



ADEILSON CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO
BIODIESEL DE ALGODÃO**

LAVRAS - MG

2018

ADEILSON CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE
ALGODÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração em Mecanização Agrícola, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Jackson Antonio Barbosa

Orientador

Prof. Dr. Pedro Castro Neto

Coorientador

LAVRAS – MG

2018

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Carvalho, Adeilson.

Caracterização físico-química do biodiesel de algodão / Adeilson
Carvalho. – 2018.

50 p. : il.

Orientador: Jackson Antonio Barbosa.

Coorientador: Pedro Castro Neto.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Biocombustíveis. 2. *Gossypium hirsutum*. 3. Reologia. I.
Barbosa, Jackson Antonio. II. Neto, Pedro Castro. III. Título.

ADEILSON CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE
ALGODÃO**

**PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF COTTON
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração em Mecanização Agrícola, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 28 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Antônio Carlos Fraga UFLA

Prof. Dr. Ronald Leite Barbosa Instituto Federal de Minas Gerais
- Campus Betim

Prof. Dr. Jackson Antonio Barbosa
Orientador

Prof. Dr. Pedro Castro Neto
Coorientador

LAVRAS – MG

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade que me foi concedida e pelas bênçãos recebidas durante esta jornada.

À Universidade Federal de Lavras por mais esta oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Ao meu orientador, agradeço-lhe pela paciência, compreensão e amizade, pois, de fato, fomentou o desejo de conhecimento pelo novo. Obrigado, Jackson.

Ao professor Pedro Castro Neto que foi mais do que um coorientador, é um amigo e conselheiro.

Ao professor Antônio Carlos Fraga que é e sempre será um irmão que a vida me ofereceu. Obrigado pela amizade, pelos conselhos e ensinamentos. Obrigado por sua generosidade e alegria.

Ao professor Jose Roberto Soares Scolforo pelo apoio incondicional, amizade e incentivo.

Aos meus filhos pelo apoio constante e paciência durante este período.

À minha esposa que foi, para mim, uma benção de Deus, sempre me ajudando e apoiando-me nos momentos mais difíceis de minha vida.

Ao colega de mestrado, Geovane, pela ajuda nas análises e companheirismo.

Ao Laboratório de Refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos na pessoa do técnico Tales Giarola pela colaboração nas análises.

À Ana Lúcia pela amizade e grande colaboração. Obrigada por tudo!

RESUMO

Existem motivações de ordem ambiental e energética para que combustíveis renováveis sejam cada vez mais utilizados. O biodiesel é uma das alternativas renováveis à utilização de óleo diesel de origem fóssil e sua utilização tem crescido no mundo. No Brasil, existe uma condição muito favorável, para o cultivo de oleaginosas para biodiesel, que aparece como proposta de solução ambiental, energética e social. A utilização de biodiesel no Brasil tem sido crescente desde 2004. Este trabalho foi realizado com o objetivo de caracterizar as propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo de algodão e de diferentes misturas desse biodiesel ao diesel comercial com a finalidade de utilização em substituição ao óleo diesel de origem mineral. Foram preparadas e analisadas diversas misturas de diesel comercial (DC), o qual foi tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados também DC e o B100. O experimento foi conduzido em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), com 3 repetições e foram realizadas as seguintes análises: aspecto visual, cor, índice de acidez, viscosidade, densidade, ponto de fulgor e poder calorífico. Constatou-se que o comportamento reológico do diesel (DC), B100 e todas as misturas BX é Newtoniano. As misturas B50 e B80 apresentaram viscosidade, densidade e índice de acidez acima do limite máximo preconizado pela Resolução ANP nº 30/2016. O biodiesel B100 apresentou índice de acidez acima do estabelecido pela legislação vigente (Resolução ANP nº 45/2014). A produção do biodiesel, a partir do óleo de algodão, é uma alternativa viável, uma vez que, quando utilizado em misturas com diesel mineral até o limite de 24%, atende as especificações da Resolução ANP nº 30/2016.

Palavras-chave: Biocombustíveis. *Gossypium hirsutum*. Reologia. Ponto de Fulgor. Viscosidade.

ABSTRACT

There are a number of environmental and energy motivations regarding the increasing use of renewable fuels. Biodiesel is one of the renewable alternatives to the use of fossil diesel and its use has grown worldwide. In Brazil, there is a very favorable condition for the cultivation of oilseeds, and biodiesel appears as a proposal for environmental, energy and social solution. The use of biodiesel in Brazil has been growing since 2004. This study aimed at characterizing the physicochemical properties of biodiesel produced from cotton oil and its mixture with commercial diesel in different doses, for the purpose of replacing mineral fuel. Commercial Diesel (DC) was mixed with biodiesel of cotton oil (B100) in different proportions, as described: 98% DC and 2% B100; 94% DC and 6% B100; 88% DC and 12% B100; 80% DC and 20% B100; 76% DC and 24% B100; 50% DC and 50% B100; 20% DC and 80% B100. The experiment design was completely randomized, with 3 replications. The following analyses were carried out: visual aspect, color, acidity index, viscosity, density and flash point. It was found that the rheological behavior of diesel, B100 and all BX mixes is Newtonian. The mixtures B50 and B80 showed viscosity, density and acidity index above the maximum limit recommended by the ANP 30/2016 resolution. Biodiesel B100 presented acidity index above of that established by the current legislation (ANP 45/2014 resolution). The production of biodiesel from cotton oil is a viable alternative, since when used in mixtures with mineral diesel up to the limit of 24%, it meets the specifications of the ANP 30/2016 resolution.

Keywords: Biofuels. *Gossypium hirsutum*. Rheology. Flash point. Viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética por fonte no Brasil em 2015.	14
Figura 2 - Evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no Brasil em 2017.	20
Figura 3 - Produção Regional de Biodiesel em 2017.	21
Figura 4 - Produção mensal de biodiesel no Brasil (2005-2017).	21
Figura 5 - Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil (2008-2017).	23
Figura 6 - Espaço de cor CIELab.	28
Figura 7 - Valores médios de L^* , para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	32
Figura 8 - Valores médios do ângulo Hue (hue°), para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	33
Figura 9 - Curvas de escoamento para misturas B2, B80, diesel comercial (DC) e B100.	35
Figura 10 - Valores médios de viscosidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	36
Figura 11 - Valores médios de densidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	38
Figura 12 - Valores médios de Índice de acidez, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	39
Figura 13 - Valores médios de ponto de Fulgor, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	40
Figura 14 - Valores médios de poder calorífico, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	41
Figura 15 - Análise dos componentes principais de diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Efeitos dos parâmetros e especificações do biodiesel.	26
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção de biodiesel por matéria-prima (m ³).....	24
Tabela 2 -	Aspecto do diesel comercial (DC), biodiesel puro (B100) e suas misturas.	31
Tabela 3 -	Especificação do óleo diesel BX a B30.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Matriz energética brasileira	13
2.2	Biodiesel.....	14
2.2.1	Histórico	14
2.2.2	Vantagens e desvantagens na utilização do biodiesel	18
2.2.3	Produção de biodiesel no Brasil	19
2.3	Matérias-primas produção biodiesel	22
2.3.1	Algodão.....	23
2.4	Propriedades e qualidade do Biodiesel e Misturas BX a B30	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Aspecto visual.....	28
3.2	Avaliação instrumental da cor.....	28
3.3	Viscosidade.....	29
3.4	Densidade	29
3.5	Índice de Acidez.....	29
3.6	Ponto de Fulgor.....	29
3.7	Poder calorífico.....	30
3.8	Análises estatísticas	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5	CONCLUSÕES.....	43
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, o uso de biodiesel como combustível alternativo ao diesel mineral torna-se cada vez mais importante, por preocupações ambientais, econômicas e sociais (DEMIRBAS, 2008; RAMOS et al., 2017). De acordo com a legislação vigente, o biodiesel pode ser classificado como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). No entanto o único tipo de biodiesel, já regulamentado no território brasileiro, corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (RAMOS et al., 2017).

O biodiesel puro é referido como B100 ou somente biodiesel, enquanto as misturas diesel-biodiesel são designadas por BX, sendo X a porcentagem volumétrica de biodiesel misturado ao óleo diesel (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011). No Brasil, a venda de mistura BX é obrigatória em todos os postos combustíveis que revendem óleo diesel. Como em vários países, no Brasil, os percentuais de biodiesel em óleo diesel têm aumentado sucessivamente; iniciou-se pela mistura B2 e, durante maior parte do tempo, houve o uso da mistura B5, sendo atualmente obrigatório o uso da mistura B8.

