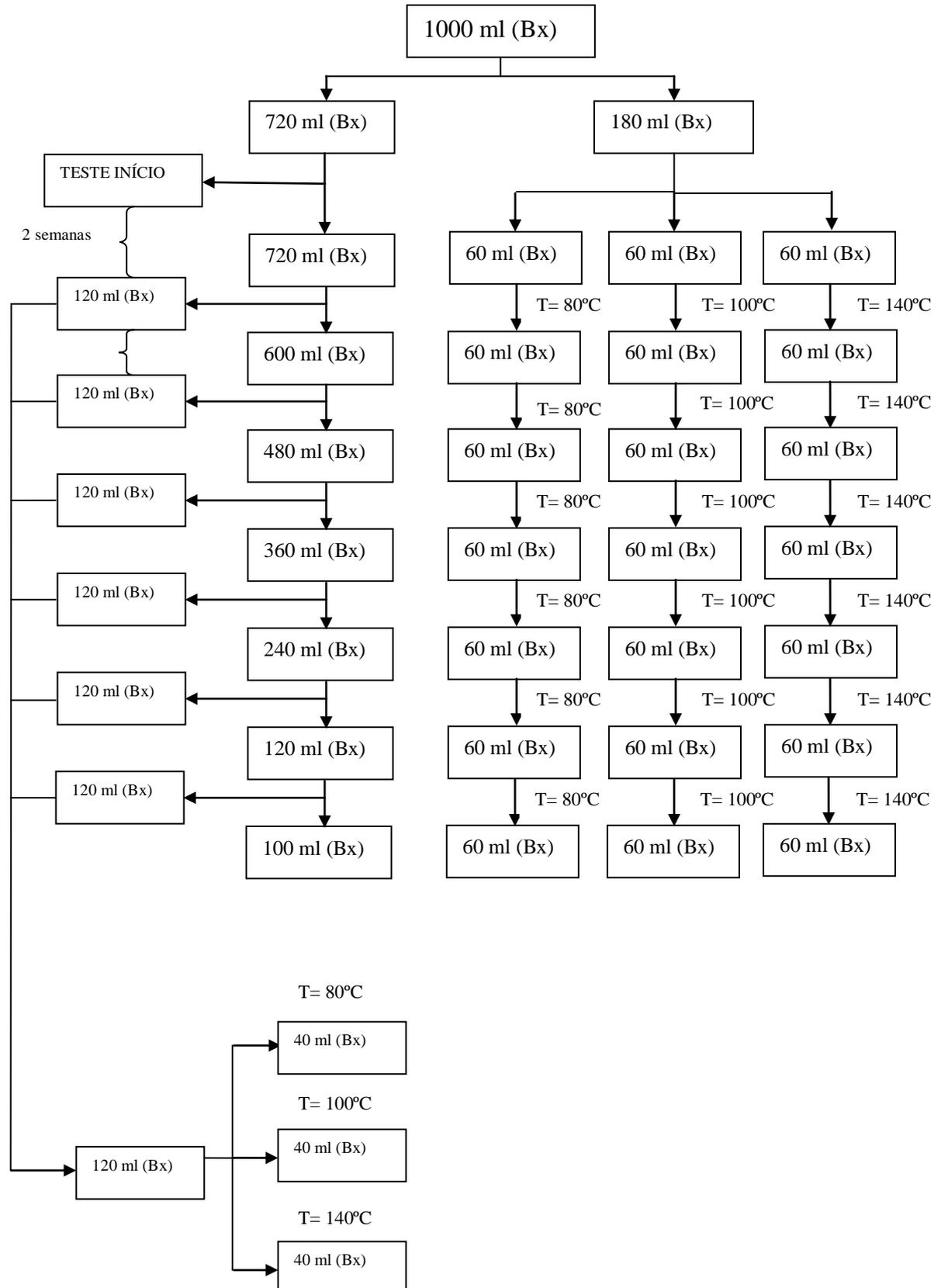
SIM ()

NÃO()

