



Universidade Estadual do Centro-Oeste

ANDRÉ LAZARIN GALLINA

**UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO
DE BIODIESEL: *Cyperus esculentus***

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA

2011

ANDRÉ LAZARIN GALLINA

**UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO
DE BIODIESEL: *Cyperus esculentus***

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Orientador

Prof. Dr. Juliano Tadeu Vilela de Resende
Co – Orientador

GUARAPUAVA

2011

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

Gallina, André Lázarin

G169a Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus* /
André Lázarin Gallina. -- Guarapuava, 2011
xiii, 104 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de
Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, 2011

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Co-orientador: Juliano Tadeu Vilela de Resende

Banca examinadora: Dionísio Borsato, Ivan de Souza Dutra,

Bibliografia

1. Biocombustível. 2. Cinética. 3. Tiririca - Bioenergia. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

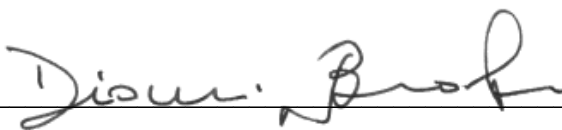
CDD 660.6

ANDRÉ LAZARIN GALLINA

**UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL: *Cyperus esculentus***

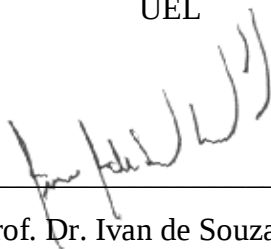
Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 20 de dezembro de 2011



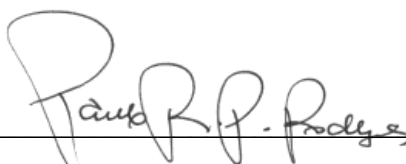
Prof. Dr. Dionísio Borsato

UEL



Prof. Dr. Ivan de Souza Dutra

UNICENTRO



Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA

2011

*Dedico aos meus pais,
Angelo e Terezinha
pelo apoio, compreensão,
carinho e amor.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao meu amigo e professor Paulo, pela orientação, compreensão, incentivo, amizade, paciência, dedicação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado mesmo!
- ✓ Ao professor Juliano pela co-orientação e amizade.
- ✓ Ao professor Ivan de Souza Dutra pela contribuição no desenvolvimento desta dissertação.
- ✓ À minha família, que está sempre comigo em todos os momentos decisivos e que eu amo tanto. Aos meus pais, Angelo e Terezinha e minha irmã Camila, pela paciência neste caminho longo em que eu percorri, pelo apoio, amor, carinho. Tamo junto! Passamos por mais um degrau!!!! Muito obrigado, de coração!
- ✓ À Camila B. Russo pela paciência e carinho, pela ajuda em que me deu durante todo o desenvolvimento deste trabalho até o seu final. Valeu bem!
- ✓ Aos meus amigos(as) Aline, Erivelton, Andressa Galli, Marcelo R, Rodrigo, Claudir, Eveline, Edionara, Adílson, Robson, Tiago, Priscilla, Marcelo G., André, Ketlen, Maico, Douglas, Guilherme, Emily, João Gabriel, Cintia, Everson, Osmar, Felipe e Douglas O. Galera valeu mesmo!
- ✓ Ao GPEL[®].
- ✓ A INTEG/NOVATEC/DICAN pelo apoio e a disponibilidade do espaço físico para realização dos experimentos.
- ✓ A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*“Tudo o que um sonho precisa
para ser realizado é alguém
que acredite que ele possa ser
realizado.”*

Roberto Shinyashiki

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE EQUAÇÕES	iv
RESUMO.....	v
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	3
3.REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Energia	4
3.1.1 Tipos de Energia	7
3.2 Biodiesel.....	16
3.2.1 Matérias Primas.....	17
3.2.2 Produção do Biodiesel	21
3.2.3 Técnicas de Controle de Qualidade de Combustíveis e Biocombustíveis.....	23
3.3 Análise Custo Benefício Econômica Socioambiental	33
3.3.1 A sustentabilidade para biocombustíveis: aspectos políticos, sociais, ambientais e econômicos	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Local do experimento.....	37
4.2 Plantação e Colheita da Tiririca.....	37
4.3 Extração do óleo	37
4.4 Obtenção do biodiesel	37
4.5 Obtenção das misturas diesel+biodiesel.....	38
4.6 Análises das propriedades físicoquímicas das amostras de biodiesel e misturas de diesel + biodiesel	39
4.6.1 Ponto de Fulgor.....	39
4.6.2 Massa Específica.....	40
4.6.3 Cor Visual e Aspecto.....	40
4.6.4 Termogravimetria.....	40
4.6.5 Potencial Hidrogenoiônico (pH) e Condutividade.....	40
4.6.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR).....	41
4.6.7 Cromatografia Gasosa (CG).....	42
4.6.8 Estabilidade Oxidativa.....	42
4.6.9 Estudo cinético.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Teor de óleo.....	45
5.2 Produção e Caracterização Físicoquímica do Biodiesel de Tiririca	45
6. Análise de Custo Benefício Econômica Socioambiental (ACB)	79
6.1 Análise econômica da produção do biodiesel de tiririca	79
6.2 Análise social	89
6.3 Análise ambiental	90
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
APÊNDICE.....	99
ANEXOS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Torre de fracionamento do Petróleo	8
Figura 2 - Reação de fissão nuclear	10
Figura 3 - Ciclo do carbono proposto para a produção de biodiesel	11
Figura 4 - Projeções para energias renováveis modernas para 2010 e 2020.....	13
Figura 5 - Células fotovoltaicas.....	14
Figura 6 - Usina hidroelétrica de ITAIPU.....	14
Figura 7 - Usinas eólicas de Palmas-PR	15
Figura 8 - Algumas oleaginosas que podem ser usadas para a produção de biodiesel	18
Figura 9 - Distribuição geográfica da <i>Cyperus esculentus</i>	19
Figura 10 - Planta <i>Cyperus esculentus</i>	20
Figura 11 - Reação de transesterificação do óleo vegetal.	21
Figura 12 - Mecanismo proposto para a transesterificação de óleos por catálise básica.....	22
Figura 13 - Ensaio de massa específica para biodiesel.	24
Figura 14 - Fluxograma da produção de biodiesel.....	38
Figura 15 - Aparelho utilizado para a medida de ponto de fulgor.	39
Figura 16 - Condutivímetro utilizado.	41
Figura 17 - Aparelho de Espectroscopia de Infravermelho.	41
Figura 18 - Esquema do funcionamento do Rancimat 873.....	43
Figura 19 - Cromatograma da primeira transesterificação do biodiesel.....	46
Figura 20 - Espectros de Massa para os ésteres do biodiesel de Tiririca.....	47
Figura 21 - Espectros de massa para os monoglicerídeos do biodiesel de tiririca.	47
Figura 22 - Cromatograma da segunda transesterificação do Biodiesel de Tiririca.....	48
Figura 23 - Espectros de massa dos ésteres da segunda transesterificação do biodiesel de tiririca.....	49
Figura 24 - Espectros de Massa dos monoglicerídeos da segunda transesterificação do biodiesel de tiririca.	50
Figura 25 - Cromatograma do biodiesel de tiririca transesterificado pela terceira vez.	50
Figura 26 - Espectros de massa para o biodiesel de tiririca transesterificado pela terceira vez.	52
Figura 27- Espectro de infravermelho para o biodiesel de tiririca.	54
Figura 28 - Espectro de infravermelho para as amostras de B3 comercial e B3 originado de tiririca.....	55
Figura 29 - Curvas de destilação dos combustíveis a partir das curvas de TG.	55
Figura 30 - Curvas TG para os diversos combustíveis.....	56
Figura 31 - Gráfico DTG para diesel e biodiesel de tiririca e comercial.....	57
Figura 32 - Gráfico DTA para diesel e biodiesel de tiririca e comercial.....	58
Figura 33 - Gráfico dos pontos de fulgor para as misturas diesel/biodiesel.	61
Figura 34 - Tempo de indução para o biodiesel de soja.	62
Figura 35 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de soja.	63
Figura 36 - Tempo de indução para o biodiesel de tiririca.....	64
Figura 37 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de tiririca.	65
Figura 38 - Gráficos de zero (A) e primeira (B) ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 90° C.....	67
Figura 39 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 100° C.....	68
Figura 40 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 110° C.....	69
Figura 41 - Gráficos de zero primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 120° C.	70
Figura 42 - Energia de ativação para o biodiesel de soja.	71
Figura 43 - Gráficos de zero (A) e primeira (B) ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 90° C.	72
Figura 44- Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 100° C....	73
Figura 45 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 110° C...73	73
Figura 46 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 120° C...74	74
Figura 47 - Energia de ativação para biodiesel de tiririca.	75
Figura 48 - Representação gráfica das duas formas de negócios para a produção do óleo que podem ser viabilizadas de acordo com os dados obtidos na tabela 16.....	84
Figura 49 - Representação gráfica das duas formas de negócios para produção de biodiesel a partir da tiririca que pode ser viabilizadas de acordo com os dados obtidos as tabelas 16 e 17.	85
Figura 50 - Viabilidade econômica da produção do biodiesel da tiririca em relação ao de soja, por quinquênio.	87

Figura 51 - Relação da área para plantio e produção de biodiesel de tiririca em relação ao de soja por ano.	
.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da matriz energética brasileira e mundial.....	5
Tabela 2 - Demanda mundial de energia primária por combustíveis.	6
Tabela 3 - Energias Renováveis: produção e crescimento.	12
Tabela 4 - Valores referentes aos comprimentos de onda na região do infravermelho para caracterização de combustíveis e biocombustíveis.....	26
Tabela 5 - Equações cinéticas de decomposição térmica.	32
Tabela 6 - Teor de ésteres de acordo com o número de transesterificações realizadas.	53
Tabela 7 - Percentagem de ésteres no biodiesel de tiririca.	53
Tabela 8 - Dados termogravimétricos para as amostras de biodiesel comercial e de tiririca e óleo diesel.	58
Tabela 9 - Densidade das amostras de combustíveis e biocombustíveis.	59
Tabela 10 - Ponto de fulgor das amostras de diesel, biodiesel(B100) e misturas de diesel/biodiesel.	60
Tabela 11 - Índice de cetano das amostras.	61
Tabela 12 - Tempo de indução para o biodiesel de soja.....	62
Tabela 13 - Tempo de indução para o biodiesel de tiririca.....	64
Tabela 14 - Comparação as constantes de velocidade de reação (k) e os tempos de indução (t.i) dos biocombustíveis.....	76
Tabela 15 - Modelos de oxidação do biodiesel testados.	77
Tabela 16 - Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para o cultivo de um ano do óleo de tiririca	80
Tabela 17 - Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do biodiesel de óleo de tiririca.	81
Tabela 18 - Resultado econômico para vinte anos de produção do biodiesel de óleo de tiririca (cultivo da tiririca e produção do biodiesel)	83
Tabela 19 - Resultado econômico para vinte anos de produção do biodiesel de óleo de soja.	86

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Lei de velocidade para reação de ordem zero.....	29
Equação 2 - Lei de velocidade para reação de primeira ordem.	29
Equação 3 – Lei de velocidade para ordem zero modificada.	29
Equação 4 – Lei de velocidade para primeira ordem modificada.	30
Equação 5 - Equação de Arrhenius.....	30
Equação 6 - Relação entre as constantes de velocidade e a temperatura.....	30
Equação 7 - Representação da velocidade de degradação térmica de uma amostra.	30
Equação 8 - Fração decomposta.	31
Equação 9 - Fração decomposta modificado.	31
Equação 10 - Ordem zero	66
Equação 11 - Primeira Ordem.....	66
Equação 12 - Equação para o cálculo do VPL.	87

RESUMO

GALLINA, André Lazarin. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava. 2011.

O biodiesel é uma real alternativa aos combustíveis fósseis, principalmente o diesel, porém a maioria da matéria prima utilizada na produção desse biocombustível é a soja que está inserida na cadeia alimentar humana, aumentando o preço dos alimentos. Com o crescimento populacional, econômico e de problemas ambientais, deve-se procurar alternativas para a produção de biodiesel. O objetivo principal deste trabalho é a produção e caracterização físicoquímica do biodiesel da erva daninha *Cyperus esculentus*. As técnicas utilizadas na caracterização foram cromatografia gasosa, ponto de fulgor, termogravimetria, oxidação acelerada e testes cinéticos. Os resultados evidenciaram que o biodiesel de tiririca é melhor que o da soja em alguns testes como ponto de fulgor e estabilidade térmica, porém evidenciou que o biodiesel de soja é melhor em relação à estabilidade de oxidação, podendo ficar armazenado por até cinco meses sem perder as propriedades de biocombustível e os mecanismos da reação de oxidação do biodiesel de soja e tiririca foram de crescimento nuclear unidimensional em fase limítrofe. O estudo do custo benefício econômico socioambiental da produção do biodiesel de tiririca indicou a viabilidade e a sustentabilidade deste processo.

Palavras-Chave: Biocombustível. Cinética. Tiririca. Viabilidade.

ABSTRACT

Gallina, André Lazarin. **A sustainable alternative for the production of biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) - Midwest State University, Guarapuava. 2011.

Biodiesel is a true alternative to fossil fuels, particularly diesel, but most of the raw material used in the production of ethanol is soy that is inserted into the human food chain, increasing food prices. With population growth, economic and environmental problems, one should look for alternatives for the production of biodiesel. The main objective of this work is the production and physicochemical characterization of biodiesel weed *Cyperus esculentus*. The techniques were used to characterize gas chromatography, flash point, thermogravimetric analysis, and accelerated oxidation kinetic tests. The results showed that biodiesel tiririca is better than the soy in some tests as flashpoint and thermal stability, but showed that soy biodiesel is better for the stability of oxidation, can be stored for up to five months without losing biofuel properties and mechanisms of oxidation of soybean biodiesel and nuclear growth of purple tiririca were one-dimensional phase boundary. The study of the socio economic benefit cost of biodiesel production of purple tiririca indicated the viability and sustainability of this process.

Key Words: Biofuels. Kinetics. Tiririca. Viability.

1. INTRODUÇÃO

A energia proporciona conforto pessoal e mobilidade, sendo essencial para a produção da maior parte na questão da riqueza social, industrial e comercial. Por outro lado, a produção e o consumo de energia exercem sobre o ambiente, efeitos consideráveis. Entre esses se incluem a emissão de gases com efeito de estufa e poluentes atmosféricos, a utilização dos solos, a produção de resíduos e os derramamentos de petróleo, contribuindo para as alterações climáticas, a destruição do ecossistema natural e provocando efeitos nocivos para a saúde humana (DONNER e KUCHARIK, 2008).

As fontes de energia para mover o capitalismo mundial atual provêm principalmente de fontes não renováveis, normalmente oriundas do petróleo. Como estas são finitas e poluem o meio ambiente de uma forma intensa, existe uma preocupação ambiental que ganhou força nos últimos anos, assim como os estudos para viabilizar a produção de bioenergia (STENZEL et al., 2003).

A economia mundial continua a crescer e o consumo de energia acompanha esse crescimento, juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias para viabilizar o uso de bioenergia e de incentivos políticos. As políticas energéticas têm como bom exemplo o PROALCOOL, que nos anos 1980 foi subsidiado pelo governo brasileiro para a inclusão de carros que utilizam etanol como combustível, outro programa foi o PROÓLEO onde o foco é a produção de biocombustíveis a partir de óleos, como o biodiesel, porém este não se difundiu como o etanol. Nos últimos anos o biodiesel ganhou novamente espaço nas políticas energéticas e está sendo considerado um real substituto para o óleo diesel mineral (CARRARETTO et al., 2004).

O biodiesel pode ter origem animal ou vegetal. Uma das vantagens do combustível vegetal é a de possuir um ciclo parcialmente fechado do carbono, desde a produção da matéria prima até o consumo (GERHARD et al., 2006). Esse fato é explicado devido ao biodiesel ser obtido através do uso de plantas oleaginosas, das quais se retira o óleo, que é então transformado em biocombustível. Ao ser consumido gera principalmente gás carbônico. Apesar de este ser um gás do efeito estufa, é re-utilizado no processo de fotossíntese sendo consumido e assim completando o ciclo do carbono. Este fenômeno já não ocorre com a mesma eficiência com o biodiesel de origem animal (CARRARETTO et al. 2004).

O biodiesel pode ser gerado pelo processo de transesterificação do óleo, que somente ocorrerão na presença de um catalisador e de álcool. Os catalisadores evoluíram e atualmente estão na “terceira geração”. Nos primeiros estudos usavam-se bases fortes (hidróxidos, principalmente de potássio) e ácidas, definidas como “primeira geração”. Nos estudos mais recentes utilizam-se catalisadores heterogêneos e compostos de coordenação, a “segunda geração” e, por fim, existem estudos com materiais microbiológicos que constituem a “terceira geração”. Os catalisadores alcalinos, como o KOH e o metóxido são os mais utilizados devido a sua eficiência e baixo custo (NETO et al., 1999).