A produção de biodiesel pode ser realizada, a partir de uma grande variedade de matérias-primas que incluem a maioria dos óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos e gorduras residuais. Dentre estas matérias-primas se destaca o algodão, que tem dado resultados otimistas em

relação a ser utilizado como biocombustível pela quantidade de óleo presente no caroço, que pode chegar a 20%.

O biodiesel proveniente do óleo do caroço de algodão é mais barato em relação ao mesmo produto proveniente da soja, entretanto é produzido em menor escala do que o biodiesel de soja. Apesar da diferença nas produções, há uma grande quantidade de matéria-prima para fabricação deste biodiesel nas regiões Nordeste e Centro-Oeste, proporcionada pela concentração do plantio de algodão, nestas duas regiões, o que poderia gerar, no futuro, uma maior produção desse biocombustível.

Para o biodiesel ser comercializado em larga escala, atendendo a demanda exigida pelo mercado, é necessário que sua qualidade seja garantida, sendo, para isso, necessário realizar sua caracterização físico-química. As especificações para a comercialização de biodiesel no Brasil são uma das mais exigentes no mundo e estão estabelecidas pela Resolução ANP n°45 de 25/08/2014 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP, 2014).

Diante disso, este trabalho foi realizado com o objetivo de caracterizar as propriedades físico-químicas do biodiesel de óleo de algodão e de diferentes misturas desse biodiesel ao diesel comercial com a finalidade de utilização em substituição ao óleo diesel de origem mineral.

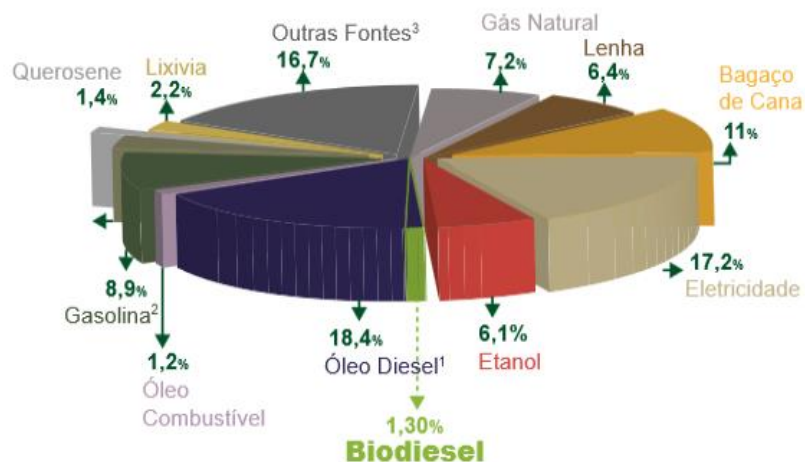
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Matriz energética brasileira

As transformações ocorridas no setor energético brasileiro têm incentivado o crescimento das energias renováveis. Em 2017, as fontes renováveis no Brasil totalizaram participação de 42,9% na matriz energética, indicador quase três vezes superior ao indicador mundial de apenas 13,8%. Além disso, enquanto no mundo a geração de energia elétrica, a partir de fontes renováveis é de 23,8%, no Brasil, isso é superado gerando mais de 80%. Este indicador faz da matriz energética brasileira uma das mais limpas do mundo (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2017).

Em 2015, a demanda mundial de energia atingiu o montante de 13.777 Mtep (milhões de toneladas equivalente de petróleo), das quais 81,4% de combustíveis fósseis, valor 46 vezes maior que a demanda brasileira de energia, com apenas 57,5% de fontes fósseis (FIGURA 1). Entre as fontes consumidas no mundo, o petróleo representou 31,4%; o carvão mineral (28,1%); gás natural (21,6%); energia nuclear (4,9%); energia hidráulica (2,6%) e outras fontes não especificadas (11,4%) (BRASIL, 2016).

Figura 1 - Matriz energética por fonte no Brasil em 2015.



Fonte: MME (2016).

2.2 Biodiesel

2.2.1 Histórico

Os primeiros estudos relacionados ao uso de materiais graxos como combustível ocorreram no ano de 1900, em uma exposição em Paris, em que Rudolf Diesel apresentou o funcionamento de um motor utilizando como combustível o óleo vegetal de amendoim (KNOTHE et al., 2006; SCHNEIDER et al., 2011). Rudolf Diesel, no último capítulo de seu livro, afirmou que: "O uso de óleos vegetais como combustível de motor pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se, no curso do tempo, tão importantes como o petróleo e os produtos de alcatrão e de carvão do presente" (DIESEL, 1897, p.13). Na época, o intuito era estimular a autossuficiência energética das colônias africanas, assim, Rudolf também realizou testes em locomotivas com óleo de mamona e óleos de animais, os quais apresentaram bons rendimentos (ZANIN, 2012).

Durante a Segunda Guerra Mundial, houve relatos de que em várias ocasiões, principalmente, em momentos considerados de emergência, foram utilizados óleos vegetais como combustível. A partir disso, países como os EUA, Índia e Alemanha retomaram os estudos e pesquisas de combustíveis derivados de óleos vegetais, obtendo grande destaque na área (FONTANA, 2008; KNOTHE et al., 2006; RAMOS et al., 2011).

Walton (1938) apud Charpe e Rathod (2011), afirmou que, para realmente se conseguir um combustível com alto valor agregado, seria necessário quebrar as ligações éster-glicéridicas e, com isso, utilizar os ácidos graxos livres para a produção deste combustível, denominado biodiesel.

Um ano antes, portanto, em 1937, Charles Chavanne, pesquisador da Universidade de Bruxelas, patenteou o que viria a ser o biodiesel. Foram utilizados ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido, mas somente em 1988 o termo biodiesel foi publicado em um artigo científico (FONTANA, 2008; KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

Na atualidade, o biodiesel é geralmente obtido por transesterificação de matérias-primas graxas com álcoois de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol, resultando na conversão de triacilgliceróis em monoésteres (conhecidos como biodiesel) e glicerina. Outro processo utilizado é a esterificação, que consiste em uma reação de ácidos graxos com os monoálcoois na presença de catalisadores, o que leva à formação do biodiesel e água (SUAREZ; LIRA; RODRIGUEZ, 2015). As propriedades do biodiesel produzido são dependentes das características da matéria-prima e, também, do álcool utilizado na reação (CARARETO et al., 2012).

O Brasil iniciou os estudos, na década de 20, mas ganhou destaque, em 1970, com a criação do Plano de Produção de óleos vegetais para fins energéticos, o “Proóleo”, em complementação ao Proálcool, com intuito de substituir o petróleo e reduzir o impacto causado pelos combustíveis fósseis

(FONTANA, 2008; KNOTHE et al., 2006; KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará (UFC) e o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) desenvolveram pesquisas com o uso de óleo vegetal como combustível e, também, a sua utilização para a produção de biodiesel (HOLANDA, 2004), principalmente, a partir de trabalhos realizados pelo Prof. Dr. Expedito José de Sá Parente.

Ainda, a Universidade Federal do Paraná, em parceria com o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) e o Centro de Referência em Combustíveis (Cerbio) do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) são responsáveis por muitas pesquisas em biodiesel e etanol. Em um dos testes, foi utilizado um veículo da marca Volkswagen, Golf 1.9, motor diesel, o qual não passou por quaisquer alterações mecânicas, utilizando como combustível B20 etílico de soja, percorrendo vinte mil quilômetros sem nenhum problema (GRANDO, 2003).

Em 1980, o Pro-óleo passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais, para fins energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia, que sugeria a substituição de até 30% de óleo diesel por biodiesel baseado em soja, amendoim, canola e girassol. Neste mesmo ano, teve também o pedido de registro da primeira patente brasileira pelo engenheiro químico Dr. Expedito José de Sá Parente, no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), sendo aprovada em 1983, o que se tornou uma referência para o Brasil (KNOTHE et al., 2006).

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, também, possui uma planta piloto para produção de biodiesel em que se utilizam óleos e gorduras residuais coletados pela empresa Hidroveg Indústrias Químicas Ltda. em um fast food (KHALIL, 2003).

Na cidade de São Paulo, o biodiesel utilizado em frotas de tratores, como a da Coordenadoria de Assistência Técnica Integral – CATI – está sendo

utilizado como uma mistura de 30% de óleo vegetal, 65% de óleo diesel e 5% de gasolina como solvente, obtendo como resultados preliminares a redução no consumo de combustível.