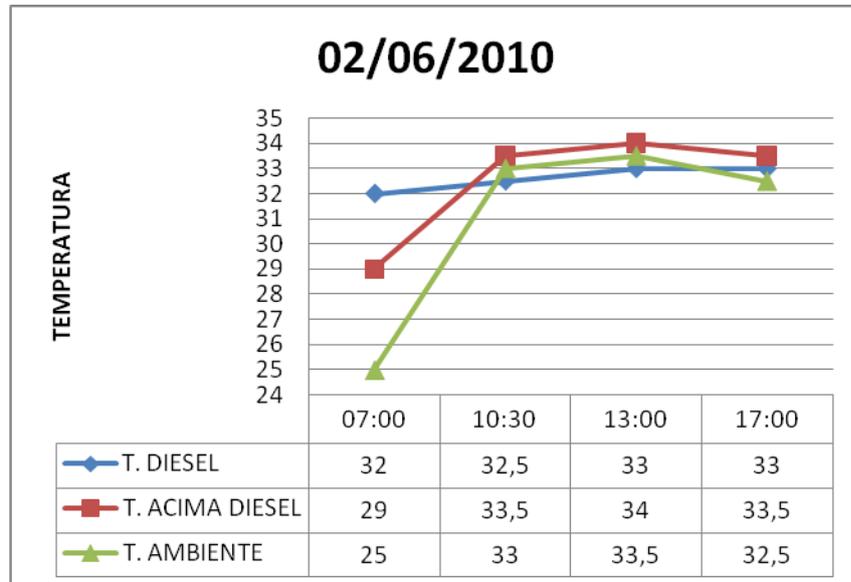
	7:00	10:30	13:00	17:00
Temperatura ambiente				
Temperatura acima do diesel				
Temperatura do diesel				

ANEXO 01 – FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO

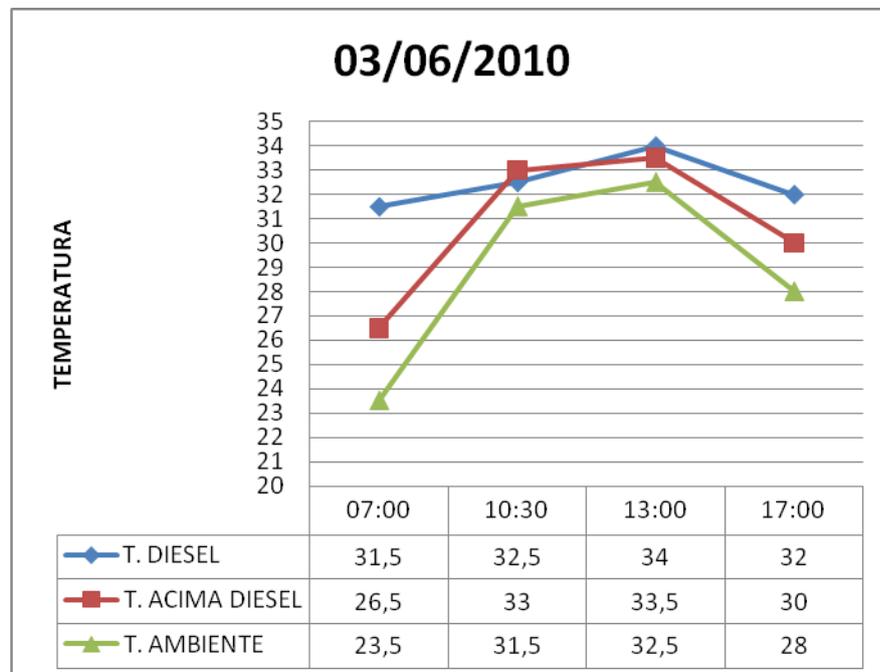
X= 5, 25, 50, 100



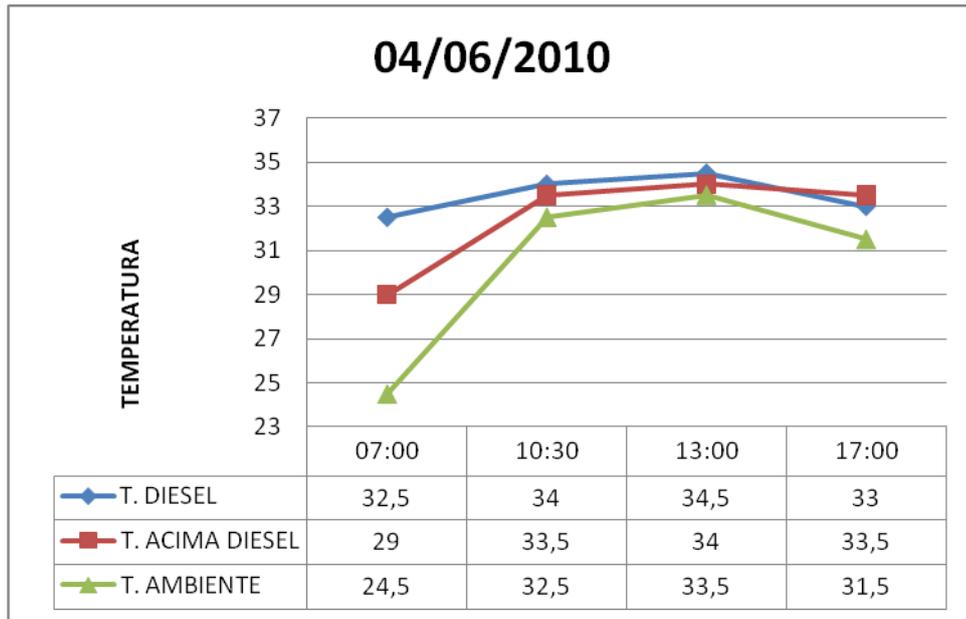
ANEXO 02 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NO POSTO P1s NOS DIAS 2, 3 E 4 DE JUNHO DE 2010.