A escolha do álcool a ser utilizado é de grande importância no processo de obtenção do biodiesel, pois este está diretamente ligado a eficiência de transesterificação. Os alcoóis de cadeia carbônica curta têm a tendência de serem mais eficientes que os de cadeia longa, devido a fatores estéricos. Além dessa preocupação, o álcool deve ser anidro, pois a presença mínima de água na reação é responsável pelo processo de saponificação, diminuindo a eficiência da reação, isto para uma catalise básica (FANGRULI e MILFORD, 1999).

Apesar das vantagens do biodiesel, em 2008, muitas manchetes em todo o mundo destacaram que a competição pelo uso do solo, entre alimentos e oleaginosas, levaria a um aumento do preço dos alimentos. A produção em larga escala de biodiesel vegetal traria um risco ambiental considerável, principalmente em termos da alteração do uso das terras de cultivo (DONNER e KUCHARIK, 2008).

Existe a necessidade de viabilizar a produção de biodiesel, mas não fazendo este competir com a cadeia alimentar humana, contabilizando a poluição ambiental e a utilização dos coprodutos para que seja agregado a este valor econômico, diminuindo o custo de produção (BAYER, 1995).

O presente trabalho apresenta o estudo de uma alternativa de matéria prima para a obtenção de biodiesel, utilizando o óleo da planta *Cyperus esculentus*, popularmente conhecida como Tiririca, que é considerada uma erva daninha, nas lavouras de todo o país e do mundo (MATOS et al., 2008). O possível uso do óleo dessa erva daninha para a produção de biodiesel poderá apresentar algumas vantagens sobre os óleos usados atualmente no cenário mundial, como por exemplo, rendimento de extração de óleo, adaptação em relação ao solo e ao clima e a não competição com os alimentos sem contar a minimização uso do agrotóxicos (MATOS et al., 2008).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Produzir e caracterizar fisicoquimicamente biodiesel a partir do óleo da erva daninha *Cyperus esculentus*.

Objetivos específicos:

1. Quantificar e comparar as propriedades fisicoquímicas do biodiesel gerado do óleo da erva daninha *Cyperus esculentus* com o biodiesel de soja.
2. Elucidar parâmetros cinéticos do biodiesel de soja e.
3. Analisar o Custo Benefício Econômico Socioambiental da produção em escala industrial do biodiesel gerado pela utilização da *Cyperus esculentus*.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Energia

A evolução e prosperidade dos humanos estiveram intimamente ligadas à capacidade destes em capturar, coletar e aproveitar energia (FAPESP, 2010). Desde os primórdios da humanidade, a energia é base do desenvolvimento econômico e social. Além da luz e energia solar, o homem utilizava o fogo (WIKI, 2008) proveniente da natureza, possivelmente devido a raios que atingiram a terra. Contudo com o passar do tempo, eles descobriram como alimentar o fogo utilizando pedaços de madeira.

O domínio do fogo pelo ser humano só aconteceu por volta de 500.000 a.C., assim, o homem começou a utilizá-lo para o aquecimento, proteção e iluminação. (BORSATO et al., 2005).

Como os homens se desenvolveram dependentemente da energia, a maioria dos fatos históricos envolve a disputa ou uma nova forma da utilização da energia. Um fato marcante foi a Revolução Industrial, que aconteceu em meados do século XVIII na Inglaterra, onde o trabalho exclusivamente de origem humana ou animal foi transformado em maquinários operados por humanos, e estes equipamentos utilizavam o carvão mineral como combustível, além do desenvolvimento de tecnologias dependentes de energia para a 1ª e 2ª Guerra Mundial (IGNÁCIO, 2007).

Existem outros fatos na história da evolução humana relacionados ao uso da energia, com isso ela se tornou um bem muito preciso e foco da ambição. Uma prova desta ambição e importância são as guerras que ocorreram ao longo dos tempos pela conquista de reservas energéticas, principalmente de petróleo, uma fonte que se tornou indispensável a partir do uso deste como substituto do óleo de baleia, usado na iluminação (GAZZONI, 2008). A partir deste fato, o desenvolvimento de tecnologias foi baseado nesta fonte de energia, o que ocasionou a dependência de grande parte da economia mundial em função da disponibilidade do petróleo, o qual passou a ser denominado de “ouro negro”. (BORSATO et al., 2005).

A perspectiva da energia para o futuro não é das mais motivantes. A demanda projetada de energia no mundo aumentará 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo por ano, de acordo com o cenário base, traçado pelo Instituto Internacional de Economia em 2003.

Entretanto, o esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é uma realidade cada vez menos contestada. A Bristish Petroleum, em seu estudo “Revisão Estatística de Energia Mundial de 2004”, afirma que atualmente as reservas mundiais de petróleo durariam em torno de 41 anos, as de gás natural, 67 anos, e as reservas brasileiras de petróleo, 18 anos (GAZZONI, 2008).

O quadro geral da energia mundial tem participação total de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural (Tabela 1). O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética (IGNÁCIO, 2007). O perfil energético do Brasil se explica devido a alguns privilégios da natureza, como uma bacia hidrográfica contando com vários rios de planalto, fundamental a produção de eletricidade (14%), e o fato de ser o maior país tropical do mundo, um diferencial positivo para a produção de energia de biomassa (23%).

Tabela 1 - Composição da matriz energética brasileira e mundial.

FONTES	MUNDO (%)	BRASIL (%)
Petróleo	35,3	43,1
Carvão Mineral	23,2	6,0
Gás Natural	21,1	7,5
Biomassa Tradicional	11,2	27,5
Energia Nuclear	6,5	1,8
Energia Hidroelétrica	2,2	14,0
Outras energias renováveis	0,5	0,1
Fonte: IEA (Mundo) e MME (Brasil)		

Na Tabela 2, a demanda energética mundial está ilustrada de um modo mais detalhado, indicando a quantidade equivalente de petróleo de cada fonte de energia e o crescimento destas no período de 2004-2030.

Tabela 2 - Demanda mundial de energia primária por combustíveis.

	Milhões de toneladas de petróleo equivalente (Mtep)					Taxa de crescimento médio anual
	1980	2004	2010	2015	2030	2004-2030
Carvão	1785	2773	3354	3666	4441	1,8%
Petróleo	3107	3940	4366	4750	5575	1,3%
Gás	1237	2302	2686	3107	3869	2,0%
Nuclear	186	714	775	810	861	0,7%
Hidroelétrica	148	242	280	317	408	2,0%
Biomassa e resíduos	765	1176	1283	1375	1645	1,3%
Outros renováveis	33	57	99	136	296	1,6%
Total	7261	11204	12842	14071	17095	1,6%
Fonte: IEA 2006						

Do ponto de vista climático, estas projeções, são desanimadores. Se as tendências projetadas pela IEA forem confirmadas, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, que hoje estão em 381ppm, poderão atingir 540-970 partes por milhão até 2100, aumentando ainda mais o efeito estufa.

Do ponto de vista ambiental, está cada vez mais claro que os hábitos da humanidade em relação à energia devem mudar para reduzir riscos significativos de saúde pública, evitar pressões insuportáveis sobre sistemas naturais fundamentais, e em especial, gerenciar os riscos substanciais causados pelas mudanças climáticas globais. Ao estimular o desenvolvimento de alternativas aos combustíveis convencionais de hoje, uma transição para energia sustentável poderia também ajudar a enfrentar as preocupações com a segurança energética.

A recente crise energética e a alta dos preços do petróleo têm determinado uma procura por alternativas energéticas no meio rural. Projetando o médio prazo, é importante alinhar os principais aspectos positivos e negativos das principais fontes energéticas (VIDAL, 2005).

3.1.1 Tipos de Energia

As fontes de energia são atualmente classificadas em duas, as renováveis e não renováveis. Quando a energia é oriunda de fontes naturais, que possuem a capacidade de regeneração (renovação), ou seja, não se esgotam, esta é chamada de energia renovável (CARBÓ, 2009). Por outro lado as fontes consideradas não renováveis são chamadas assim, devido à capacidade de renovação ser muito reduzida comparada com a utilização que deles fazemos e, portanto as reservas destas fontes energéticas irão ser esgotadas (NETA, 2009).

Os conceitos de energia renovável e não renovável de certa forma não estão bem fundamentados. Esta visão de renováveis leva em consideração que sempre haverá:

- Ventos para a energia eólica;
- Água para as hidroelétricas;
- Solo fértil para produção de biocombustíveis.

Isto não é real, pois a escassez de água pode levar à diminuição da energia produzida por hidroelétricas. Os solos ficarão inférteis, devido o uso abusivo, além da perda de solo por erosão e a desertificação de áreas que poderiam ser cultiváveis (FAPESP, 2010).

3.1.1.1 Energias não renováveis

A dependência de combustíveis fósseis para atender a necessidade mundial de energia é o desafio da sustentabilidade que confronta a humanidade neste século. A combustão de gás natural, petróleo e carvão geram emissões de dióxido de carbono, juntamente com outras formas prejudiciais de poluição atmosférica e consequentemente dos solos. Devido ao aumento da quantidade de usinas a carvão e a competição mais acirrada pelos suprimentos de petróleo e gás natural, surgem preocupações urgentes sobre a segurança energética em muitas partes do mundo.

Pode-se destacar como energias não renováveis:

PETRÓLEO: é encontrado naturalmente na fase líquida e oleosa, tem cor variável (amarelada, âmbar, avermelhada ou negra) e massa específica variando entre 0,77 e 0,98 Kg/L, constituído principalmente de hidrocarbonetos. Possui impurezas como água, materiais terrosos e compostos oxigenados, nitrogenados

e sulfurados. Por meio de destilação fracionada e outros tratamentos, pode oferecer diversas misturas gasosas, líquidas e sólidas. (BORSATO et al., 2005).

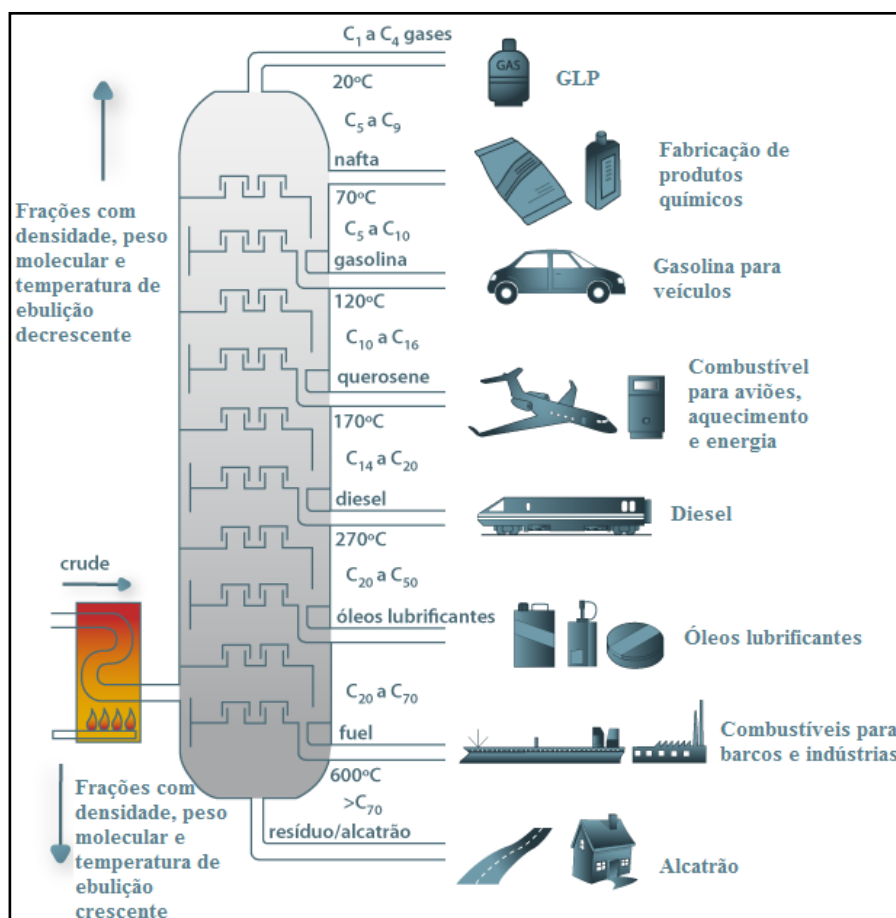


Figura 1 - Torre de fracionamento do Petróleo (RASTEIRO et al., 2008).

O petróleo é uma mistura constituída por diferentes substâncias químicas, vide Figura 1. Dentre os seus constituintes os hidrocarbonetos (83 a 87% de carbono e 11 a 15% em hidrogênio), nitrogênio (0 a 0,5%), enxofre (0, a 0,6%), oxigênio (0 a 3,5%) (NETA, 2009).

CARVÃO MINERAL: é formado pela decomposição parcial de restos vegetais, com o enriquecimento em teor de carbono e formado por um processo lento que leva milhares de anos. (CARRISSO e POSSA, 1995; VIDAL, 2005).

Este combustível fóssil é utilizado: no aquecimento de fornos de siderúrgicas, produção de corantes, na fabricação de explosivos, na produção de energia elétrica nas termoeletricas, entre outras aplicações.

O carvão mineral foi largamente utilizado no século XVIII, devido ao

surgimento de máquinas movidas a vapor, que permitiram a substituição da força animal pela mecânica (NETA, 2009; CARRISSO e POSSA, 1995).

GÁS NATURAL: é uma mistura composta por metano (cerca de 90%), etano (5 a 8%), propeno e traços de hidrocarbonetos mais pesados. De acordo com a sua origem pode haver alterações na composição (BORSATO et al., 2005).

As principais propriedades do gás natural são a sua densidade em relação ao ar, o poder calorífico e dos hidrocarbonetos e os teores de carbono, CO₂, hidrogênio, oxigênio e compostos sulfurosos. Outras características intrínsecas importantes são os baixos índices de emissão de poluentes, em comparação a outros combustíveis fósseis, rápida dispersão em caso de vazamentos, os baixos índices de odor e de contaminantes. Ainda, em relação a outros combustíveis fósseis, o gás natural apresenta maior flexibilidade, tanto em termos de transporte como de aproveitamento (NETA, 2009).

ENERGIA NUCLEAR: juntamente com a energia hidroelétrica representa a maior quota de geração de eletricidade a partir de fontes de energia sem emissão de carbono. Atualmente é considerada como uma fonte não renovável, devido ao fato de que não se renova em um curto espaço de tempo. (NETA, 2009).

Mesmo com o crescimento na produção total de energia elétrica, bem como com as construções de novas usinas nucleares, espera-se que a contribuição nuclear total seja reduzida ao longo das próximas duas décadas, devido ao possível problemas que estas podem causar se acontecerem acidentes, com ocorreu em Fukushima, Japão em março de 2011.

Existem duas formas de aproveitar a energia nuclear para convertê-la em calor: A fissão nuclear (Figura 2), onde o núcleo atômico se subdivide em duas ou mais partes, e a fusão nuclear, na qual pelo menos dois núcleos atômicos se unem para produzir um novo núcleo (ATKINS, 1999; ATKINS e PAULA, 2006; CARDOSO, 2004; MEDEIROS, 2004).

A principal vantagem da energia nuclear obtida por fissão é a não utilização de combustíveis fósseis, não lançando na atmosfera gases tóxicos, e assim, não sendo responsável pelo aumento do efeito estufa, uma vez que a principal desvantagem é o lixo atômico que não tem tratamento (CARDOSO, 2004).

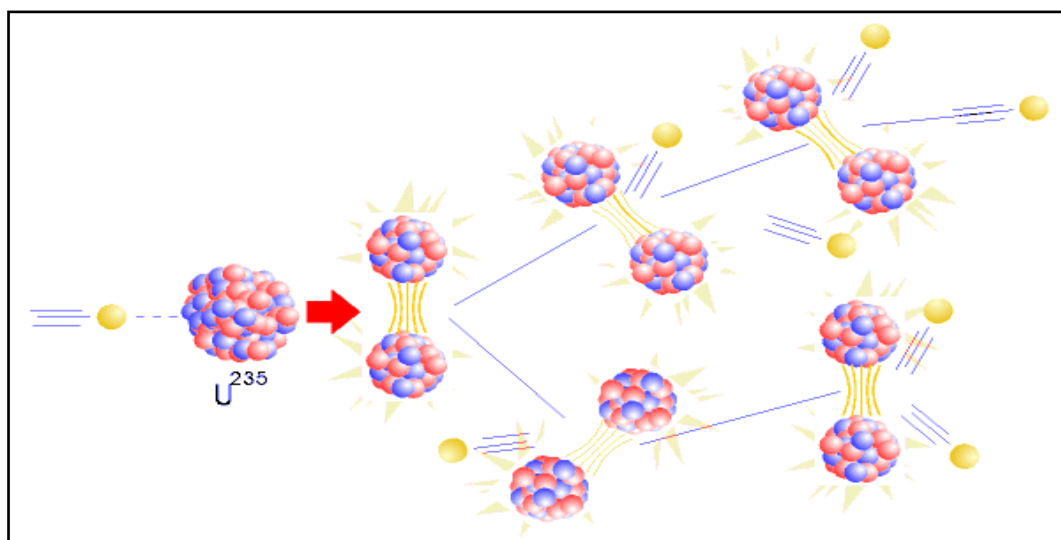


Figura 2 - Reação de fissão nuclear (CARDOSO, 2004).