A cidade de Ribeirão Preto, também no Estado de São Paulo, utiliza o biodiesel como combustível em suas frotas de ônibus (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

O Governo Federal, por altas do preço do petróleo, em parceria com indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, institutos de pesquisa, fabricantes de peças e lubrificantes, testou um biodiesel puro e com mistura B7, em veículos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros, em que foi constatada que, realmente, há viabilidade técnica na utilização de biodiesel como combustível, mas o elevado custo de sua produção quanto ao óleo diesel, à época, deixava-o sem viabilidade econômica para que fosse produzido em escala comercial (ACCARINI, 2010).

O Programa Nacional de Produção e Uso de biodiesel foi implementado, em 2004, pelo Governo Federal, com o intuito de disseminar e incentivar a produção de biodiesel, utilizando como base a inclusão social, desenvolvimento regional com geração de empregos e, conseqüentemente, o aumento da renda da população. Apenas, em 2005, o biodiesel foi inserido na forma autorizativa na matriz energética do Brasil com a Lei nº 11.097 de 13/1/2005 (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

No Brasil, em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura foi de 2%. Entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A partir de março de 2017, a mistura passou a ser de 8%; em março de 2018 será de 9%; em 2019, de 10%, podendo chegar a B15, neste mesmo ano, conforme

Lei 13.263/2016. Entretanto, em 9 de novembro de 2017, entrou em vigor a RESOLUÇÃO nº 23 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) que estabelece a adição obrigatória, em volume, de dez por cento (10%) de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, a partir de 1º de março de 2018.

2.2.2 Vantagens e desvantagens na utilização do biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável de queima limpa e que pode ser utilizado em motores do ciclo diesel, em qualquer concentração de mistura com o óleo diesel (BORGES et al., 2014; KULKARNI; DALAI, 2006). Outra vantagem é que o biodiesel é livre de compostos aromáticos e compostos à base de enxofre, além de ser ótimo lubrificante, podendo aumentar a vida útil do motor e apresenta risco de explosão apenas acima de 150°C, o que dá segurança a seu transporte por usinas produtoras e a seu armazenamento por distribuidoras (KNOTHE, 2010).

Vale observar que não é necessária qualquer alteração nos motores que terão a sua utilização, necessitando, também, de menores quantidades de oxigênio, para a etapa de combustão, ocorrendo menores emissões de particulados e gases tais como os hidrocarbonetos, SO₂, CO e CO₂ (FONTANA, 2008; TORRES et al., 2013). Assim, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico comparado com o óleo diesel, considerando-se a sua reabsorção pelas plantas (HOCEVAR, 2005).

O biodiesel, em comparação com diesel, além de emitir quantidades menores de poluentes, é biodegradável, contribuindo para a sustentabilidade, o que o torna uma excelente alternativa como combustível (CHHETRI; WATTS; ISLAM, 2008).

Algumas desvantagens, em relação à sua eficiência no motor, é que, em baixas temperaturas, ocorre cristalização. Logo, em regiões muito frias, pode

ocorrer o aumento da viscosidade cinemática, podendo haver a formação de pequenos cristais, impedindo o bom funcionamento do motor. Além disso, pode ocasionar o acúmulo de resíduos nos bicos injetores, sendo necessária a sua limpeza (QUINTELLA et al., 2009).

No que diz respeito ao meio ambiente, as emissões de NOx podem apresentar um ligeiro aumento. O óxido de nitrogênio pode aumentar até 15% no uso de B100. O uso de aditivos ou alteração nos motores podem gerar emissões em quantidades inferiores (TORRES et al., 2013).

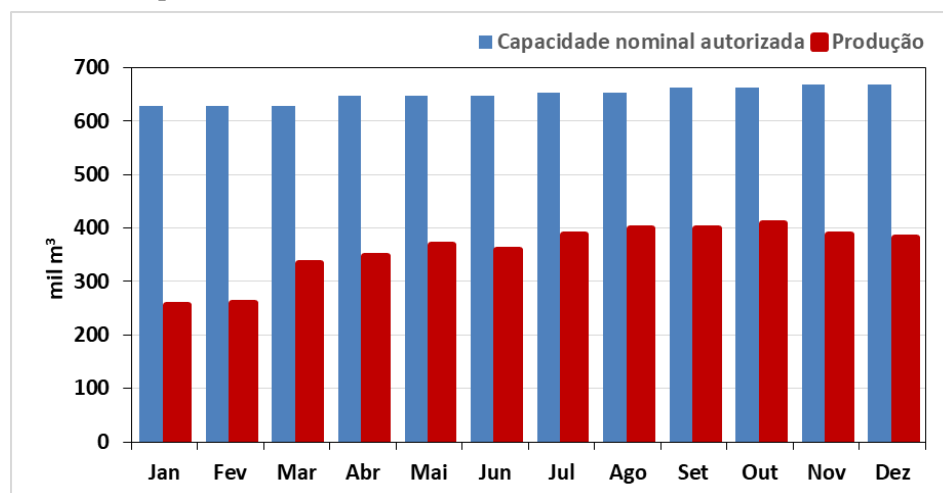
Assim, com mais vantagens do que desvantagens, o biodiesel vem consolidando seu espaço no mercado, conseguindo reverter algumas destas desvantagens e, principalmente, conquistando a confiança do consumidor.

2.2.3 Produção de biodiesel no Brasil

Em 2017, existiam 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP, para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.930,81 m³/dia, além de 3 novas plantas de biodiesel, autorizadas para construção e 3 plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 2.947 m³/dia, que representará um acréscimo de 14,08% na capacidade atual de produção (ANP, 2017).

A capacidade nominal, para produção de biodiesel (B100) no Brasil, em 2017, foi de cerca de 7,8 milhões de m³ (21,4 mil m³/dia). Entretanto a produção nacional foi de 4,3 milhões de m³ (FIGURA 2), o que correspondeu a 55,1% da capacidade total das então 51 usinas de produção, autorizadas pela ANP e representa um aumento de 11,6% sobre 2016 (ANP, 2018).

Figura 2 - Evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no Brasil em 2017.

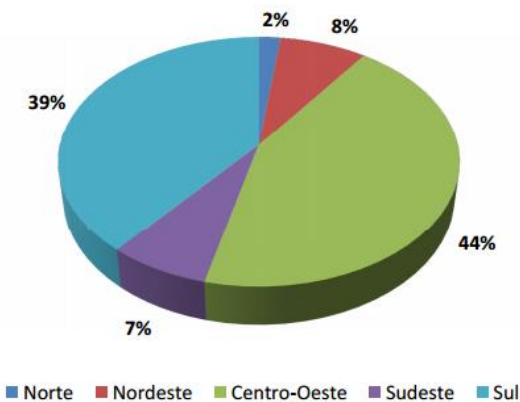


Fonte: ANP (2018).

Desde 2005, ano de implantação do Programa de Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB, até dezembro de 2017, já foram produzidos cerca de 29,3 bilhões de litros deste biocombustível. Isso indica que o Brasil possui grande potencial de produção, o que justifica o aumento do percentual de biodiesel nas misturas BX nos próximos anos.

As regiões Centro-Oeste e Sul produziram 83% de todo o biodiesel consumido no país no ano de 2017 (FIGURA 3).

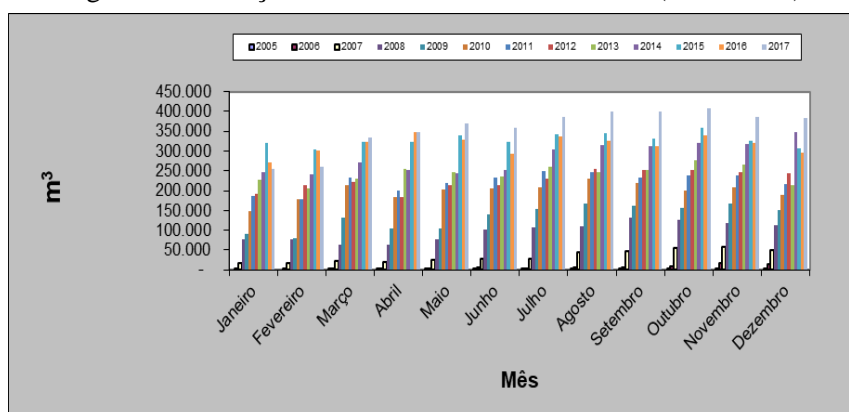
Figura 3 - Produção Regional de Biodiesel em 2017.