Fonte: Próprio autor.

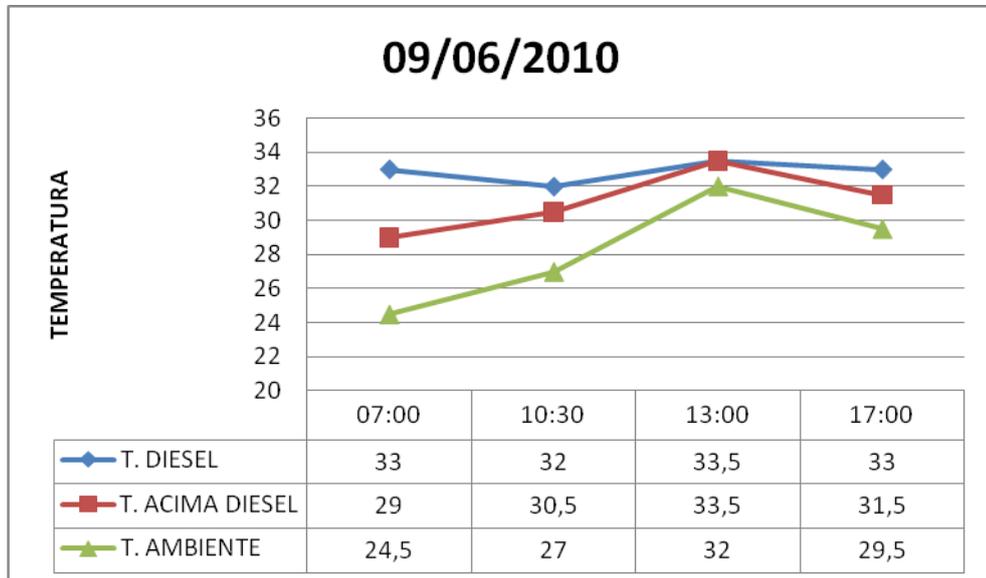


Fonte: Próprio autor.

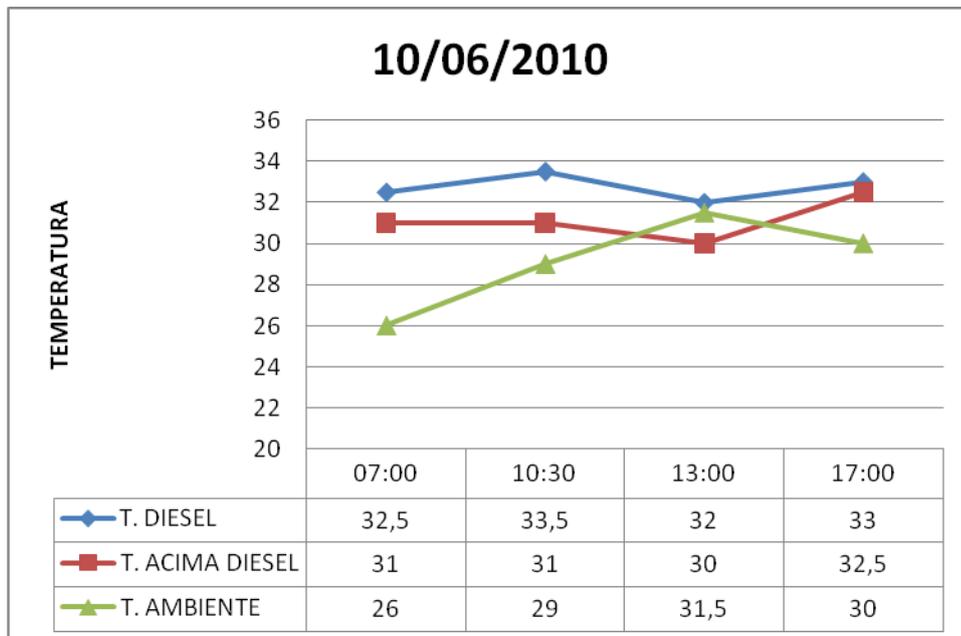


Fonte: Próprio autor.