3.1.1.2 *Energias renováveis*

Atualmente, tem-se procurado usar as denominações Energias Renovável e Nova Energia, para delimitar o conceito naquelas com ciclos de renovação natural, como mostra o esquema mostrado na Figura 3, qual oriunda da energia solar como fonte primária. Incluindo-se nesta categoria a energia eólica, de biomassa e a solar, estas são formas de energia que se regeneram de uma forma cíclica em uma escala de tempo reduzida (PACHECO, 2006).

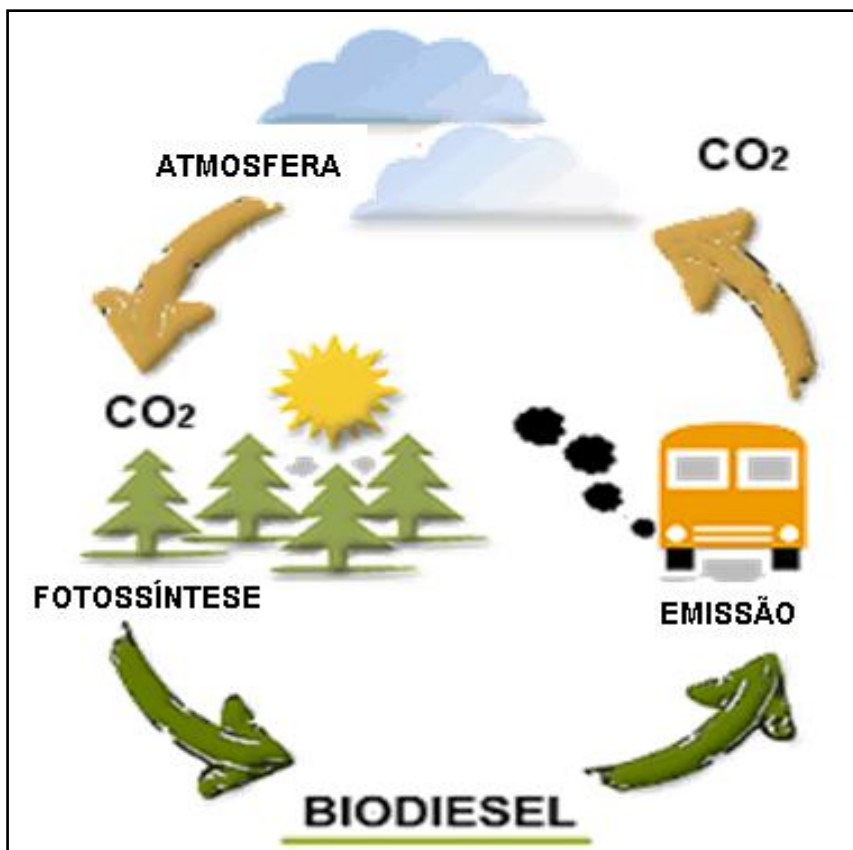


Figura 3 - Ciclo do carbono proposto para a produção de biodiesel (GERHARD et al., 2006).

Estas energias renováveis podem e devem ser utilizadas de forma sustentada, de maneira tal que resulte em mínimo impacto ao meio ambiente. O desenvolvimento tecnológico tem permitido que, aos poucos, elas possam ser aproveitadas quer como combustíveis alternativos (álcool, combustíveis) quer na produção de calor e de eletricidade, como a energia eólica, solar, da biomassa (WIKI, 2008).

Na Tabela 3 estão apresentados os dados referentes a produção e crescimento das energias renováveis (FAPESP, 2010).

Tabela 3 - Energias Renováveis: produção e crescimento.

Fonte/Tecnologia		Produção (Exajoules)			
		2001	2004	2005	Taxa de cresc. (2005-2006) em % por ano
Energia de biomassa moderna	Total	8,32	9,01	9,18	2,50
	Bioetanol	0,40	0,67	0,73	16,36
	Biodiesel	0,04	0,67	0,73	34,27
	Elettricidade	1,26	1,33	1,39	2,41
	Calor	6,62	6,94	6,94	1,17
Energia geotérmica	Total	0,60	1,09	1,18	18,37
	Elettricidade	0,25	0,28	0,29	3,84
	Calor	0,35	0,80	0,88	26,31
Pequenas hidroelétricas	Total	0,79	1,92	2,08	27,48
Elettricidade Eólica	Total	0,73	1,50	1,86	26,56
Energia Solar	Total	0,73	2,50	2,96	41,83
	Calor a baixa temperatura	0,68	2,37	2,78	41,92
	Elettricidade térmica	0,01	0,01	0,01	0,46
	FV na rede		0,06	0,10	55,00
	FV fora da rede	0,03	0,06	0,07	20,25
Total de renováveis modernos não biomassa		2,86	7,02	8,09	
Total de renováveis modernos		11,16	16,02	17,26	11,51
Total de suprimentos de energia primária (TPES)		418,85	469,00	477,10	1,60
Renováveis modernos/TPES (em %)		2,7	3,4	3,6	
Fonte: UNDP, Undesa e WEC, 2000 e 2004; REN 21, 2006; e IEA, 2006					

A Tabela 3 mostra a produção média anual de energia e as taxas de crescimento da produção para diferentes tecnologias renováveis modernas, no período de 2001 a 2005. Em média, a contribuição das modernas energias renováveis para o fornecimento total de energia primária aumentou cerca de 11,5% ao ano.

A Figura 4 mostra a contribuição projetada das energias renováveis modernas incluindo a biomassa, para o fornecimento total de energia primária em 2010 a 2020,

com base em um crescimento contínuo de 11,5% ao ano (FAPESP, 2010).

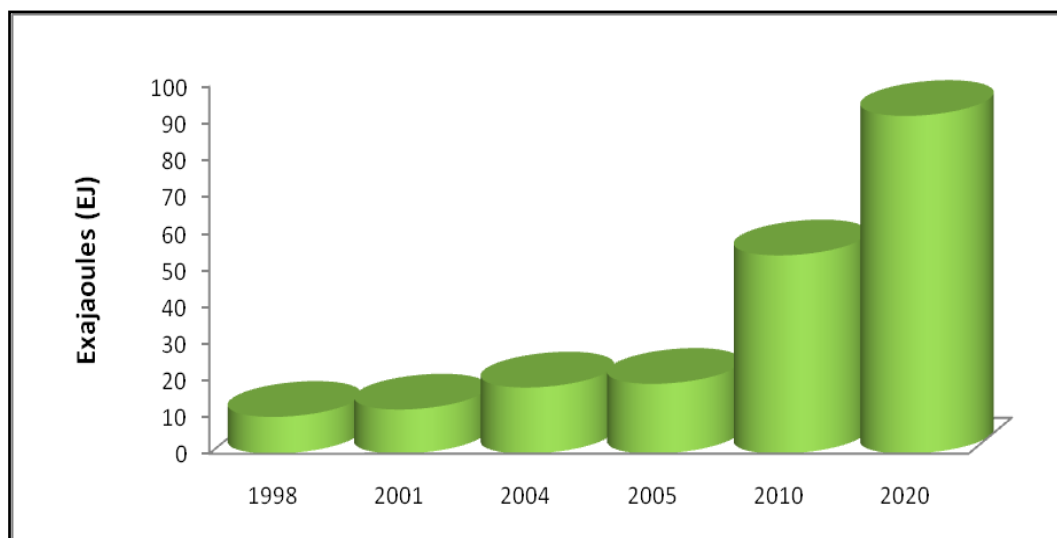


Figura 4 - Projeções para energias renováveis modernas para 2010 e 2020.

Cada vez mais comuns em muitos países, às políticas governamentais têm desempenhado um papel importante no estímulo aos recentes investimentos em energia renovável, que são motivadas pelas mudanças climáticas e preocupações com a segurança energética.

Dentre as energias renováveis as que recebem mais incentivos são:

ENERGIA SOLAR: As tecnologias solares fotovoltaicas (FV) usam semicondutores para converter fótons de luz diretamente em eletricidade. Como ocorreu com a eólica, a capacidade instalada de células FV aumentou na última década. A capacidade solar FV conectada a rede aumentou 60% por ano de 2000 a 2004.

A energia solar FV em 2004 estava concentrada no Japão, Alemanha e Estados Unidos, onde é apoiada por vários incentivos e políticas. Juntos estes países respondem por mais de 85% da capacidade solar instalada. Espera-se que a China expanda a sua capacidade instalada. De cerca de 100 megawatts para 300 megawatts.

A energia proveniente do sol pode ser utilizada diretamente para o aquecimento do ambiente, aquecimento de água e para produção de eletricidade, com possibilidade de reduzir em 70% o consumo de energia convencional (PACHECO, 2006; CARBÓ, 2009).

A Figura 5 mostra células voltaicas para a produção de energia solar.



Figura 5 – Células fotovoltaicas (<http://www.diaadia.pr.gov.br/tvpendrive>).

ENERGIA HIDROELÉTRICA: A energia hidroelétrica, vide Figura 6, continua a ser o recurso renovável mais desenvolvido em todo o mundo, responde hoje pela maior parte da produção de eletricidade renovável e é uma das tecnologias disponíveis de geração de custo mais baixo. Mundialmente, a capacidade das grandes centrais hidroelétricas totalizava cerca de 772 gigawatts em 2004 e representava cerca de 16% da produção total de eletricidade, o que significava 2809 terawatts-hora, de um total de 17 408 terawatts-hora em 2004.



Figura 6 - Usina hidroelétrica de ITAIPU (<http://www.itaipu.gov.br/>).

ENERGIA EÓLICA: A energia elétrica oriunda da energia cinética dos ventos é chamada de energia eólica. A energia eólica, como mostra a Figura 7, tem-se firmado, como uma grande alternativa na composição da matriz energética de diversos países. É uma abundante fonte de energia renovável, limpa e disponível em todos os lugares (WIKI, 2008). A utilização desta fonte de energia para a geração de eletricidade, em escala comercial, teve início em 1992 e, através de conhecimentos da indústria aeronáutica, os equipamentos para geração eólica evoluíram rapidamente em termos de idéias e conceitos preliminares para produtos de alta tecnologia (CARBÓ, 2009).

Com capacidade instalada aumentando a uma média de 30 % ao ano desde 1992, a energia eólica esta entre as tecnologias de energia renovável de mais rápido crescimento e responde pela maior parcela da geração de eletricidade de fontes renováveis adicionada nos últimos anos. Em 2006, 15,2 gigawatts de nova capacidade eólica foram adicionados em nível mundial, elevando a capacidade eólica total instalada para 59 gigawatts. A previsão Agência Internacional de Energia (IEA) para 2030 inclui 328 gigawatts de capacidade eólica global e 929 terawatts-hora de geração eólica total, um aumento de quase cinco vezes o cenário atual.



Figura 7 - Usinas eólicas de Palmas-PR (<http://www.baixaki.com.br/papel-de-parede/usina-eolica-palmas-pr.htm>)

BIOCOMBUSTÍVEIS: são materiais biológicos que, quando em combustão, possuem a capacidade de gerar energia para realizar trabalho. Este tipo de combustível está relativamente novo no mercado mundial e nacional, se comparado com os combustíveis fósseis (PINHO, 2006).

No Brasil o biocombustível mais difundido é o álcool proveniente da cana de açúcar, resultado de políticas governamentais que incentivaram o PROALCOOL. A principal vantagem do etanol é a menor poluição que causa em comparação aos combustíveis derivados do petróleo. Este biocombustível ganhou espaço no cenário brasileiro nos últimos anos, devido aos incentivos dado pelo governo estatal para que haja alternativas ao petróleo (VEDANA, 2007).

Na atualidade nacional e mundial em relação aos biocombustíveis, o biodiesel vem sendo alvo de grandes investimentos, como por exemplo, a criação do PROBIODIESEL em 2002. O uso do biodiesel apresenta vantagens muito interessantes, como a possibilidade real de substituir quase todos os derivados do petróleo sem modificação nos motores, eliminando a dependência do petróleo (PACHECO, 2006).

3.2 Biodiesel

Biodiesel é uma alternativa de combustível para motor diesel produzido a partir de fontes renováveis biológicas, tais como óleos vegetais e gorduras animais. É biodegradável e não tóxico, tem baixa taxa de emissões de gases tóxicos e, portanto, é ambientalmente correto (KRAWCZYK, 1996; KNOTHE, 2005; QUINTELLA *et al.*, 2009).

Há cem anos, Rudolf Diesel testou óleos vegetais e petróleo como combustível para o motor, com o advento do petróleo barato, adequadas frações foram refinadas para servir como combustíveis para motores a diesel e estes evoluíram juntos. Na década de 1930 e 1940 óleos vegetais foram utilizados como combustíveis para motores a diesel, de tempos em tempos, mas normalmente só em situações de emergência, principalmente entre guerras (SHAY, 1993; RODRIGUES e MARTINS, 2006).

Recentemente, devido aos aumentos nos preços do petróleo bruto, dos recursos limitados de petróleo e das preocupações ambientais, tem havido uma atenção sobre os óleos vegetais e gorduras animais, para a produção de biodiesel (GERHARD *et al.*,

2006; ZIEBA et al., 2010).

Além de ser naturalmente menos poluente, possuir elevada capacidade de lubrificar as máquinas ou motores reduzindo possíveis danos é seguro transportá-lo porque é biodegradável, não-tóxico e não explosivo, nem inflamável à temperatura ambiente e minimiza a geração de chuvas ácidas por não apresentar enxofre em sua composição (COLETTI, 2005).

Devido às vantagens, o governo brasileiro tem estimulado a produção e comercialização do biodiesel, sendo o marco principal a publicação do Decreto No. 5.488, em 20 de maio de 2005, que regulamenta a lei 11.097 (janeiro/2005). Essa lei dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente a proporção autorizada foi de 2% do diesel comum até 2008, 5% até 2013 e já se pensa em 20%, sendo que nos Estados Unidos, os automóveis movidos com 100% de biodiesel têm apresentado rendimentos satisfatórios (BATISTA, 2007).

O consumo interno de óleo diesel no Brasil é da ordem de 40 bilhões de litros por ano. Para o atendimento da demanda nacional, o Brasil importa de 6% a 8% do diesel consumido internamente – 2,5 bilhões a 3,4 bilhões de litros por ano.

A mistura de biodiesel na proporção de 2% (B2) requer a oferta anual de 800 milhões de litros para abastecer o mercado interno. A produção necessária à atual mistura (B5) é da ordem de 2,1 bilhões de litros/ano, indicando que o uso do biodiesel no diesel pode tornou o Brasil independente da compra de diesel, pois volumes muito próximos aos importados são adicionados ao diesel.

3.2.1 Matérias Primas

O biodiesel pode ter origem vegetal ou animal, sendo que a primeira é largamente utilizada e é alvo de diversos estudos (BATISTA, 2007). Neste trabalho o foco será o biodiesel originado de plantas oleaginosas, preferencialmente não utilizadas na cadeia alimentar humana.

3.2.1.1 Tipos de plantas usadas para a produção de biodiesel

Entre as plantas mais utilizadas atualmente, vide Figura 8, para produção do biodiesel são: soja, pinhão manso, mamona, dendê, girassol e canola. A mais produtiva é o dendê (*Elaeis guineensis*) (GERHARD et al., 2006).



Figura 8 - Algumas oleaginosas que podem ser usadas para a produção de biodiesel (montagem com figuras da internet).

A política brasileira prevê o incentivo à produção da mamona no Nordeste, do dendê no Norte e Amazônia e da soja no Cerrado, Sul e Sudeste (COLETTI, 2005; LORENZI e MATOS, 2002). Um dos problemas está relacionado ao uso de oleaginosas que participam de alguma forma na cadeia alimentar humana, como a soja.

Devem-se focar estudos para a inovação de plantas oleaginosas tendo em vista que a maior parte do biodiesel provém do óleo de soja.