Fonte: ANP (2018).

A produção mensal de biodiesel, no Brasil, entre os anos de 2005 e 2017, sinaliza uma tendência de estabilização e consolidação do setor (FIGURA 4). De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE, (2017), a produção de biodiesel deverá atingir 5,5 bilhões de litros em 2018.

Figura 4 - Produção mensal de biodiesel no Brasil (2005-2017).



Fonte: ANP (2018).

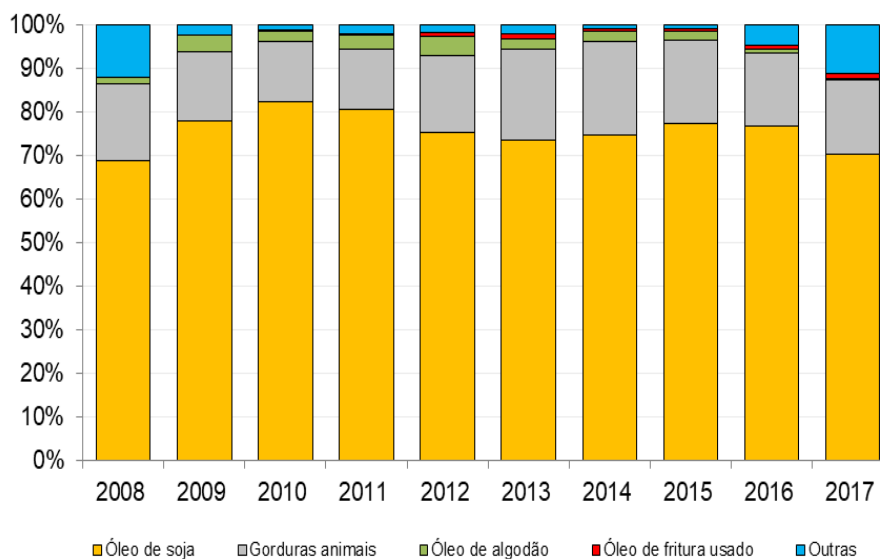
2.3 Matérias-primas produção biodiesel

O Brasil, por apresentar uma grande extensão territorial, oferece uma ampla diversidade de matérias-primas, para a produção de biodiesel como entre outras a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura), também, são utilizados como matérias-primas alternativas. No entanto é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, às variações na qualidade final do produto para fins combustíveis (RAMOS et al., 2017).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2018), o processamento de soja deverá crescer em 1,5 milhão de toneladas, no próximo ano, para 43 milhões de toneladas, graças à implantação do B10. No total, a destinação de óleo de soja para produção de biodiesel, neste ano de 2018, deverá ser de 3,7 milhões de toneladas, acima das 2,9 milhões de toneladas consideradas em 2017. Cerca de 70% do biodiesel fabricado no Brasil, em 2017, tem a soja como matéria-prima (Figura 5).

Desde que começou a ser adotado, em 2005, até 2017, o biodiesel gerou demanda para processamento doméstico de 98 milhões de toneladas de soja. Outras 4,2 milhões de toneladas de gorduras animais foram utilizadas, evitando o descarte inadequado ao meio ambiente (ABIOVE, 2017).

Figura 5 - Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil (2008-2017).



Fonte/Elaboração: ABIOVE (2018).

2.3.1 Algodão

O algodão (*Gossypium hirsutum* L.) é uma planta da família das *Malvaceae*, seus frutos são conhecidos como maçãs, quando novos e capulhos, quando maduros. É um produto de extrema importância socioeconômica para o país. Além de ser a mais significativa fonte natural de fibras, o seu subproduto, o caroço, representa importante fonte energética, podendo ser utilizado de forma *in natura*, para alimentação animal ou esmagado, permitindo a elaboração de subprodutos importantes, tais como a torta para ração animal e o óleo, utilizado, principalmente, pela indústria de combustíveis (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2017).

Até o ano de 2016, o algodão foi a terceira matéria-prima mais importante para a produção de biodiesel no Brasil. O óleo de algodão chegou a

contribuir 5% da produção nacional em 2012. Desde então, sua utilização vem decaindo e, em 2017, passou a ocupar a quarta posição entre as matérias-primas utilizadas a produção de biodiesel no Brasil perdendo para o óleo de fritura usado (TABELA 1).

Tabela 1 - Produção de biodiesel por matéria-prima (m³).

Matéria-prima	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Gorduras animais	481.231	611.215	731.935	755.075	640.127	657.883
Óleo de algodão	123.247	65.960	81.666	78.786	40.822	10.320
Óleo de fritura usado	17.827	30.667	25.949	16.772	27.902	51.870
Outras	53.511	66.664	28.475	41.035	184.070	438.181
Total	2.717.483	2.917.495	3.419.838	3.930.503	3.810.952	3.906.204

Fonte: ANP (2018).

De acordo com o 10º Levantamento de Safra da Conab, do dia 11 de julho de 2017, o Brasil reduziu em 1,7% a área destinada ao plantio de algodão, na safra 2016/17, em comparação à safra 2015/16. Apesar de a queda na área destinada à cultura, esta produção representa um volume 15,2% superior às 1.288,2 mil toneladas produzidas na safra anterior. Com a melhora nas condições climáticas, a produtividade esperada, para a safra 2016/17, é de 1.580kg/ha, valor 17,1% maior que da safra anterior (CONAB, 2017).

A quantidade de óleo extraído por prensagem mecânica da semente de algodão é baixa em relação a outras culturas, mas o algodão apresenta como vantagem o baixo preço do caroço.

2.4 Propriedades e qualidade do Biodiesel e Misturas BX a B30

As especificações impostas para um combustível estão associadas à sua capacidade de produção, ao bom desempenho dos motores e a aspectos ambientais, além de estarem relacionadas à saúde da população. A qualidade mínima é atingida obedecendo às especificações técnicas que são legalmente estabelecidas por lei, para assegurar a uniformidade do produto desde a produção até o uso. No entanto alterações nas características físico-químicas do combustível podem ocorrer, durante o transporte até os postos finais de revenda, por degradação natural, manuseio e/ou estocagem inadequados ou adulteração (QUINTELA et al., 2009; RAMOS et al., 2017).

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e algumas normas internacionais como o International Organization for Standardization (ISO) definiram as normas de especificação e qualidade do biodiesel, que foram regulamentadas pela ANP (Resolução nº 7, de 19/03/2008 e, atualmente, a nº 45 de 22/11/2014). A Anp também regulamentou as normas de especificação e qualidade das misturas BX a B30 a serem comercializadas ao publicar a Resolução nº 30/2016 (ANP, 2016).

O biodiesel e as suas misturas com o diesel mineral são caracterizados pelas suas propriedades físicas e termoquímicas, como de acidez, ponto de névoa, ponto de fluidez, densidade, viscosidade, índice de acidez, número de cetano, poder calorífico e volatilidade (PHAN; PHAN, 2008). Independente da matéria-prima de origem, o biodiesel produzido deverá atender as especificações, sendo, então, necessário garantir que a matéria-prima realmente consiga produzir este biodiesel esperado. Atender a estas especificações significa que estará sendo garantido o desempenho do motor e do sistema de injeção em longo prazo (FONTARAS et al., 2010).

De acordo com Krause (2008), alguns parâmetros podem levar a alguns efeitos positivos ou negativos no desempenho do motor, conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Efeitos dos parâmetros e especificações do biodiesel.

Parâmetro	Expressa	Efeito no motor
Viscosidade	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento dos sistemas de injeção
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio, indicação de excesso de álcool
Acidez	Medida de presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósitos de carbono no motor
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador	Danos ao motor, entupimento de injetores
Mono-, di- e triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbono no motor
Estabilidade oxidativa	Degradação ao longo do tempo	Afeta a acidez, a corrosão e a formação de resíduos insolúveis

Fonte: Krause (2008).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de refrigeração do Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA) e setor de Protótipos do Laboratório de Pesquisa em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Minas Gerais.

Foram utilizadas como matéria prima, na extração de óleo para produção do biodiesel, sementes de algodão com línter da variedade DP 1536 B2RF, produzidas na safra 2016/2017, fornecidas pela Cooperativa de Produtores Rurais de Catuti, localizada na cidade de Catuti, região Norte do estado de Minas Gerais. A extração do óleo foi feita mecanicamente em extratora de óleos do tipo expeller. O biodiesel foi produzido por transferificação básica por via metanólica.