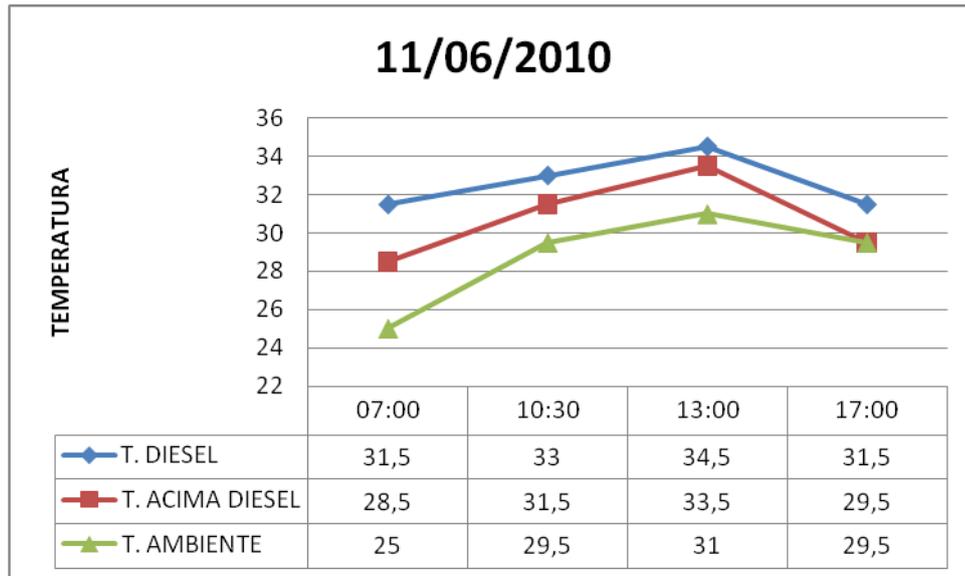
ANEXO 03 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NO POSTO P2s NOS DIAS 9, 10 E 11 DE JUNHO DE 2010.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor

**ANEXO 04 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NO 06/06/2010 NOS 10 POSTOS
MONITORADOS NA CIDADE DE JUAZEIRO-BA**

		07h00min	10h30min	13h00min	17h00min
POSTO 1	T. AMB. POSTO 1	24	25	32,5	28
	T. A DIESEL POSTO1	28	27	34	29
	T. DIESEL POSTO 1	30	31	33	30
POSTO 2	T. AMB. POSTO 2	24,5	26	31,5	29
	T. A DIESEL POSTO 2	28	29	32	29,5
	T. DIESEL POSTO 2	31	31	33,5	31,5
POSTO 3	T. AMB. POSTO 3	23,5	28	30	29
	T. A DIESEL POSTO 3	26	30	33,5	32,5
	T. DIESEL POSTO 3	30,5	32	34	33
POSTO 4	T. AMB. POSTO 4	25	27	32	29
	T. A DIESEL POSTO 4	29	30	33,5	31,5
	T. DIESEL POSTO 4	33	32	33	33
POSTO 5	T. AMB. POSTO 5	24	28	30,5	30
	T. A DIESEL POSTO 5	26	30	33	32
	T. DIESEL POSTO 5	30,5	32	33,5	32,5
POSTO 6	T. AMB. POSTO 6	26	31	31	29
	T. A DIESEL POSTO 6	29	30	31,5	29,5
	T. DIESEL POSTO 6	32	31	33	31,5
POSTO 7	T. AMB. POSTO 7	25,5	27	29	28
	T. A DIESEL POSTO 7	29,5	28	34	29,5
	T. DIESEL POSTO 7	30	31	33,5	31,5
POSTO 8	T. AMB. POSTO 8	26	28	30,5	28,5
	T. A DIESEL POSTO 8	28	30	32,5	29
	T. DIESEL POSTO 8	30	32	33	30
POSTO 9	T. AMB. POSTO 9	25	30	31	29
	T. A DIESEL POSTO 9	28	31,5	33,5	29,5
	T. DIESEL POSTO 9	31	33	34	31
POSTO 10	T. AMB. POSTO 10	24	29	30	29,5
	T. A DIESEL POSTO 10	27	31,5	32	31,5
	T. DIESEL POSTO 10	30,6	32,5	32,5	33

Fonte: Próprio autor