3.2.1.1.1 *Tiririca (Cyperus esculentus)*

Cyperus esculentus é conhecida sob os nomes vulgares de batatinha-de-junça, cebolinha, junça, junco, junquinho, tiririca amarela e tiriricão. Tem como características um porte elevado entre 20 – 90 cm, presença de tubérculos com tendência de formar correntes, a sua ocorrência é mais acentuada em São Paulo e no sul de Minas Gerais, mas ocorrem também em outras áreas do Brasil, a distribuição geográfica esta apresentada na Figura 9.

A provável origem desta erva daninha é na Índia, hoje é uma das espécies vegetais com maior amplitude de distribuição no mundo, está presente em todos os países de clima tropical e subtropical e em muitos de clima temperado. A introdução desta espécie no Brasil é devido aos navios mercantes portugueses em tempos coloniais (LORENZI, 2000).



Figura 9 - Distribuição geográfica da *Cyperus esculentus*(DE VRIES, 1991; MATOS et al., 2008).

A *Cyperus esculentus*, vide Figura 10, tem certas propriedades positivas: ajudar a fixar o solo, os tubérculos podem ser usados e foram muito usados em tratamentos terapêuticos (na farmacopéia popular), desde os tempos da idade da Pedra, possuem compostos terpênicos dos quais se reconhecem algumas propriedades terapêuticas (MATOS *et al.*, 2008).

Economicamente a tiririca tem muitos pontos negativos, como ser a mais importante planta infestante no mundo, devido à capacidade de competição e agressividade, bem como pela dificuldade de controle e erradicação. No Brasil a tiririca é a mais conhecida das ervas invasoras, pois está presente em hortas, jardins, pomares e em lavouras. As culturas mais afetadas são a do milho, feijão, algodão e a cana de açúcar.



Figura 10 - Planta *Cyperus esculentus*.

A tiririca amarela se desenvolve em qualquer tipo de terreno, e a percentagem de óleo presente nesta planta depende do solo e seus tratamentos (DE VRIES, 1991). O cultivo da tiririca dispensa o consumo de agrotóxicos, diminuindo assim a contaminação do solo e rios próximos à área de cultivo e minimizando o impacto ambiental causados por uso de agrotóxicos (MOKADY e DOLEV, 1970).

Devido a enorme capacidade de multiplicação da *Cyperus esculentus*, verifica-se que se pode formar até 40 toneladas de matéria vegetal por hectare e cerca de 15 toneladas de rizomas (MATOS *et al.*, 2008). Para isso, retira do solo o equivalente a 815 kg de sulfato de amônio, 320 kg de cloreto de potássio e 200 kg de superfostato por hectare, adubos estes que devem ser constantemente repostos no solo.

Nos rizomas da tiririca encontram-se os óleos de interesse para a produção de biodiesel, estes se desenvolvem horizontalmente e podem aprofundar até 40 cm. O tamanho dos rizomas pode variar de 5-25 cm.

A *Cyperus esculentus* tem uma percentagem em massa de óleo em torno de 15 a 35%, enquanto a percentagem de óleo de soja que é em torno de 15-22% uma vantagem com relação à soja, é que com o bagaço do rizoma da tiririca amarela de onde é extraído o óleo é possível produzir uma farinha doce que pode ser utilizada para consumo de animais como gado de corte. (SHILENKO, 1979).

3.2.2 Produção do Biodiesel

O método mais utilizado atualmente para a produção do biodiesel é a transesterificação alcalina do óleo, a química que representa esta reação está representada pela figura 11.

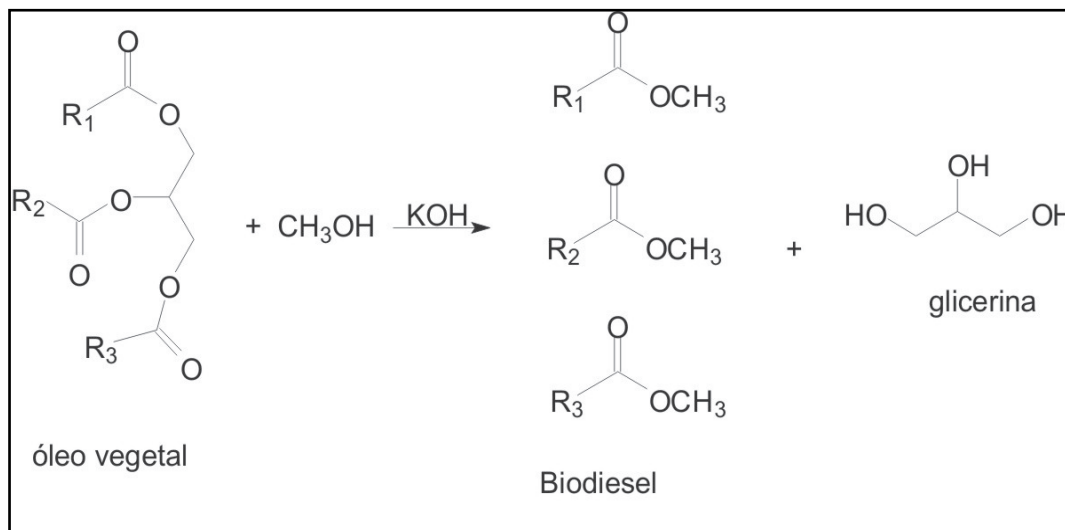


Figura 11 - Reação de transesterificação do óleo vegetal.

Quimicamente, a reação de transesterificação é dada por meio de um ataque do nucleófilo (álcool) ao carbono da carboxila do éster (eletrófilo), originando um álcool pesado (glicerol) e o respectivo éster, este depende do tamanho da cadeia original do triglicerol. Esta reação é acelerada pela presença de um catalisador (ácido e alcalino) (GERHARD *et al.*, 2006).

A transesterificação depende de vários fatores, como o álcool a ser escolhido e o tipo catálise (ácida e alcalina), bem como o tamanho da cadeia, fatores estes que implicam diretamente no rendimento da reação. Analisando o mecanismo da reação que consiste no ataque do nucleófilo (álcool) na carbonila, quanto maior a cadeia, menor será o rendimento. A eficiência de transesterificação diminui quando se compara um álcool primário, secundário e terciário, respectivamente. Estas características diminuem o caráter nucleófilo do álcool, vide Figura 12. (MA *et al.*, 1998)

Atualmente a catálise alcalina (KOH) tem sido mais utilizada, pois a reação é mais rápida devido ao mecanismo de catálise, que consiste em um ataque da hidroxila ao álcool, desprotonando-o e então, o álcool se torna um nucleófilo mais forte, atacando mais facilmente a carbonila. Já para a catálise ácida, o triglicerídeo é protonado e então, o álcool ataca a carbonila, porém este processo é mais lento (NETO *et al.*, 1999). Após produção do biodiesel, há as etapas de: decantação e lavagem. A decantação é um

processo físico para separar a glicerina do biodiesel.

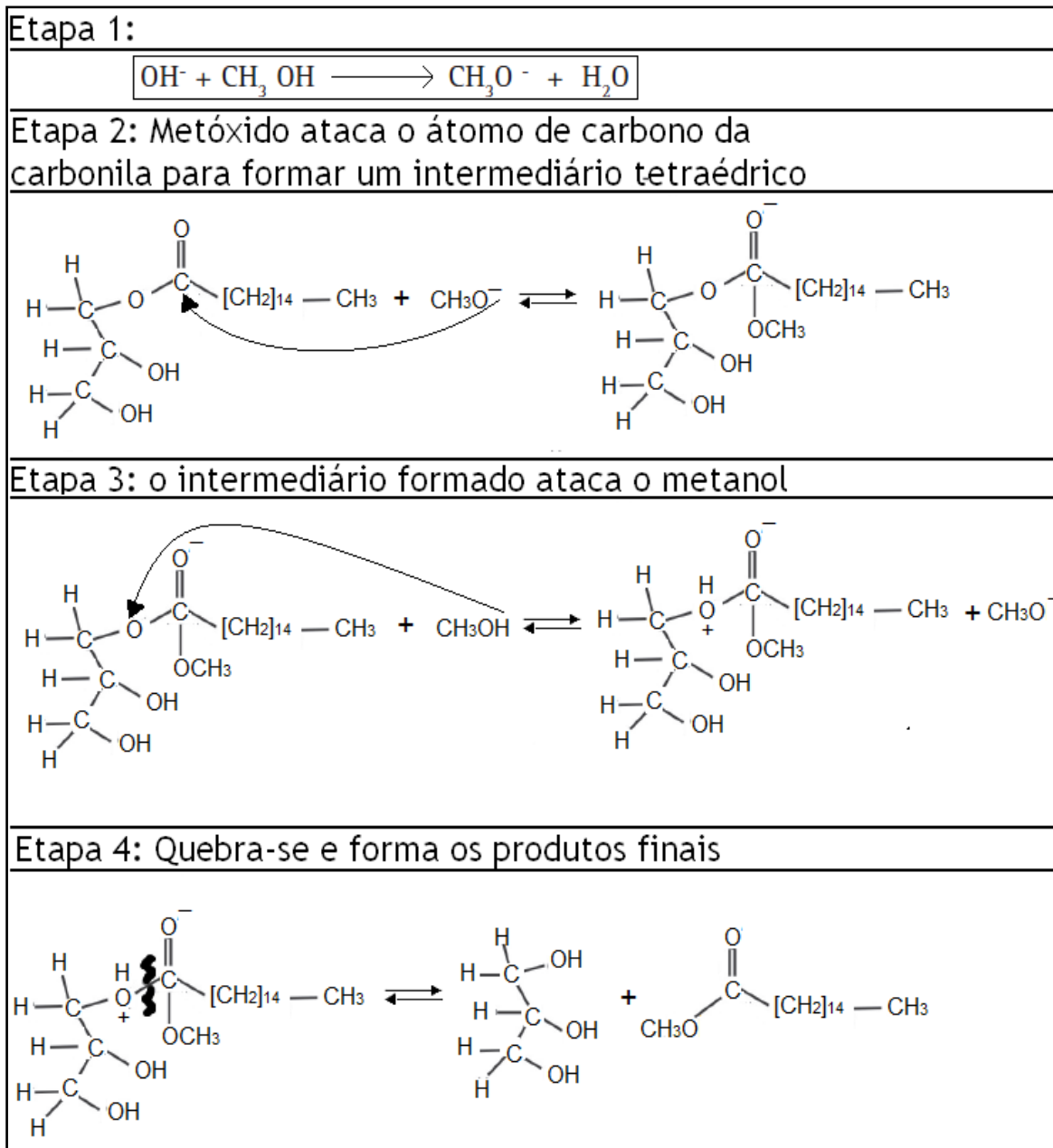


Figura 12 - Mecanismo proposto para a transesterificação de óleos por catálise básica. (MA et al., 1998).

Após a decantação, o biodiesel deve ser lavado, a fim de retirar, por arraste, os resíduos de glicerol e álcool e a neutralização do catalisador. Quando se usa somente água quente, os resíduos são eliminados por arraste, porém não ocorre a neutralização. A lavagem com soluções ácidas ou básicas levam à neutralização do biodiesel, assim a catálise está diretamente ligada com o tipo de lavagem, por exemplo, a lavagem ácida para uma catálise alcalina (RODRIGUES, 2007).

3.2.3 Técnicas de Controle de Qualidade de Combustíveis e Biocombustíveis

Após a produção do biodiesel, é necessário averiguar se o mesmo encontra-se dentro das normas de uso de bicomcombustíveis, para tanto, devem se utilizar técnicas de controle de qualidade de combustíveis e biocombustíveis.

Geralmente, o usuário ou consumidor julga a qualidade de um produto pelo seu desempenho em função do custo. Para garantir a qualidade do produto, um desempenho satisfatório na aplicação a que se destina e a uniformidade de fabricação são estabelecidos com relação às especificações (BORSATO et al., 2005).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) mantém convênio com diversos laboratórios, a fim de monitorar a qualidade dos combustíveis distribuídos no país. O objetivo é ter um controle eficiente por todo o território nacional (ANP, 2009).

3.2.3.1 Densidade Relativa à 20°C

A densidade relativa é a relação entre a massa específica (kg.m^{-3}) do combustível à 20°C e da água à 4°C. Os motores são projetados para operar com combustíveis em faixas específicas de densidade, pois a bomba injetora dosa o volume de combustível injetado.

Com desvios nas faixas de densidade, a relação ar/combustível na câmara de combustão é modificada, implicando no aumento da emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado, além disso, o motor perde potência e aumenta o consumo de combustível (BORSATO et al., 2005).

O ensaio é realizado por meio da imersão de um densímetro (com a faixa de densidade de interesse) de vidro, em uma proveta de 500 mL, contendo a amostra do combustível, vide Figura 13. O valor encontrado é referente à temperatura do ensaio, porém este deve ser corrigido para a temperatura de 20°C, com o auxílio de uma tabela de conversão, obtendo assim, a densidade do combustível à 20°C (ANP, 2009).



Figura 13 - Ensaio de massa específica para biodiesel.

Outro método para o ensaio de densidade é a utilização de relação entre massa e volume do combustível, a razão destas duas grandezas origina o valor da densidade, que também deve ser corrigida para a temperatura de 20° C.

3.2.3.2 *Índice de cetano*

O índice de cetano indica a qualidade de ignição de um combustível e tem influência direta na partida do motor. Um índice menor melhor será a ignição ao contrário quando maior for esse índice maior será o retardo na ignição, como consequência disso o combustível não sofrer combustão no tempo certo levando a problemas de funcionamento do motor. (ALVES, 2008).

O índice apresenta correlação com o número de cetano é calculado a partir da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto. A fórmula utilizada foi desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials), consta no método D613, e é representado pela expressão (ASTM D613, 2003):

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

Onde:

D = densidade a 15°C, (g/cm³)

B = temperatura (°C) da destilação de 50% do produto.

Altos valores de índice de cetano acarretam dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor. Para valores baixos do índice, a partida a frio do motor é facilitada, permite aquecimento mais rápido do motor e reduz a possibilidade de erosão dos pistões, motor com baixo nível de ruído, além de minimizar a emissão de poluentes (HUANG *et al.*, 2010).

3.2.3.3 Ponto de fulgor (PF)

É a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se aplica uma chama, em condições controladas.

O ponto de fulgor (PF) está ligado à inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. Atualmente, o ponto de fulgor é especificado apenas para o diesel e biodiesel. O ponto de fulgor varia em função do teor de hidrocarbonetos leves existentes no diesel (BORSATO *et al.*, 2005).

O ensaio consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de combustível colocado em um vaso fechado e submetida a aquecimento, até que os vapores gerados se inflamem o que é detectado por um lampejo que se apaga logo após o correr. Esse ensaio é feito usando-se equipamento específico para esse fim, mantendo-se sob controle fatores como: velocidade do aquecimento, temperatura inicial do banho, tamanho da chama piloto, intervalo entre aplicações (ALVES, 2008; ASTM D93, 2002).

A temperatura do PF deve ser corrigida com relação à pressão. Para esta correção usa-se a seguinte equação:

$$PF_{\text{(corrigido)}} = T_{\text{(obs.)}}^{\circ}\text{C} + 0,033 (760 - P)$$

Sendo P a pressão barométrica em milímetro de mercúrio do local onde o ensaio foi realizado (BORSATO *et al.*, 2005).

O valor mínimo estabelecido pela ANP para o ponto de fulgor do diesel é 38°C e para o biodiesel é 100°C (ANP, 2009).

3.2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho(IV)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. As vibrações dos átomos que constituem as moléculas têm energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}) (SILVERSTAIN *et al.*, 1994)

Do espectro do infravermelho, as regiões de maior interesse em relação ao diesel e ao biodiesel, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores referentes aos comprimentos de onda na região do infravermelho para caracterização de combustíveis e biocombustíveis.

Ligação	Comprimento de onda (cm^{-1})
C – H	3000 – 2840
C = O	1750 – 1715
C – O	1320 – 1230

3.2.3.5 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo ou em função da temperatura.

A TG é uma técnica relativamente antiga, cujos primeiros estudos envolvendo a TG datam de 1907. A TG surgiu da necessidade de se conhecer, detalhadamente, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de estabelecer a faixa de temperatura em que esta começa a se decompor, bem como para seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, etc. (DANTAS *et al.*, 2007).

Os ensaios de TG ocorrem em atmosfera controlada e esta pode se alterar de acordo com a necessidade, os gases geralmente utilizados são: ar, oxigênio, argônio, nitrogênio. A temperatura do forno pode chegar a 1200° C e podem-se utilizar diversos tipos de porta amostras, como alumínio (máx. 600°C), alumina (máx. 1200°C), platina, níquel, cobre, entre outros materiais.

Pode-se utilizar da TG para estudos como de decomposição e estabilidade térmica de substâncias, corrosão de metais em determinadas atmosferas, velocidade de destilação, estudo cinético de reações, determinação de pureza de compostos.