Foi utilizado o diesel comercial (DC), disponível nos postos de abastecimento, tomando-se esse diesel como referência, para a análise das suas diversas misturas com as diferentes proporções de biodiesel. Ressalta-se que esse diesel, tomado como referência durante a execução do experimento, contém 8% de biodiesel de matéria-prima não especificada. Em seguida, foram utilizadas e analisadas misturas deste diesel (DC) tomado como referência com biodiesel de óleo de algodão (B100), em diferentes proporções, assim descritas: 98% DC e 2% B100; 94% DC e 6% B100; 88% DC e 12% B100; 80% DC e 20% B100; 76% DC e 24% B100; 50% DC e 50% de B100; 20% DC e 80% B100. Foram analisados, também, DC e o B100. O experimento foi conduzido em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), com 3 repetições e realizadas as análises, a seguir.

3.3 Viscosidade

Foi obtida com a utilização de viscosímetro Brookfield DV-III Ultra à temperatura de 40° C e resultados expressos em mm²/s.

3.4 Densidade

Os dados de densidade foram determinados em um Densímetro Digital de bancada (DMA 4500, Anton Paar). As amostras de biodiesel foram injetadas diretamente no equipamento com o auxílio de uma seringa descartável, sem bico rosqueado. Após a estabilização da temperatura, foi efetuada a leitura. Resultados expressos em Kg/m³.

3.5 Índice de Acidez

Foi determinado pela titulação potenciométrica, segundo o método normalizado ASTM D 664 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2009). A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram expressos em mg KOH/g amostra.

3.6 Ponto de Fulgor

Foi determinado com base no método da ASTM D 93 (ATSM, 2010). Homogeneizou-se a amostra no recipiente original; condicionou-se a temperatura da amostra para, no mínimo, 18 °C abaixo do ponto de fulgor esperado. Transferiu-se uma alíquota para a cuba do aparelho, preenchendo até a marca de enchimento; colocou-se a tampa na cuba e ajustou-a no aparelho; acendeu-se a chama de teste e a ajustou para 4 mm de diâmetro; anotou-se a

temperatura do ponto de fulgor, quando aconteceu um lampejo no interior da cuba ao aplicar-se a chama.

3.7 Poder calorífico

O poder calorífico das amostras foi obtido com a utilização de uma Bomba calorimétrica automática fab/mod: IKA / C-200. Resultados expressos em Kcal/Kg.

3.8 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Scott-Knott, ao nível de 5% de probabilidade e utilizou-se o Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2000), além de análise multivariada por componentes principais (PCA) - por meio do software Sensomaker® (PINHEIRO et al., 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aspecto visual de um combustível trata-se de uma análise preliminar, em que se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Quanto ao aspecto (determinação de aparência), tanto o diesel comercial quanto o biodiesel puro e suas misturas apresentaram aspecto límpido e isento de impurezas (TABELA 2) e, portanto estão em conformidade com o limite proposto pelas normas vigentes: RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014 (RT nº 3/2014), que regulamenta e especifica o biodiesel a ser comercializado no Brasil e RESOLUÇÃO ANP Nº 30 DE 23/06/2016 (RT nº 2/2016) que regulamenta e especifica o óleo diesel BX a B30 comercializados no Brasil.

Os resultados são compatíveis aos encontrados por Cortas, Teixeira e Viscardi (2015), em diesel S10 e diesel S500 e suas misturas com biodiesel de soja e de sebo (90:10), em que todas as amostras analisadas apresentaram aspecto LII e se encontravam dentro da especificação da norma vigente à época.

Tabela 2 - Aspecto do diesel comercial (DC), biodiesel puro (B100) e suas misturas.

Ensaio	Método	Limite	Resultado								
			DC	B2	B6	B12	B20	B24	B50	B80	B100
Aspecto Visual	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	LII*	

Fonte: Do autor (2017).

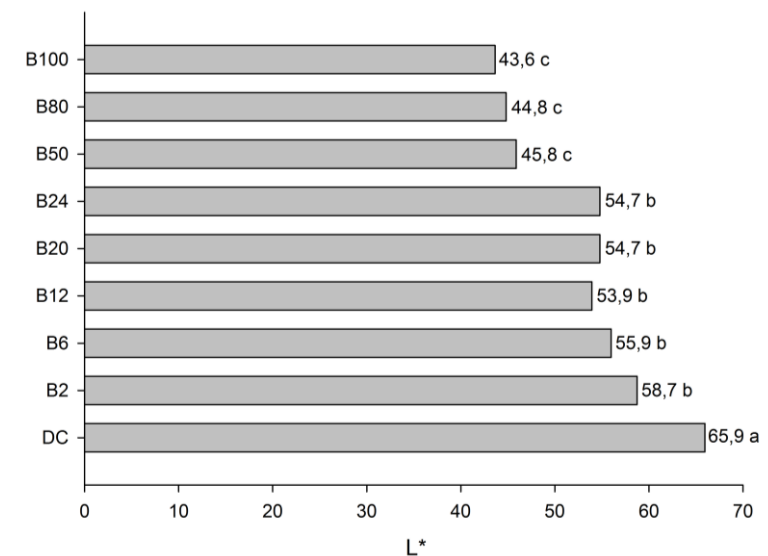
LII* = Límpido e Isento de Impurezas.

A cor do combustível é uma característica física que pode indicar alterações e estar relacionada com contaminações e degradação por estocagem

prolongada ou até mesmo problemas relacionados à produção (CUNHA; SOUSA; ROCHA, 2014).

O valor L^* corresponde à luminosidade e mostra quão claro ou quão escuro está uma amostra com valores variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca). Houve diferença estatística entre as amostras (FIGURA 7). O diesel comercial apresentou-se mais claro que o B100 e todas as misturas. As misturas de 50% e 80% são tão escuras quanto o B100.

Figura 7 - Valores médios de L^* , para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.

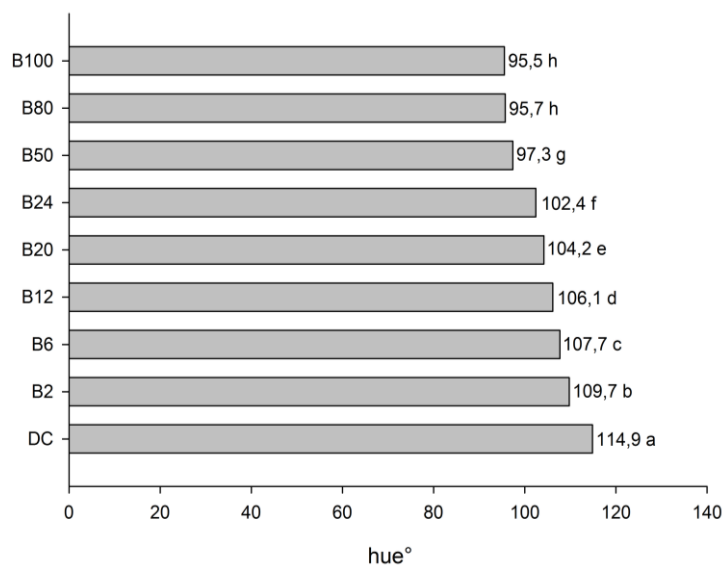


Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Do autor (2017).

O ângulo hue (h°) diz respeito à matiz, normalmente utilizado como sinônimo de cor; 0° representa o vermelho puro, 90° o amarelo puro, 180° o verde puro e 270° o azul puro. Para a variável ângulo hue, houve diferença significativa entre diesel comercial, B100 e suas misturas (FIGURA 8).

Figura 8 - Valores médios do ângulo Hue (hue°), para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Do autor (2017).

Todas as amostras se localizam no quadrante amarelo ($90-180^\circ$), as misturas com maior porcentagem de biodiesel (50 e 80%) se aproximaram mais da cor do B100 marrom-claro e vale ressaltar que estas foram as amostras que apresentaram os menores valores de L^* , portanto as mais escuras. Onukwuli et al. (2017) também observaram cor marrom-claro no biodiesel de óleo de algodão (B100) produzido por eles. Já as demais misturas e diesel comercial apresentaram coloração amarela. Todas as amostras analisadas estão em conformidade com as especificações exigidas e contidas no Regulamento Técnico nº 2 da RESOLUÇÃO ANP Nº 30/2016 (TABELA 3). Apesar de o método de medição de cor instrumental utilizando colorímetro não seja o especificado na resolução acima citada, essa metodologia origina resultados confiáveis e condizentes com o método ASTM sugerido pela legislação.