A termogravimetria derivada (DTG) é um método cujas curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva de perda de massa pela temperatura. Na DTG, os degraus (perda de massa) são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofrida pela amostra, ficando assim mais claro em quais temperaturas de início e final que ocorrem as perdas de massa (IONASHIRO, 2005).

Utilizando as curvas de DTG podem-se identificar duas reações sobrepostas, pois cada pico está relacionado a um processo, identificação de uma determinada substância, análise quantitativa de acordo com a altura do pico.

Outra análise termogravimétrica é a Análise Diferencial Térmica (DTA), que informa quando comparada a um material de referência se a amostra esta doando ou recebendo energia para que determinado processo ocorra, nas mesmas condições de aquecimento. Enquanto a amostra não sofre nenhum processo a temperatura é a mesma na referência e na amostra até que ocorra alguma alteração física ou química (MONTEIRO *et al.*, 2009)

Assim quando ocorre um processo exotérmico por alguns instantes a temperatura da amostra é maior que a da referência, contrariamente a reação endotérmica faz com que a referência esteja em uma temperatura maior que a amostra. Os processos que podem ser identificados com a DTA são: cristalização, fusão, solidificação, combustão.

As curvas TG/DTG podem ser utilizadas para estimar a qualidade de óleos através da determinação de parâmetros cinéticos e do período de indução oxidativa, como também, a técnica Calorimetria Exploratória Diferencial à Elevadas Pressões (PDSC), que determina a temperatura de indução oxidativa de óleos e gorduras, principalmente do biodiesel. Estas técnicas são mais precisas e sensíveis que as convencionais, requerem menor quantidade de massa e os resultados são obtidos com maior rapidez (SOUZA *et al.*, 2004).

Estudos mostram que as curvas TG podem ser importantes para verificar tendências de oxidação. Assim, óleos cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade térmica apresentariam também uma estabilidade oxidativa menor (RUDNIK *et al.*, 2001).

3.2.3.6 *Estabilidade oxidativa*

A norma para o teste do Rancimat é EN 14112, nesta análise a estabilidade oxidativa do biodiesel tem como o valor mínimo para o período de indução de 6 h, pode-se extrapolar esse tempo para encontrar o tempo de estocagem deste biocombustível sem sofrer oxidação. Neste método, a amostra de biodiesel é mantida em um compartimento de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar, assim começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar, que é borbulhado em um recipiente contendo água destilada, a detecção destes compostos voláteis é responsável pelo aumento da condutividade da água destilada. O tempo decorrente até que ocorra o ponto de inflexão é denominado de período de indução (GANGL e MITTELBAACH, 2004; McCORMICK *et al.*, 2007)

3.2.3.7 *Cromatografia gasosa (CG)*

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação de substâncias. A amostra é arrastada pela fase móvel (gás) em uma coluna que é preenchida com a fase estacionária e de acordo com a interação existente entre a amostra e a fase estacionária utilizada ocorre à separação de compostos em uma mistura (FOGLIA *et al.*, 2005).

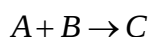
Como a técnica de CG é somente utilizada para a separação, normalmente existe outro equipamento que faz a identificação de cada composto separado, ou seja, um detector. Neste trabalho foi utilizado um detector CG/MS, cujo identificador é o um aparelho de espectrometria de massa (JAIN e SHARMA, 2010).

Por CG pode-se calcular a quantidade de ésteres presentes no biodiesel, a ANP segue a norma NBR 14598, cuja especificação é de no mínimo 96,5% de ésteres.

3.2.3.8 *Cinética de oxidação do biodiesel*

A cinética estuda a velocidade e os fatores que influenciam, além dos mecanismos relacionados às reações químicas. A velocidade de uma reação pode ser descrita pelo aumento da concentração molar produto (ou decréscimo dos reagentes) em

um determinado tempo (dt), assim:



assim:

$$Velocidade = -\frac{d[R]}{dt} \text{ ou } \frac{d[P]}{dt}$$

Onde:

[R] = concentração de reagentes;

[P] = concentração de produtos;

Utilizando-se as equações cinéticas para ordem de reação, podem-se retirar várias informações, como a ordem da reação e a constante de velocidade da reação de oxidação, as equações para ordem zero e primeira estão apresentadas pelas equações 1 e 2 (ATKINS e PAULA, 2006).

Equação 1- Lei de velocidade para reação de ordem zero.

$$A = A_o - kt$$

Equação 2 - Lei de velocidade para reação de primeira ordem.

$$\ln[A] = \ln[A]_o - kt$$

No caso da reação de oxidação do biodiesel não é possível determinar a concentração dos produtos (ou reagentes) de uma forma direta, assim foi proposto à determinação por um método indireto e uma comparação com dados cinéticos oriundos de técnicas termogravimétricas.

Esta medida indireta foi feita com os dados de condutividade (Λ) e tempo dos ensaios de estabilidade à oxidação, em diversas temperaturas, o uso desta técnica é justificada pelo produto da reação de oxidação alterar a condutividade no aparelho do Rancimat.

Utilizando-se desta técnica foram calculados o valor da energia de ativação da reação (E_a) e a constante de velocidade e a ordem da reação de oxidação do biodiesel de soja e de tiritica, aplicando as leis de velocidade:

Equação 3 – Lei de velocidade para ordem zero modificada.

$$\Lambda = \Lambda_o - kt$$

Equação 4 – Lei de velocidade para primeira ordem modificada.

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_o - kt$$

Para obter a energia de ativação para o processo de oxidação do biodiesel, utiliza-se da equação de Arrhenius, equação 5. Para retirar esta informação é necessário construir um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, para cada temperatura testada, assim a inclinação da reta será a E_a/R (ATKINS e PAULA, 2006).

Equação 5 - Equação de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Com o valor da energia de ativação pode-se calcular a constante de velocidade a 20°C, utilizando a equação de Arrhenius modificada (Equação 6).

Equação 6 - Relação entre as constantes de velocidade e a temperatura.

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Onde:

k_1 = constante de velocidade na temperatura T_1 ;

k_2 = constante de velocidade na temperatura T_2 ;

E_a = Energia de ativação;

R = constante dos gases

Cineticamente pode-se descobrir qual é o mecanismo que certa reação ocorre, mas para isso normalmente é utilizado técnicas termogravimétricas, para estas técnicas a representação para as reações é ilustrada na equação 7.

Equação 7 - Representação da velocidade de degradação térmica de uma amostra.

$$g(\alpha) = k_T t$$

Onde:

k_T = constante de velocidade em um certa temperatura;

α = fração decomposta em um tempo t ;

$g(\alpha)$ = equação integrada que representa o mecanismo cinético;

A fração decomposta (α) é calculada quando se usa técnicas termogravimétricas utilizando a equação 8 (DANTAS M. B., 2006; DANTAS H.J., 2006):

Equação 8 - Fração decomposta.

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty}$$

Onde:

m_o = massa inicial;

m_t = massa em um determinado tempo;

m_∞ =massa no infinito.

Para a técnica de oxidação acelerada o valor de α é dado pela equação 9, nota-se que esta é diferente da equação 8, não somente pelo fato da substituição da massa pela condutividade, mas também pelo fato da inversão das subtrações estarem invertidas, isto é feito para que o valor de alfa tenha valores entre 0 e 1.

Equação 9 - Fração decomposta modificado.

$$\alpha = \frac{\Lambda_t - \Lambda_o}{\Lambda_\infty - \Lambda_o}$$

Onde:

Λ_o = condutividade inicial;

Λ_t = condutividade em um determinado tempo;

Λ_∞ = condutividade no infinito.

Os mecanismos podem ser classificados em diferentes processos, controlados por nucleação, mecanismos de difusão e por reações na fase limítrofe, vide Tabela 5 (DANTAS M.B., 2006; DANTAS, H.J., 2006).

a) Nucleação

Este processo ocorre à formação de núcleos de reação, ou de sobreposições de núcleos e a velocidade da reação depende da formação destes núcleos. Os mecanismos que seguem este modelo são: Lei da Potência (Pn), Equação de Avrami-Erofeyev (Am) e equação de ordem 1 (F1).

b) Difusão

Neste processo a formação de núcleos é instantânea e o passo determinante da reação é o encontro dos núcleos de reação. Os mecanismos que seguem este modelo são: Difusão Unidimensional (D1), Difusão Bidimensional (D2) e Difusão Tridimensional (D3).

c) Fase Limítrofe

A velocidade da reação depende da fase limítrofe quando a nucleação é instantânea e a difusão é rápida, pois os reagentes vão se combinar tão rapidamente indicando que o passo determinante para reação é a interface da reação. Os mecanismos que seguem este modelo são: Crescimento Nuclear Tridimensional (R1), Crescimento Nuclear Bidimensional) e Crescimento Nuclear Unidimensional (R3).

Tabela 5 – Equações cinéticas de decomposição térmica (DANTAS M.B., 2006; DANTAS, H.J., 2006).

Mecanismo	Sigla	Equação
<i>Lei da Potência: crescimento uni, bi ou tridimensional a velocidade constante sem sobreposições de núcleos</i>	Pn	$\alpha^{1/n}$
<i>Lei Exponencial</i>	E1	$\ln \alpha$
<i>Avrami-Erofeyev: nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem sobreposições de núcleos (n=2,3,4)</i>	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
<i>Ordem 0: crescimento nuclear unidimensional na fase limítrofe (simetria plana)</i>	R1	$1-(1-\alpha)$
<i>Ordem 1/2: crescimento nuclear bidimensional na fase limítrofe (simetria cilíndrica)</i>	R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
<i>Ordem 1/3: crescimento nuclear tridimensional na fase limítrofe (simetria esférica)</i>	R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Difusão unidimensional: simetria plana, lei parabólica</i>	D1	α^2
<i>Difusão bidimensional: simetria cilíndrica</i>	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
<i>1ª Ordem: nucleação caótica único núcleo por partícula</i>	F1	$-\ln(1-\alpha)$
<i>2ª Ordem</i>	F2	$1/(1-\alpha)$
<i>3ª Ordem</i>	F3	$[1/(1-\alpha)]^2$

3.3 Análise Custo Benefício Econômica Socioambiental

O uso de biocombustíveis tem sido um assunto de grande importância e foco nas discussões sobre recursos energéticos, principalmente nos últimos 20 anos, desde a ECO92, que amadureceu o conceito de Desenvolvimento Sustentável em todo mundo, assim os biocombustíveis ganharam ampla aceitação de políticos, cientistas, ambientalistas e empresários agrícolas.

Os biocombustíveis, principalmente o biodiesel, são apresentados como uma opção adequada para o fornecimento de energia de uma forma renovável. Com o incentivo do governo estes podem substituir uma grande parte dos combustíveis fósseis (NETO *et al.*, 2009).

O que torna o biodiesel extremamente atrativo são algumas características, tais como: caracteriza-se por ser uma energia limpa ou "verde", que na teoria pode fornecer uma grande quantidade de energia por um longo período, para além dos limites de esgotamento de energia fóssil (VIDAL, 2005); O uso do biodiesel resultaria em uma redução dos gases que contribuem para o efeito estufa, uma vez que o carbono emitido na combustão do biodiesel é absorvido pela oleaginosa, para seu crescimento via fotossíntese, tendo assim, um equilíbrio de carbono. Do ponto de vista social, a produção de biodiesel é apresentada como uma estratégia para o desenvolvimento da agricultura familiar (SACHS, 2002; RAMOS *et al.*, 2003).

Na busca de uma alternativa de energia como o biodiesel, deve-se avaliar toda a cadeia produtiva para elucidar os benefícios ambientais, bem como as desvantagens. Como a produção de biodiesel de origem vegetal depende do cultivo de uma oleaginosa, por enquanto não existe uma independência dos combustíveis fósseis, pois esses estão presentes nos fertilizantes, no transporte da matéria prima e distribuição do biocombustível. (RAMOS *et al.*, 2003)

A fim de fazer uma análise das vantagens e desvantagens da produção de biodiesel com o uso de combustíveis fósseis, devem ser avaliados vários fatores sociais, econômicos e ambientais. Existem vários trabalhos na literatura que fazem uma avaliação pontual, porém, faz-se necessária uma análise ampla conseguir explorar diferentes aspectos sociais e ambientais, além de fatores econômicos e políticos (BARROS *et al.*, 2006).

Atualmente, a produção de biodiesel do Brasil tem como matéria prima o óleo de soja, quase que integralmente (em torno de 90%), e isso é justificado por ser a soja

uma *commodity* (produtos produzidos em larga escala e por vários produtores), pois o Brasil produziu cerca de 67,2 milhões de toneladas desta oleaginosa na safra 2010/2011 (GLOBORURAL, 2011).

3.3.1 A sustentabilidade para biocombustíveis: aspectos políticos, sociais, ambientais e econômicos

Com o aumento da produção mundial de biocombustíveis, é necessário ter critérios relacionados à sustentabilidade. No livro Caminhos para um Desenvolvimento Sustentável, o autor cita vários pontos relacionados ao desenvolvimento sustentável, como: social, ambiental, econômico e político (SACHS, 2002).

O uso de óleos como combustível começou no Brasil na década de 1920, e posteriormente foi esquecida. Porém, em 1970/1980 voltou a ser pesquisado e utilizado devido ao preço elevado do petróleo, que cresceu especialmente a partir da década de 1970, depois que os países principais produtores mundiais e membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo – OPEP, por meio dessa organização, passaram a fazer política de aumento de preços para exercer pressão no ocidente (RAMOS *et al.*, 2003).

De acordo com o Conselho Nacional de Política Energética- CNPE (2008), em 1980 foi criado um programa de incentivo a produção brasileira de energia com óleo, denominado PROÓLEO. Alguns anos mais tarde o governo federal também criou um incentivo à produção de energia renovável. Porém esses incentivos não geraram muitos frutos, e, então, em 2002 foi criado o PROBIODIESEL, por intermédio a lei começou em 2005, quando passou a ser adicionado ao diesel de origem fóssil uma percentagem de biodiesel, para estimular sua produção no âmbito nacional. Atualmente esta mistura está em 5%, e tem previsão de aumento nos próximos 2 anos chegando a 10%.

Os incentivos políticos influenciaram nos fatores sociais, pois conforme Jannuz (2003), a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, passou a prever que o biodiesel deve ser comprado pela empresa Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRÁS por meio de um “selo familiar”. A partir de então, esse selo é concedido aos produtores de biodiesel que compram a matéria prima de agricultores familiares, sendo que existem parâmetros para as empresas produtoras obtê-lo, que se baseiam na percentagem dessa compra conforme a região da seguinte maneira: 30% no Nordeste, Sudeste e Sul e de 15% no Norte e Centro-Oeste. Hoje no Brasil existem apenas 34 empresas produtoras de biodiesel que

tem esse selo (BIODIESELBR, 2011).

Dos pontos que dirigem os aspectos ambientais, existem dois significativos que são a diminuição da emissão de CO₂ e o uso de outras matérias primas, além da soja para produção do biodiesel. Em termos de emissão pode-se considerar resultados semelhantes quando se queima combustíveis fósseis e o biodiesel, a diferença está relacionada ao ciclo do carbono: para o diesel, por exemplo, como sua origem é fóssil o carbono não é reabsorvido, ao contrário do biodiesel, que num ciclo teórico, todo o carbono liberado na queima é absorvido pelas oleaginosas no processo de fotossíntese, fechando o ciclo do carbono (MARCHETTI *et al.*, 2008).

Com relação aos aspectos de disseminação para outras culturas, que funcionam como fonte ou matéria prima para o biodiesel, não está ocorrendo de uma forma eficiente, particularmente com cultura da soja por que o seu produto é uma *commodity*. Além disso, ainda são escassos os estudos que tornam viável economicamente a substituição da soja por outras culturas. Existem incentivos principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país com relação às plantas nativas, a exemplo do dendê, conforme afirma Suarez *et al.* (2006).

Atualmente o consumo de diesel no Brasil é de aproximadamente 40 bilhões de litros por ano, cujo mercado potencial para biodiesel é de aproximadamente 1 bilhão de litros e deve chegar a 2 bilhões de litros até 2013 (MENDES e COSTA, 2009).

Existem incentivos tributários aparados pela lei 11.116 de maio de 2005 e o decreto 5.297 de dezembro de 2004, que prevêm a isenção ou a redução dos tributos relacionados à venda dos produtores de oleaginosas para os produtores de biodiesel. De acordo com essa lei, se as sementes comercializadas nas regiões do Norte e Nordeste são de mamona ou palmeira, produzidos por agricultura familiar, a redução é de 100%; se as sementes têm origem da agricultura familiar em qualquer região brasileira, a redução é de 67,9%; se as oleaginosas (mamona e palmeira) são produzidas por empresas nas regiões Norte e Nordeste, permitem a redução de 30,5% (SUAREZ *et al.*, 2006)

Outra forma de incentivo econômico está relacionada à compra do biodiesel via leilões organizados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nos quais a PETROBRÁS adquire o biodiesel em uma quantidade mínima equivalente à uma mistura B2(98% de diesel e 2% de biodiesel) somente de empresas que apresentam o selo social, devido à matéria prima ser oriunda de agricultura familiar.

Diante do exposto, tendo em vista o terceiro objetivo específico de avaliar comparativamente a eficiência econômica e a eficácia socioambiental da cadeia produtiva do biodiesel a partir da tiririca (*Cyperus esculentus*), com a da soja observando os aspectos sociais, especialmente a agricultura familiar e os impactos ambientais. Para isso, realizou-se uma Análise de Custo Benefício Econômica Socioambiental (ACB), para criar um perfil da produção de biodiesel de tiririca estimando efeitos e impactos potenciais para os resultados financeiros empresariais, o meio ambiente e social. (MATTOS e MATTOS, 2004; MISHAN, 1976).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local do experimento

A plantação e colheita da Tiririca foram realizadas junto ao Departamento de Agronomia da UNICENTRO. A produção e os ensaios físicoquímicos foram feitos no Laboratório de Combustíveis da UNICENTRO e as análises de cromatografia gasosa foram feitas junto ao Laboratório de Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina – UEL.

4.2 Plantação e Colheita da Tiririca

O cultivo foi feito mediante plantação de mudas da planta *Cyperus esculentus*, em uma área de cultivo escolhida aleatoriamente, em dois canteiros de dimensão de 1m x 10m, no campus CEDETEG da Universidade Estadual do Centro-Oeste, no período de novembro de 2010. A colheita foi feita cuidadosamente e com os equipamentos necessários para que não houvesse perda e nem a danificação dos rizomas, em fevereiro de 2011.

4.3 Extração do óleo

Os rizomas da tiririca foram moídos e submetidos à extração por solvente (hexano) com a utilização de um Soxhlet, a extração foi feita por 12h, assim o hexânico proveniente do processo de extração é destilado e então o óleo é obtido (MATOS *et al.*, 2008).

4.4 Obtenção do biodiesel

Neste processo o óleo da tiririca foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 80°C, e em outro recipiente, dissolveu-se o catalisador (hidróxido de potássio) em uma quantidade de aproximadamente 3% da quantidade de óleo, em álcool anidro (metanol) em uma quantidade de 30% da quantidade de óleo utilizado, elevando a temperatura do sistema à 40°C. Transferiu-se a mistura álcool + catalisador para o

recipiente contendo o óleo pré-aquecido mantendo o sistema, a uma temperatura de aproximadamente 50°C sob agitação magnética durante 60 minutos, como mostrado na figura 14.

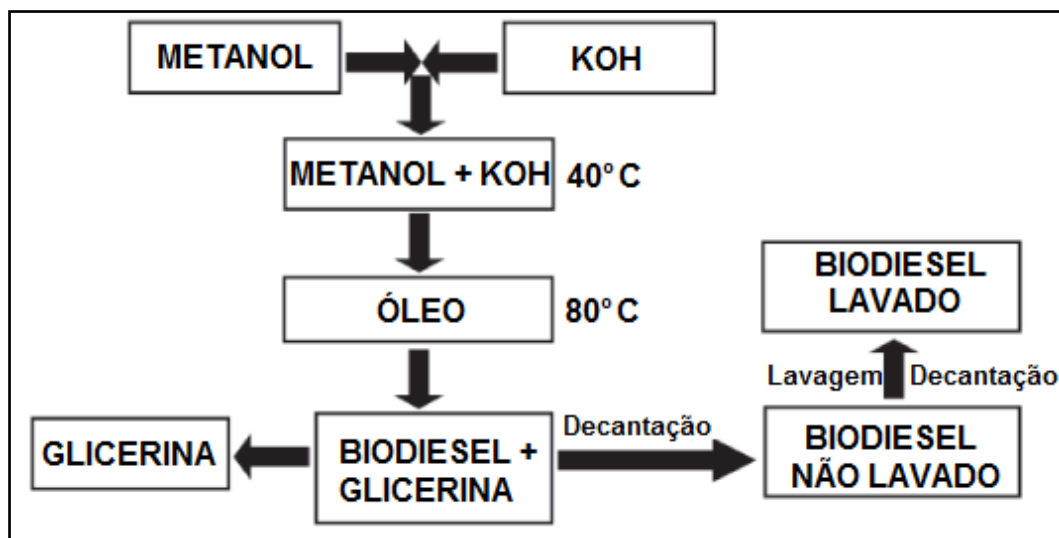


Figura 14 - Fluxograma da produção de biodiesel (GALLINA et al., 2010).

Realizada a reação, transferiu-se a solução para um funil de decantação por um tempo de aproximadamente 24h. Após a decantação, realizou-se o processo de separação do óleo transesterificado (fase superior) e do glicerol (fase inferior).

A fase superior é então lavada com uma solução de concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético, este ácido foi escolhido pois é o de menor custo e tem uma boa eficiência quanto a lavagem. A mistura foi separada por decantação, a fase aquosa (inferior) é eliminada e a fase orgânica (superior) é armazenada, esta fase representa o biodiesel lavado e neutralizado (RODRIGUES, 2007; GALLINA et al., 2010).

4.5 Obtenção das misturas diesel+biodiesel

Foram preparadas diferentes misturas óleo diesel + biodiesel, variando as porcentagens de ambos, por exemplo, no caso do B3: misturar-se 97% de óleo diesel com 3% de biodiesel. As amostras serão B3, B10, B20, B50, B90 e a pura B100. A maioria dos ensaios foi baseada nas amostras B100 e B3 (RODRIGUES, 2007).

4.6 Análises das propriedades físicoquímicas das amostras de biodiesel e misturas de diesel + biodiesel

As amostras foram submetidas às análises de ponto de fulgor, massa específica, cor, aspecto, ensaios de termogravimetria, cromatografia gasosa, Rancimat, medidas de potencial hidrogeniônico (pH), espectroscopia de infravermelho e condutividade. Devido à pequena quantidade de biodiesel produzido alguns ensaios foram realizados em duplicata (como ponto de fulgor) e outros em triplicata (como massa específica).

4.6.1 Ponto de Fulgor

As análises do ponto de fulgor foram feitas utilizando um equipamento de Ponto de Fulgor PENSKY-MARTENS – modelo PENSKY-MARTENS, como mostra a figura 15, juntamente com um termômetro com escala de 0 a 200°C.

Para o início do ensaio a cuba de cobre é completada com a amostra até a marca de referência e a temperatura é elevada sobre agitação constante. A cada 1°C, aplica-se a chama, até que ocorra a extinção da chama, este método utilizado é ASTM D 92 (ANP, 2009).



Figura 15 - Aparelho utilizado para a medida de ponto de fulgor.

4.6.2 Massa Específica

Os ensaios de massa específica a 20° C foram utilizados um densímetro da marca Incoterm, haste graduada que varia entre 0,800 a 0,900 g.cm⁻³. Mede-se a temperatura do sistema e o valor estabelecido pelo densímetro, após deve-se corrigir a temperatura para se obter a massa específica a 20°C, este método é nomeado como ASTM – D1298 e NBR – 7148 (ANP, 2009).

4.6.3 Cor Visual e Aspecto

As determinações da cor visual e aspecto das amostras foram feitas em um recipiente com a amostra contra a luz observando cuidadosamente: a presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto (ANP, 2009).

4.6.4 Termogravimetria

O aparelho usado na análise termogravimétrica foi de TG/DTA simultâneo Seiko 6300, a rampa de aquecimento utilizada foi 25° C por minuto até que a temperatura de 500° C fosse atingida, a temperatura de 500° foi mantida por 5 minutos, a atmosfera utilizada foi de ar com fluxo de 100 mL/min. Essa análise foi executada com a finalidade de se averiguar o percentual de massa em relação à temperatura, para a averiguação da estabilidade térmica do biodiesel. Os ensaios de termogravimetria também foram usados para a construção de curvas de destilação (SOUZA et al., 2004).

4.6.5 Potencial Hidrogenoiônico (pH) e Condutividade

Para as medidas de pH utilizaram-se fitas indicadoras da marca Macherey-Nagel Ref. 921 10. A coloração obtida é comparada com as colorações padrões da caixa das fitas. (RODRIGUES, 2007). Como a medida de condutividade, requer a presença de íons para que a amostra conduza corrente elétrica, essa técnica não é comumente utilizada para as análises de moléculas que não se dissociam, como o caso de diesel e biodiesel, entretanto ela pode indicar nas misturas de biodiesel + diesel, se amostra do biodiesel B100 foi neutralizado ou se ainda existe a presença de KOH. O aparelho

utilizado é da marca Digimed, modelo DM – 31, vide figura 16. A norma utilizada foi a ASTM D 1125.



Figura 16 – Condutivímetro utilizado.

4.6.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

Para a obtenção dos espectros de infravermelho, foi utilizado um espectrômetro Varian 660 - IR, vide figura 17, devidamente limpo com algodão e álcool anidro, para não ocorrer alteração de resultado proveniente de impurezas. Utilizou-se apenas uma gota da amostra para a análise e posteriormente a obtenção do espectro via software do aparelho (SOUZA et al., 2004).



Figura 17 - Aparelho de Espectroscopia de Infravermelho.

4.6.7 Cromatografia Gasosa (CG)

Foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo GC-17A acoplado a espectrômetro de Massa CG/EM, marca Shimadzu modelo QP5000, com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme. As temperaturas do Injetor Split e do detector foram mantidas à 330°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente à 50°C por 4 minutos e, na seqüência, aquecida a razão de 10°C/min até 180 °C mantendo-a nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15°C/min até 330°C permanecendo nessa temperatura por 6 minutos. A vazão do gás de arraste, Hélio (He), foi de 1,5 mL/min e o volume de injeção de 1,0µL com razão de split 10. Os dados de espectrometria de massa (EM) foram obtidos com uma temperatura de 270 °C, modo Scan impacto de elétrons, com intervalo de Scan de 45 a 700 m/z e velocidade de 200 uma/s. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-5000 Shimadzu (ANP, 2009).

4.6.8 Estabilidade Oxidativa

Foram preparadas amostras de 3g de biodiesel de soja e tucuma, foram levadas ao aquecimento acelerado a 90, 110 e 120 °C, com taxa de insuflação de ar de 10 L.h⁻¹, para determinação do período de indução. O teste foi efetuado utilizando o Rancimat 873, em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

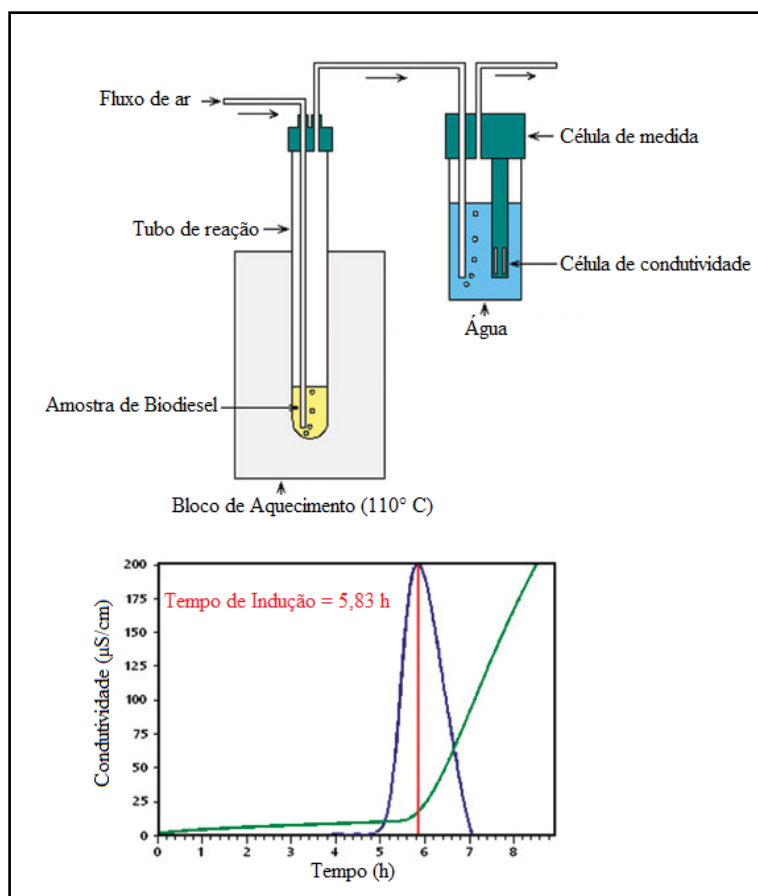


Figura 18 – Esquema do funcionamento do Rancimat 873.

No teste de oxidação acelerada, vide figura 18, a amostra é armazenada em um tubo de reação, que está contida em um bloco de aquecimento. Na amostra é borbulhado ar, a uma velocidade de 10 L.h^{-1} , neste processo de oxidação são liberados ácidos graxos voláteis os quais são borbulhados na água da célula de medida, a qual varia a condutividade. Enquanto o processo de oxidação ocorre de uma forma mais lenta a condutividade não varia significativamente, assim que a oxidação ocorre à condutividade aumenta rapidamente, o ponto de inflexão é o tempo no qual o biodiesel ficou estável até que ocorresse o processo de oxidação (MAIA *et al.*, 2011).

4.6.9 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado com os resultados do ensaio de estabilidade oxidativa na temperatura de 110° C, utilizando as equações 3 e , para o cálculo da ordem de reação. A equação 5 para o cálculo da Energia de Ativação e a constante de velocidade na temperatura de 20° C.

Para a elucidação dos mecanismos foi utilizada a equação 8 para o cálculo da fração decomposta e os vários mecanismos foram testados utilizando as equações apresentadas na tabela 5.

4.7 Análise de custo benefício econômica e socioambiental

Para obtenção dos dados econômicos e socioambientais referentes à produção de biodiesel de soja e tiriçica foi realizado um estudo exploratório, de fonte secundária (relatório técnico) e primária (entrevista para obtenção de valores, do arrendamento de terra, etc.). As variáveis estudadas foram escolhidas com base no estudo do autor Santos et al. (2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de óleo

Cerca de três meses após o plantio das mudas da *Cyperus esculentus*, o tempo de colheita foi reduzido de 5 para 4 meses, pois houve problemas na área de cultivo devido a fortes chuvas, influenciando na percentagem de óleo pois a planta não pode se desenvolver o suficiente. Assim, obteve-se $1.926,02 \pm 0,01$ g de tubérculos, estes foram triturados por um moinho onde as partículas ficaram com uma granulometria de 20 mesh, destes foram extraídos o óleo da tiririca, pelo processo de Soxhlet com hexano como solvente, obtendo cerca 327 ± 1 mL de óleo, implicando em um rendimento de 17%, um rendimento próximo a este também foi encontrado por outros autores (MATOS *et al.*, 2008). O rendimento foi satisfatório quando comparado com outras oleaginosas, como por exemplo, a soja (15-22%), canola (28%). Vale salientar que dependendo do método de extração (prensagem, por exemplo) os percentuais podem ser diferentes, além das condições de cultivo (fertilização e irrigação do solo) podem alterar a quantidade de óleo.

Com o rendimento de 17% de extração de óleo e um cultivo em uma área adequada pode chegar a 20 t/ha, a quantidade biodiesel gerada por um hectare é de cerca de 3400 L. Assim para atender a demanda brasileira de biodiesel são necessários 309 mil hectares aproximadamente, com um mínimo zero no que diz respeito ao uso de agrotóxicos, além de não competir com a cadeia alimentar humana.

5.2 Produção e Caracterização Físicoquímica do Biodiesel de Tiririca

O biodiesel foi produzido por meio da transesterificação do óleo da tiririca, com álcool metílico e hidróxido de potássio como catalisador. A quantidade de biodiesel obtido foi de 303 ± 1 mL.

O cromatograma do biodiesel produzido está apresentado na Figura 19. Foram encontradas 27 substâncias diferentes, representadas pelos picos do cromatograma.