Tabela 3 - Especificação do óleo diesel BX a B30.

Característica	Método	Limite		
		S10	S500	S1800 Não rodoviário
Cor	Visual	(3)	Vermelho (4)	(5)
Cor ASTM, Máx.	NBR 14483 ASTM D6045 ASTM D1500		(3)	

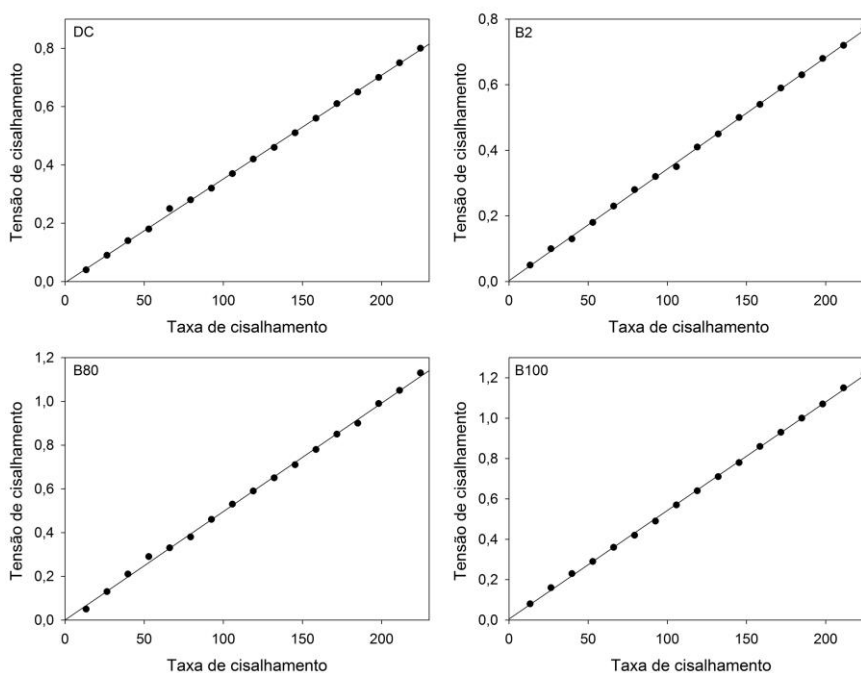
Fonte: Do autor (2017).

- (3) Incolor à amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada pela coloração do biodiesel.
- (4) O corante vermelho deverá ser especificado, conforme a Resolução ANP nº 50/2013, ou outra que venha substituí-la.
- (5) Coloração de amarelo a alaranjado, podendo apresentar-se ligeiramente alterado para a tonalidade marrom pela coloração do biodiesel.

A viscosidade dinâmica de qualquer fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Para fluidos newtonianos, essa relação é constante e a viscosidade não depende da taxa de deformação (ZUNIGA et al., 2011).

Na temperatura de estudo deste trabalho (40°C), constatou-se que o comportamento reológico do diesel, B100 e todas as misturas BX, pode ser classificado como Newtoniano, uma vez que se verificou uma variação linear (com coeficiente linear igual a zero) da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (FIGURA 9).

Figura 9 - Curvas de escoamento para misturas B2, B80, diesel comercial (DC) e B100.



Fonte: Do autor (2017).

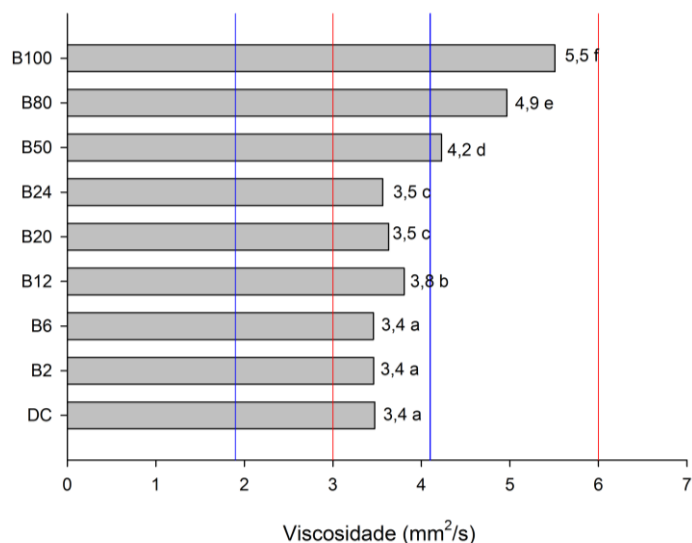
A viscosidade de um combustível tem influência na lubrificação da bomba e bicos injetores e está relacionada à sua atomização, à sua distribuição no motor e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Uma alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão, por diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor, além de causar um maior esforço da bomba injetora. Valores baixos de viscosidade resultam em desgaste excessivo e vazamentos nestas partes do sistema de alimentação (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; VERDUZCO, 2013). De acordo com Hussan et al. (2013), cerca de 5 dos 8 problemas mais frequentes relacionados a falhas de

motores diesel estão relacionados, na verdade, com a viscosidade do combustível.

Houve diferença estatística significativa entre as amostras analisadas (FIGURA 10). A viscosidade do B100 produzido se encontra dentro do limite imposto pela RESOLUÇÃO ANP N° 45/2014 (RT n° 3/2014) que é 3,0 a 6,0 mm^2/s . Apenas as misturas 50% e 80% estavam acima do intervalo estabelecido pela RESOLUÇÃO ANP N° 30 DE 23/06/2016 (RT n° 2/2016) de 1,9 a 4,1 mm^2/s , apesar de estarem dentro do limite estabelecido pela resolução ANP 5/2014.

Onukwuli et al. (2017), ao produzirem biodiesel de óleo de algodão, encontraram um valor de 6,81 mm^2/s para o B100, valor acima do encontrado no presente trabalho.

Figura 10 - Valores médios de viscosidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



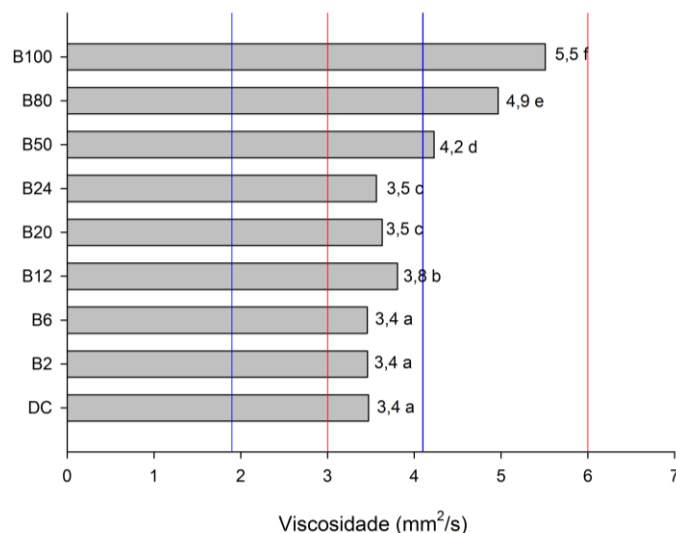
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scott Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Fonte: Do autor (2017).

A densidade constitui indicativo de como a matéria está organizada num corpo, ou seja, pode ser representada pela quantidade de massa por unidade de volume do combustível injetado no motor (ZUNIGA et al., 2011). Essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerada na avaliação do funcionamento de motores à injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada (FOLQUENIN, 2008; ZUNIGA et al., 2011).

Houve interação estatística significativa entre as amostras analisadas para a variável densidade. Quanto maior a quantidade de biodiesel adicionada ao diesel comercial maior foi a densidade da amostra (FIGURA 11). Todas as misturas analisadas, diesel comercial e biodiesel (B100), estão de acordo com os limites preconizados pelas resoluções ANP N° 45/2014 (850 a 900 Kg/m³) e apenas a mistura contendo 80% de biodiesel estava acima do limite máximo aceitável pela ANP N° 30/2016 (817 a 865 Kg/m³), sendo 4% mais densa que o diesel comercial. Alptekin e Canakc (2008) encontraram um valor de 880 Kg/m³ para o biodiesel de óleo de algodão.

Figura 11 - Valores médios de densidade, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scott Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Fonte: Do autor (2017).

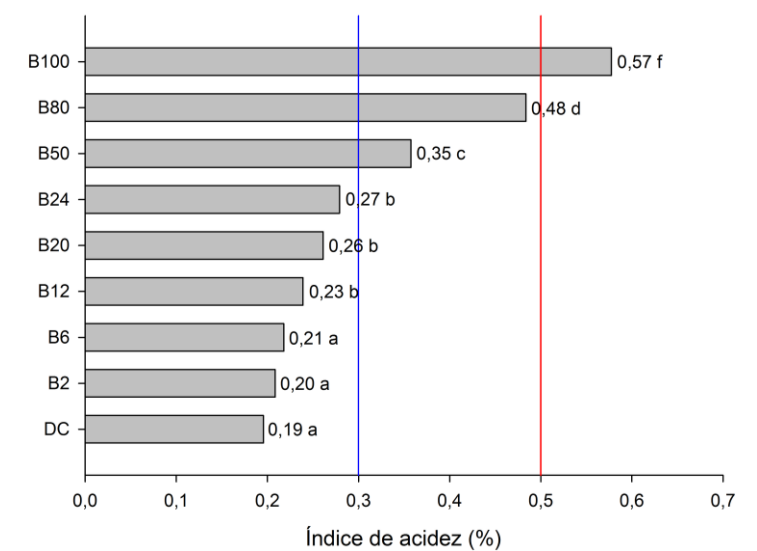
O índice de acidez expressa o teor de ácidos graxos livres que estão contidos em óleos vegetais ou gorduras sejam residuais ou virgens e, quando presentes no biodiesel, podem ser oriundos do processo de produção ou de sua degradação. O alto índice de acidez pode causar deposição de sedimentos no motor e desgaste da bomba e filtro de combustível (MIYASHIRO et al., 2013).

Houve diferença estatística significativa entre as amostras analisadas (FIGURA 12). A legislação vigente (RESOLUÇÃO ANP 45/2014), que estabelece os parâmetros de qualidade para o biodiesel, preconiza um limite máximo de índice de acidez de 0,5% e, conseqüentemente, o biodiesel produzido com óleo de algodão analisado se encontra acima desse limite. Já RESOLUÇÃO ANP 30/2016 que estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30 impõe valor máximo de 0,3% para o índice e acidez, assim, as misturas (2, 6, 12, 20 e

24%) estão de acordo com a legislação, o que indica que não causarão problemas de corrosão a partes metálicas dos tanques de armazenamento e do motor.

Miyashiro et al. (2013) produziram biodiesel, a partir de óleos e gorduras residuais e encontraram valores máximos 0,50 mg de KOH/g de acidez, valores abaixo ao encontrado no presente trabalho.

Figura 12 - Valores médios de Índice de acidez, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



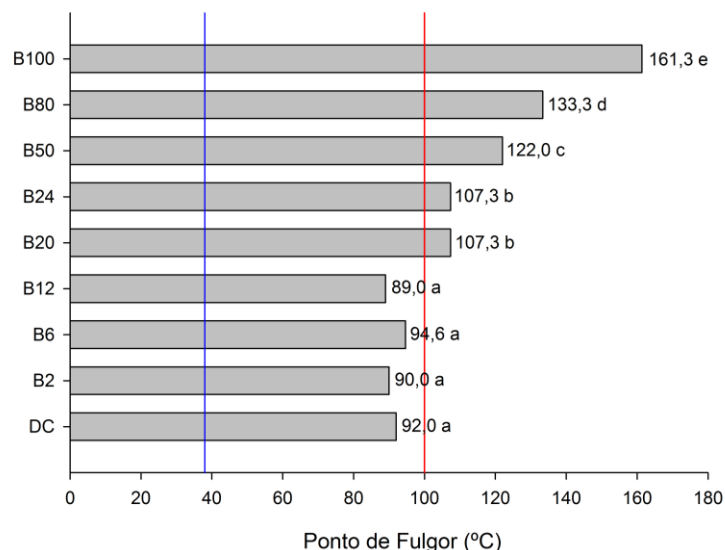
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scott Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul limite máximo Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Fonte: Do autor (2017).

O ponto de fulgor indica a facilidade de um combustível se inflamar. Assim, o ponto de fulgor do biodiesel B100, completamente isento de resíduo de álcool, é superior à temperatura do meio ambiente, indicando que B100 é um combustível não inflamável nas condições normais de manuseio.

Diferença estatística foi detectada entre as amostras (FIGURA 13). O B100 está de acordo com a Resolução ANP n° 45 de 2014 que estabelece um valor mínimo de 100°C para o ponto de fulgor do biodiesel B100 (FIGURA 12). Já as misturas, independentemente da concentração, estão em consonância com a Resolução ANP n° 30/2016 que determina um ponto de fulgor mínimo de 38°C para o diesel BX a B30. Sinha e Murugavelh (2016), trabalhando com biodiesel de semente de algodão, encontraram ponto de fulgor de 136°C para B100 valor abaixo do encontrado neste trabalho e Onukwuli et al. (2017), ao produzirem biodiesel de óleo de algodão, constataram um valor de 193°C para o biodiesel B100.

Figura 13 - Valores médios de ponto de Fulgor, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



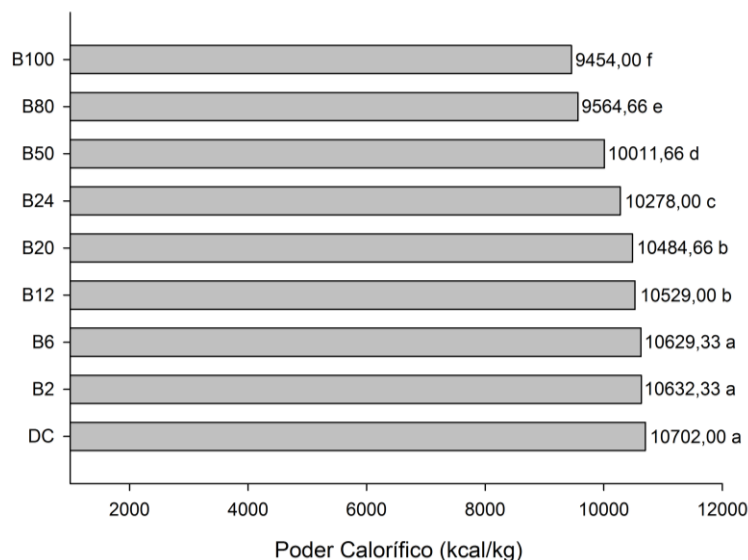
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade. Linha de referência azul representa limite mínimo Resolução ANP 30/2016 e vermelha, Resolução ANP 45/2014.

Fonte: Do autor (2017).

O poder calorífico ou calor de reação determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, por uma reação química (KNOTHE, 2008). É uma propriedade de suma importância, na determinação da viabilidade de um combustível, ao passo que influencia diretamente a saída de potência do motor (SHAHIR et al., 2014).

Houve diferença estatística entre as amostras avaliadas (FIGURA 14). À medida em que foi ocorrendo acréscimo de biodiesel ao diesel, pôde-se observar uma diminuição no poder calorífico, em virtude do biodiesel ter um poder calorífico menor em relação ao combustível fóssil. Misturas com adição de até 6% ao diesel comercial não influenciam o seu poder calorífico.

Figura 14 - Valores médios de poder calorífico, para diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



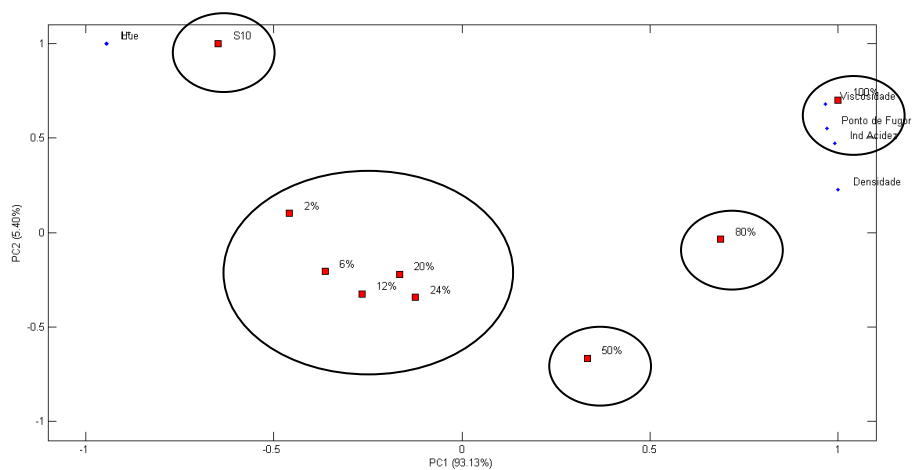
Legenda: Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Scoot Knot ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Do autor (2017).