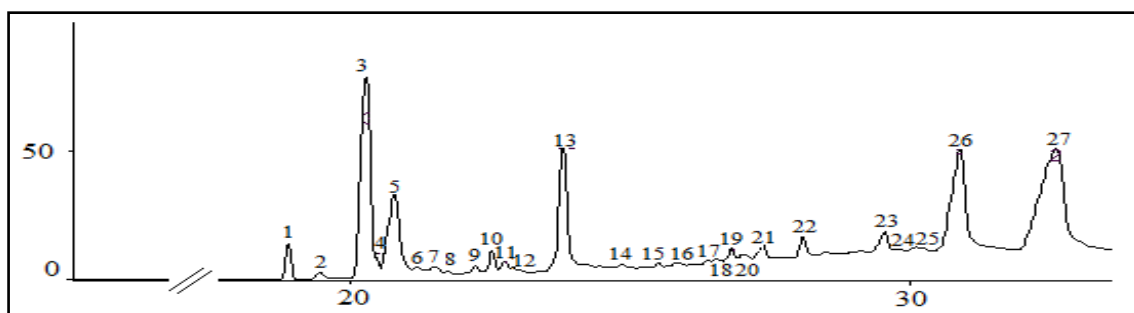
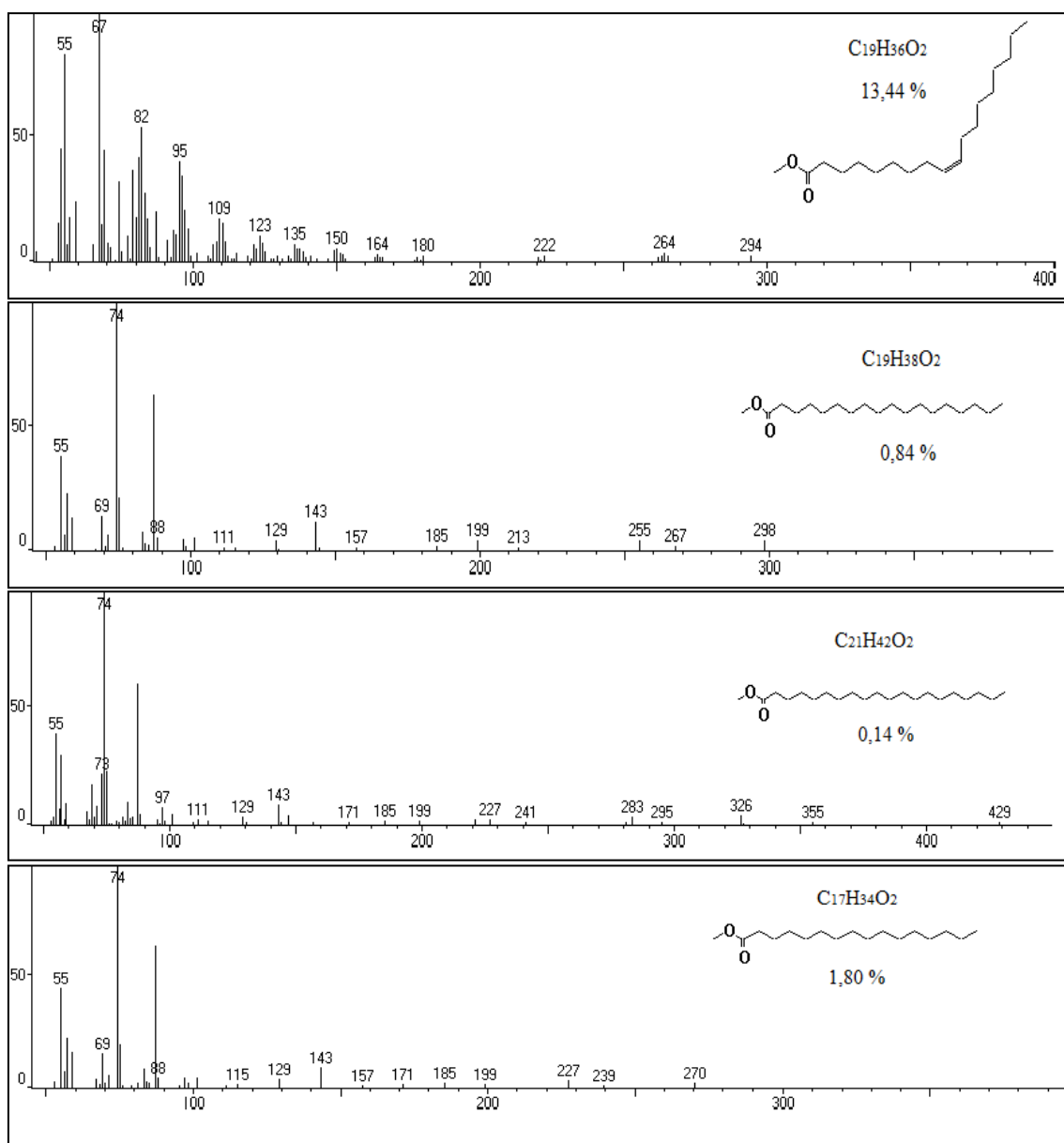


Figura 19 - Cromatograma da primeira transesterificação do biodiesel.

A Figura 20 apresenta os espectros de massa que representa os ésteres do biodiesel de tiririca.



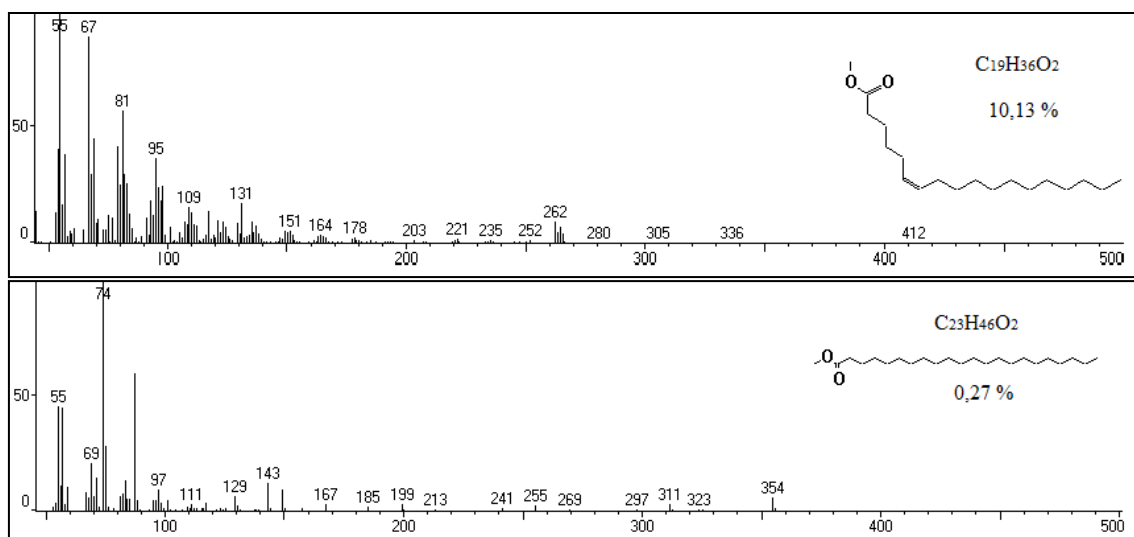


Figura 20 – Espectros de Massa para os ésteres do biodiesel de Tiririca.

Os espectros de massa da Figura 20, apresentam os ésteres que foram transesterificados, e nota-se que em sua maioria os ésteres formados são de cadeias carbônicas de C_{17} a C_{23} . O teor obtido foi de 26,62 % de ésteres, valor que está abaixo do especificado pela ANP, cujo valor é de no mínimo 96,5% de ésteres.

Os dados obtidos por cromatografia indicaram a presença de monoglicerídeos, cujos espectros de massa estão apresentados na Figura 21.

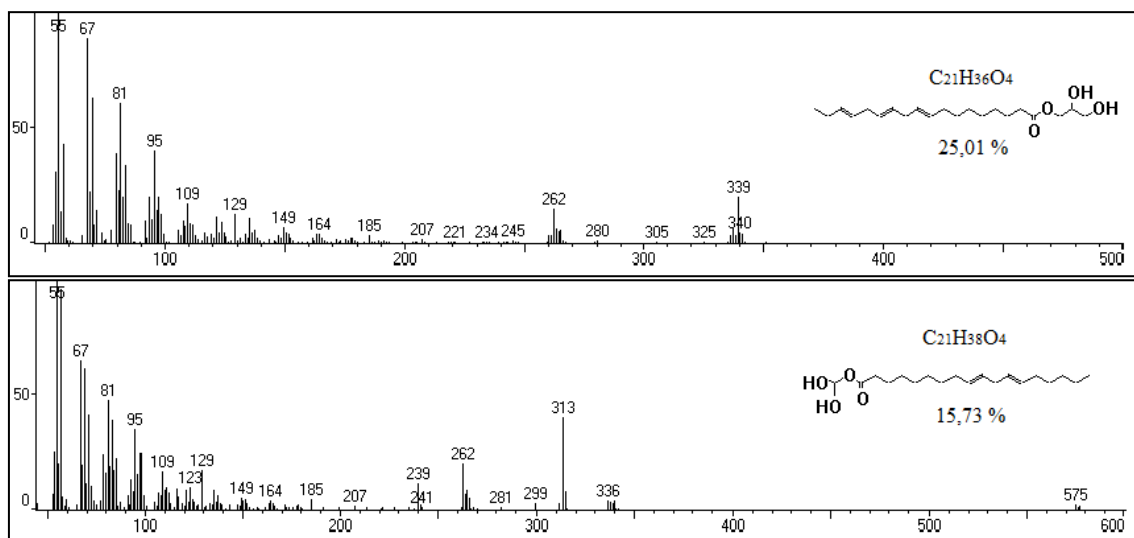


Figura 21 - Espectros de massa para os monoglicerídeos do biodiesel de tiririca.

Na análise da Figura 21 justifica o teor de ésteres obtidos na primeira transesterificação é de 26,62 %, pois tem-se um teor de monoglicerídeos de 40,74 %.

Devido ao teor de ésteres abaixo de 96,5% que é o valor especificado pela ANP e o teor de monoglicerídeos de 40,74 %, foi realizada a segunda transesterificação

utilizando o biodiesel já preparado e adicionando a mesma proporção de metanol e catalisador da primeira transesterificação, posteriormente o biodiesel gerado foi analisado por cromatografia, vide Figura 22.

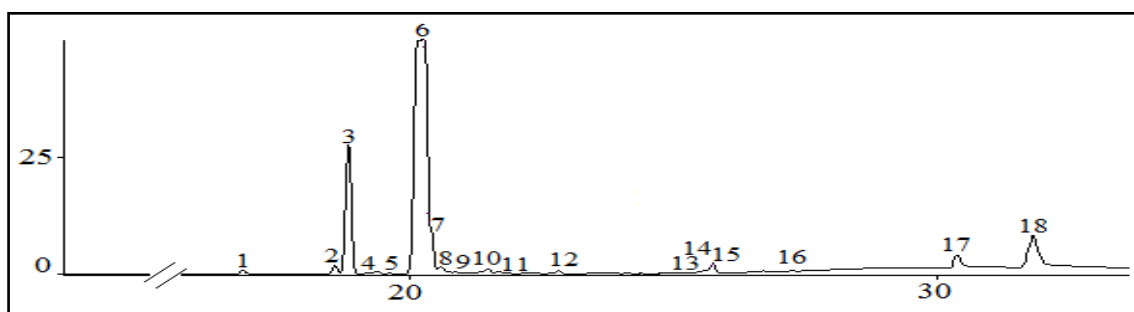
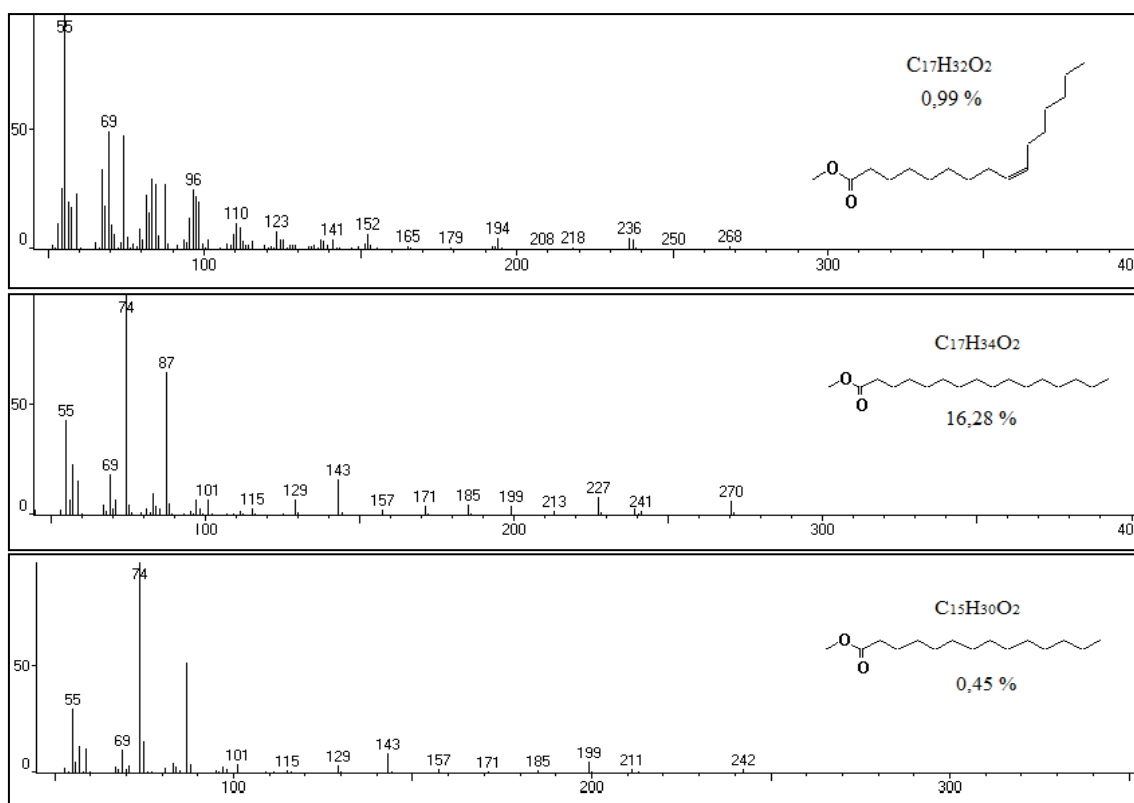


Figura 22 - Cromatograma da segunda transesterificação do Biodiesel de Tiririca.

Foram encontradas 18 substâncias diferentes nesta segunda transesterificação, estas estão representadas pelos picos do cromatograma da Figura 22.

A Figura 23 apresenta os espectros de massa que representa os ésteres do biodiesel de tiririca transesterificado pela segunda vez.



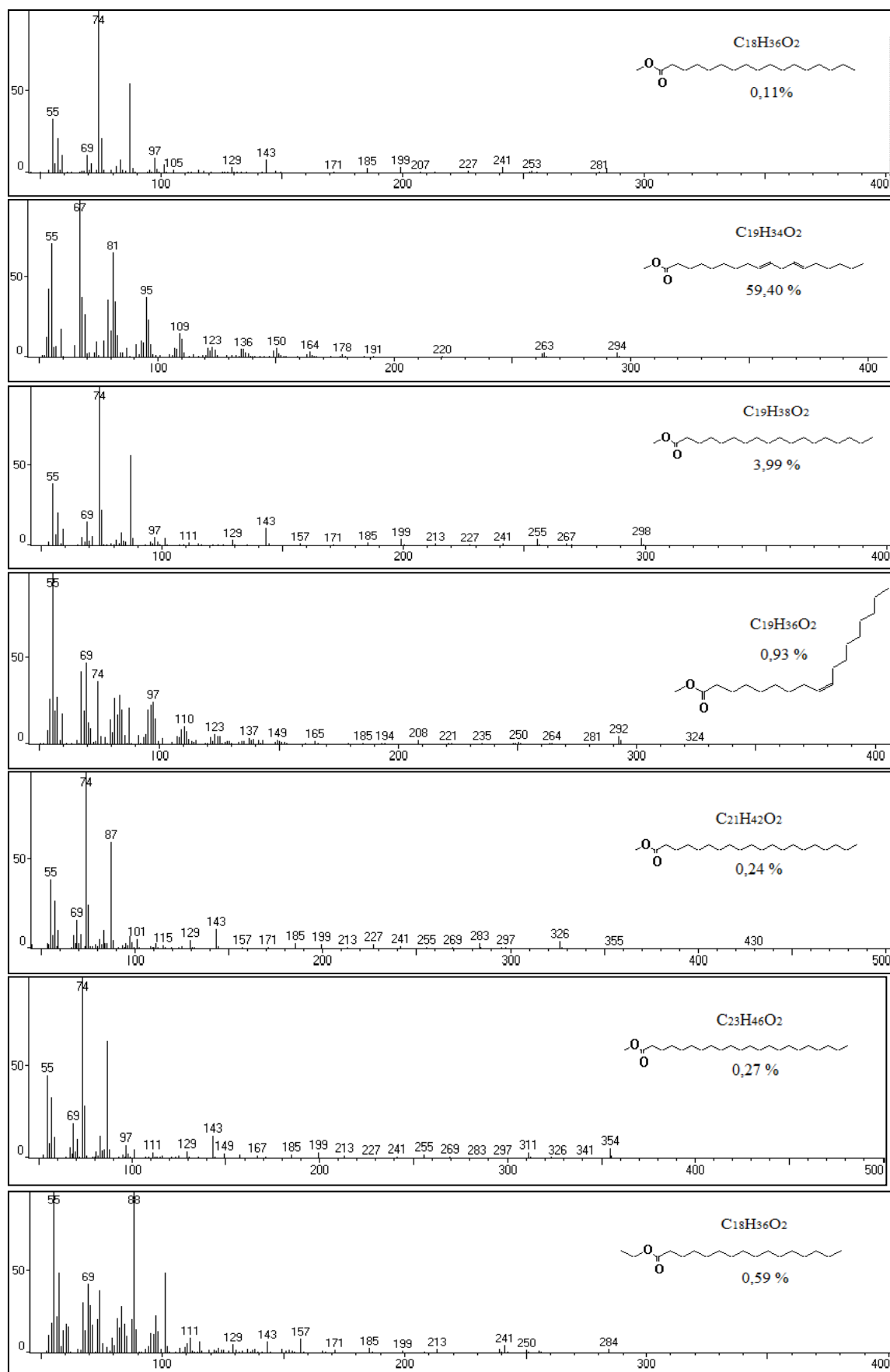


Figura 23 - Espectros de massa dos ésteres da segunda transesterificação do biodiesel de tiririca.