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica que indica as associações entre variáveis reduzindo, assim, a dimensão do número de dados e agrupando aquelas com maior similaridade (VALLADARES et al., 2008).

A PCA feita com as misturas biodiesel/diesel mostrou que dois componentes principais explicaram 98,53% da variância dos dados sendo 93,13% para PC1 e 5,40% para PC2. Pela PC1 versus PC2 foi possível observar que houve uma separação das misturas, de acordo com suas semelhanças químicas e por ordem de concentração de adição de biodiesel (FIGURA 15). Pode-se observar que houve a formação de 5 grupos, nos quais as amostras com até 24% de biodiesel apresentam características físico-químicas mais próximas às do diesel comercial.

Figura 15 - Análise dos componentes principais de diesel comercial (DC), biodiesel de óleo de algodão (B100) e suas misturas.



Fonte: Do autor (2017).

5 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos, conclui-se que:

- a) O biodiesel de algodão (B100) e todas as misturas analisadas apresentam aspecto límpido e sem sujidades em conformidade com a legislação.
- b) Quanto à cor, o biodiesel de algodão (B100) e todas as misturas avaliadas apresentaram variação de amarelo a marrom-claro dependendo da porcentagem de adição ao diesel comercial.
- c) As misturas até 24 % apresentam viscosidade, densidade, índice de acidez e ponto de fulgor em conformidade com a legislação em vigor.

REFERÊNCIAS

ACCARINI, J. H. **Aproveitamento sustentável de óleos e gorduras residuais (OGR):** oportunidades e desafios. Porto Alegre: [s.n.], 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Dados estatísticos produção de biodiesel no Brasil.** Rio de Janeiro: ANP, 2018. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 31 jan. 2018.

_____. **Boletim Mensal do Biodiesel**, Rio de Janeiro, fev. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=65299>>. Acesso em: 12 fev. de 2016.

_____. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 26 ago. 2014.

_____. **Boletim Mensal**, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 31 jan. 2018.

ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable. Energy**, Oxford, v. 33, n. 12, p. 2623-2630, Dec. 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM 664:** standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

_____. **ASTM D93:** standard test for flash point by pensky-martens closed cup tester. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS – ABIOVE. **Estatística.** São Paulo: Abiove, 2018. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>>. Acesso em: 31 jan. 2018.

_____. **Biodiesel - Produção aumentará 31% em 2018.** São Paulo: Abiove, 2017. Disponível em: <<https://abisa.com.br/noticias-abisa/noticias/biodiesel-producao-aumentara-31-em-2018>>. Acesso em: 31 jan. 2018.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 13, n. 6/7, p. 1628-1634, 2009.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass Bioenergy**, Oxford, v. 35, p. 2861-2866, 2011.

BORGES, K. A. et al. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: multivariate comparison. **Energy**, Cambridge, v. 67, p. 569–574, Apr. 2014.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 1.

_____. Resolução ANP nº 15, de 17 de julho de 2006. Dispõe sobre as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 jul. 2006.

CARARETO, N. D. D. et al. Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol. **Fuel**, London, v. 96, p. 319–326, June 2012.

CHARPE, T. W.; RATHOD, V. K. Biodiesel production using waste frying oil. **Waste Management**, New York, v. 31, n. 1, p. 85-90, Jan. 2011.

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C.; ISLAM, M. R. Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. **Energies**, Paris, v. 1, n. 1, p. 3–18, 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Perspectivas para a agropecuária**: safra 2017/2018: produtos de verão. Brasília: Conab, Brasília, 2017. v. 5, 112 p.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE. Resolução nº 23, de 9 de novembro de 2017. Estabelece a adição obrigatória, em volume, de dez por cento de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 nov. 2017.

CORTAS, L. C.; TEIXEIRA, R. M.; VISCARDI, S. L. C. Avaliação da tendência de incorporação de água do diesel S10 e diesel S500 e suas misturas com biodiesel através do método da demulsibilidade. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 23., 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Simea, 2015. p. 28-38.

CUNHA, R. P.; SOUSA, L. P.; ROCHA, C. P. Caracterização e produção do biodiesel a partir do óleo de algodão como fonte de matéria prima para geração de energia sustentável. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE GESTÃO DE PROJETOS, 3.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO E SUSTENTABILIDADE, 2., 2014, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2014. p. 1-9.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DEMIRBAS, Y. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 49, p. 125-130, 2008.

DIESEL, R. **Diesels rational heat motor**: a lecture. New York: LLC, 1897. 34 p.

FERREIRA, D. F. **Sisvar**. Lavras: DEX/UFLA, 2000. v. 5.

FOLQUENIN, E. K. F. **Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas Diesel – Biodiesel**. 2008. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

FONTANA, J. D. Biodiesel: processos de produção e auto-suficiência energética para pequenas comunidades. **Cadernos de Altos Estudos**, Brasília, p. 89–107, 2008.

FONTARAS, G. et al. Effects of low concentration biodiesel blend application on modern passenger cars. Part 1: Feedstock impact on regulated pollutants, fuel consumption and particle emissions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 158, n. 5, p. 1451–1460, May 2010.

GRANDO, G. Políticas públicas do Programa Nacional do Biodiesel. **Cadernos de Altos Estudos**, Brasília, 2003.

HOCEVAR, L. Biocombustível de óleos e gorduras residuais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2., 2005, Varginha. **Anais...** Lavras: Ed. UFLA, 2005. p. 953–957.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 200 p.

HUSSAN, M. J. et al. Tailoring key fuel properties of diesel-biodiesel-ethanol blends for diesel engine. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 51, p. 118-125, July 2013.

KHALIL, C. N. Economicidade e sustentabilidade do processo de produção de biodiesel a partir da semente de mamona. In: HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2003. Videoconferência.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 36, n. 3, p. 364–373, June 2010.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006. 352 p.

KNOTHE, G. Propriedades do combustível. In: _____. **Manual do biodiesel**. Curitiba: Editora Blucher, 2008. p. 83-177.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. H. V.; KRAHL, J. The biodiesel handbook. **Applied Sciences**, Basel, v. 2, p. 302, 2005.

KONICA MINOLTA. **Precise color communication**: color control from feeling to instrumentation. Ramsey: Minolta Corporation Instrument Systems Division, 1994. 49 p.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil an economic source for biodiesel: a review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Boletim Mensal de Energia**, Brasília, out. 2016. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 7 fev. 2017.

_____. **Boletim Mensal de Energia**, Brasília, 2017.

MIYASHIRO, C. S. et al. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palotina, v. 1, p. 63-76, 2013.

ONUWULI, D. O. et al. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 103-110, Mar. 2017.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, London, v. 87, n. 17/18, p. 3490–3496, 2008.

PINHEIRO, A. C. M. et al. Sensomaker: a tool for sensorial characterization of food products. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, n. 3, p. 199-201, maio/jun. 2013.

QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 793–808, 2009.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

_____. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p. 385-405, out. 2011.

SCHNEIDER, R. D. C. D. S. et al. Produção de óleos e gorduras residuais no Município de Arroio do Tigre, Estado do Rio Grande do Sul, visando a produção de biodiesel. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 71–79, 2011.

SHAHIR, S. A. et al. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: an assessment of properties, material compability, safety and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 32, p. 379-395, Apr. 2014.

SINHA, D.; MURUGAVELH, S. Performance studies of biodiesel produced from waste cotton seed oil using low cost catalyst. **Perspectives in Science**, Amsterdam, v. 8, p. 237-240, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; LIRA, H. N.; RODRIGUEZ, C. G. V. Estudo dos parâmetros físico-químicos para a reação de hidroesterificação. In: SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; SIMONI, M. A. P. (Ed.). **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília: [s.n.], 2015. p. 81-154.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, Campos dos Goytacazes, v. 12, n. 3, p. 17-40, set./dez. 2010.

TORRES, E. A. et al. Recovery of different waste vegetable oils for biodiesel production: a pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste Management**, New York, v. 33, n. 12, p. 2670-2674, Dec. 2013.

VALLADARES, G. S. et al. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 1, p. 285-296, jan./fev. 2008.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 19, p. 652-665, Mar. 2013.

ZANIN, F. G. **Líquidos iônicos na produção catalítica de biodiesel etílico e aditivos**. 2012. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.