Os espectros de massa da Figura 23, representam os ésteres formados na segunda transesterificação, onde nota-se que as cadeias carbônicas têm de C₁₅ a C₂₃. O teor de ésteres aumentou para 83,25 %, quase três vezes maior, porém o biodiesel ainda não atende as especificações da ANP.

Os dados obtidos por cromatografia indicaram a presença de monoglicerídeos, cujos espectros de massa estão apresentados na Figura 24.

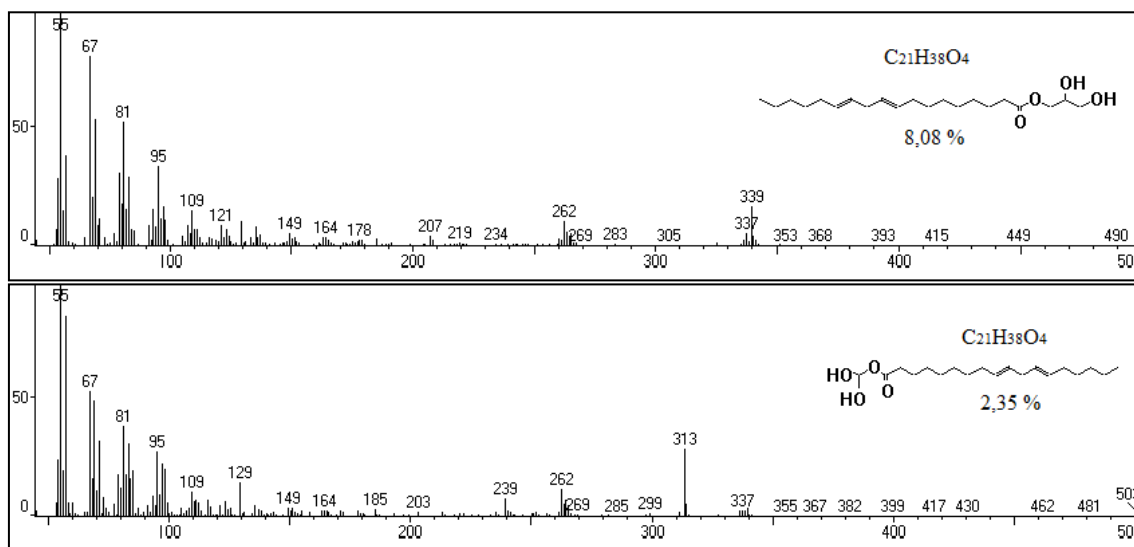


Figura 24 - Espectros de Massa dos monoglicerídeos da segunda transesterificação do biodiesel de tiririca.

Pela análise da Figura 24, observa-se que o teor de monoglicerídeos é de 10,43 %, uma redução de 4 vezes comparado com o teor de monoglicerídeos apresentado pela Figura 21.

Devido ao teor de ésteres ainda ter um valor abaixo da especificação da ANP e o teor de monoglicerídeos de 10,43 %, foi realizada a terceira transesterificação utilizando o biodiesel que já havia transesterificado pela segunda vez e adicionando a mesma proporção de metanol e catalisador da primeira transesterificação, posteriormente o biodiesel gerado foi analisado por cromatografia, vide Figura 25.

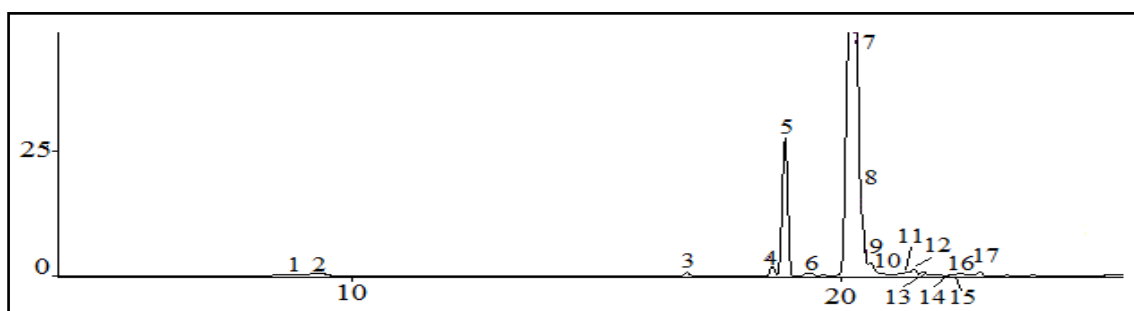
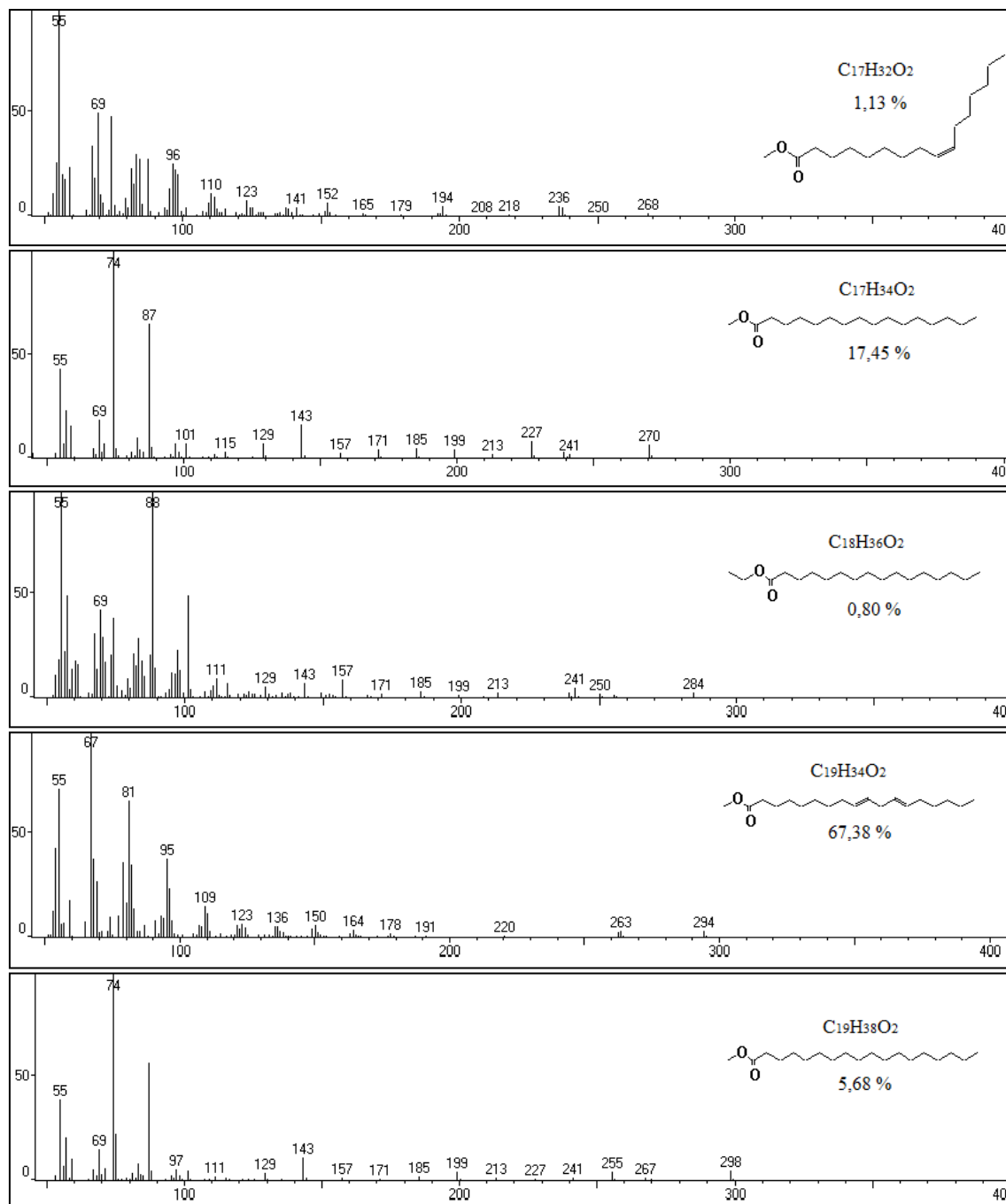


Figura 25 - Cromatograma do biodiesel de tiririca transesterificado pela terceira vez.

Foram encontradas 17 substâncias diferentes nesta terceira transesterificação, estas estão representadas pelos picos do cromatograma da Figura 25.

A Figura 26 apresenta os espectros de massa, quais representam os ésteres do biodiesel de tiritica transesterificado pela terceira vez.



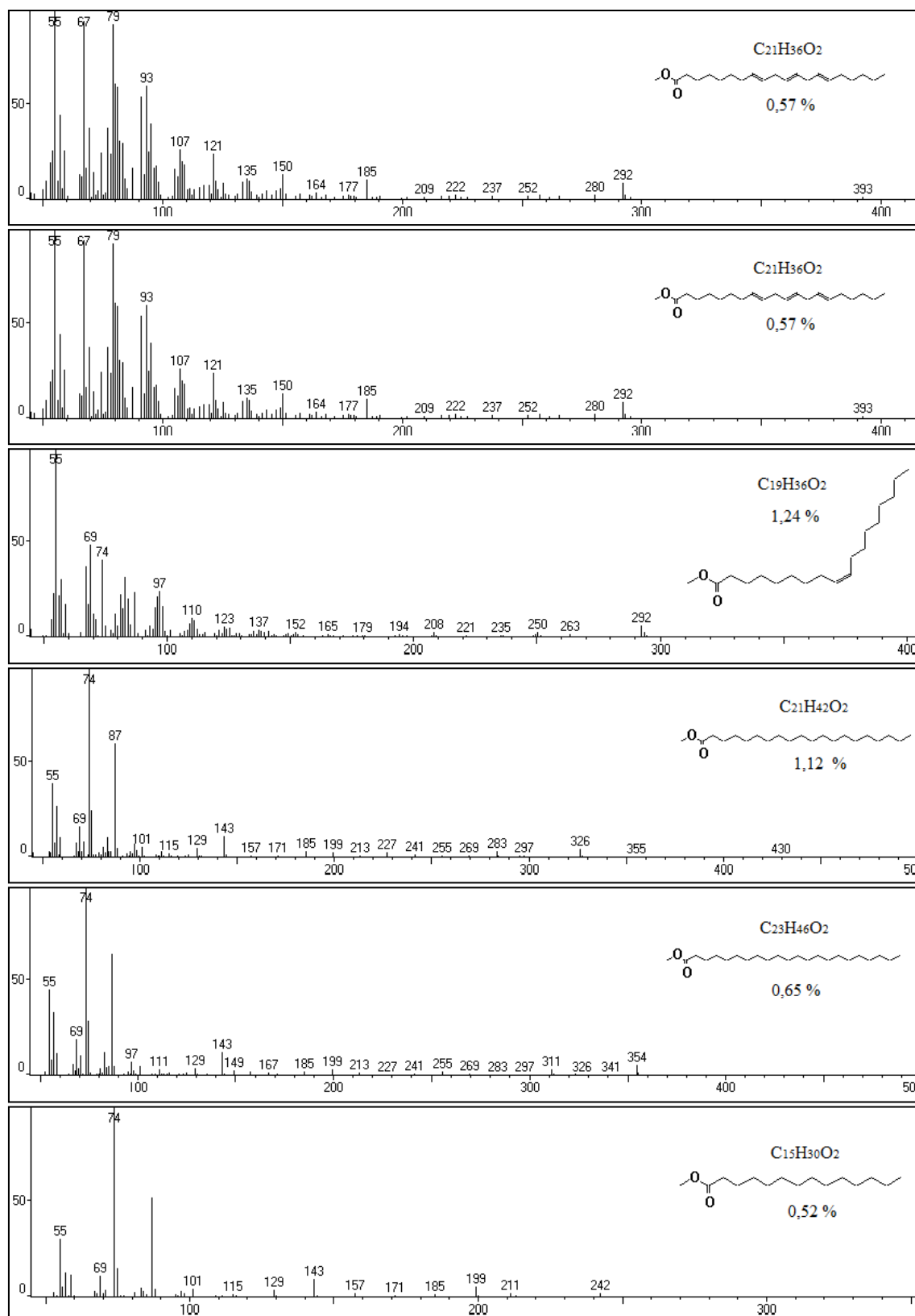


Figura 26 - Espectros de massa para o biodiesel de tiririca transesterificado pela terceira vez.

Os espectros de massa da Figura 26 representam os ésteres formados na terceira transesterificação, nota-se que as cadeias carbônicas têm de C_{15} a C_{23} . O teor de ésteres

aumentou para 96,54 %, assim o biodiesel atende as especificações da ANP. Além de não ter detectado nenhum tipo de monoglicerídeos.

O resumo das três transesterificações realizadas está apresentada na Tabela 5.

Tabela 6 - Teor de ésteres de acordo com o número de transesterificações realizadas.

Transesterificação	Teor de ésteres (%)
1 ^a	26,62
2 ^a	83,25
3 ^a	96,54

Na análise do resumo apresentado na Tabela 6, observa-se que são necessário três transesterificações para que o biodiesel de tiririca esteja em conformidade com as especificações da ANP, aumentando o custo de produção do biodiesel em até três vezes.

Na Tabela 7 estão apresentadas as percentagens dos ésteres do biodiesel de tiririca e suas respectivas fórmulas moleculares.

Tabela 7 - Percentagem de ésteres no biodiesel de tiririca.

1 ^a Transesterificação		2 ^a Transesterificação		3 ^a Transesterificação	
Fórmula molecular	Percentagem	Fórmula molecular	Percentagem	Fórmula molecular	Percentagem
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,80	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,45	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,52
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13,44	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,99	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1,13
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0,84	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	16,28	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	17,45
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,14	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,59	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,80
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,27	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,11	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	67,38
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	10,13	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	59,40	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5,68
		C ₁₉ H ₃₈ O ₂	3,99	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0,57
		C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,93	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1,24
		C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,24	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	1,12
		C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,27	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,65

Observa-se na Tabela 7 que os ésteres dos ácidos graxos, com uma maior percentagem estão dispostos em ordem decrescente: linoléico (67,38% - C19:2), palmítico (17,45% - C17:0), esteárico (5,68% - C19:0), oléico (1,24% - C19:1), palmitoleico (1,13% - C17:1), araquídico (1,12% - C21:0) e heptadecanóico (0,80% - C18:0). Uma constituição é semelhante à encontrada no óleo de *Chamomilla recutita*

(PEREIRA *et al.*, 2005) e com a *Glicine max.*, onde os ésteres em maior quantidade são linoléico (51,1%), oléico (34,9%), esteárico (4,4%) e palmítico (9,6%) (ROCHA *et al.*, 2008).

O biodiesel transesterificado por três vezes foi então analisado fisicoquimicamente. O pH do biodiesel antes da lavagem é igual 8,0, porém para a realização dos ensaios o biodiesel foi lavado com um solução de ácido acético de concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Com a lavagem o pH do biodiesel foi neutralizado ($\text{pH} = 7,0$) e assim o biodiesel se enquadra nas especificações exigidas pela a ANP, cujo valor previsto é $\text{pH } 7 \pm 1$. Devido à lavagem do biodiesel a condutividade se torna nula e o máximo permitido são $350 \text{ } \mu\text{S.m}^{-1}$, pois com este processo a presença de espécies condutoras se torna extinta.

Os ensaios de cor e aspecto foram realizados e estes tiveram como resultado uma coloração amarela escura e o aspecto límpido e isento de impurezas, com estes resultados o biodiesel está dentro das especificações.

Os ensaios de espectrometria de infravermelho foram feitos para o biodiesel da tiririca, que está representado na Figura 27.

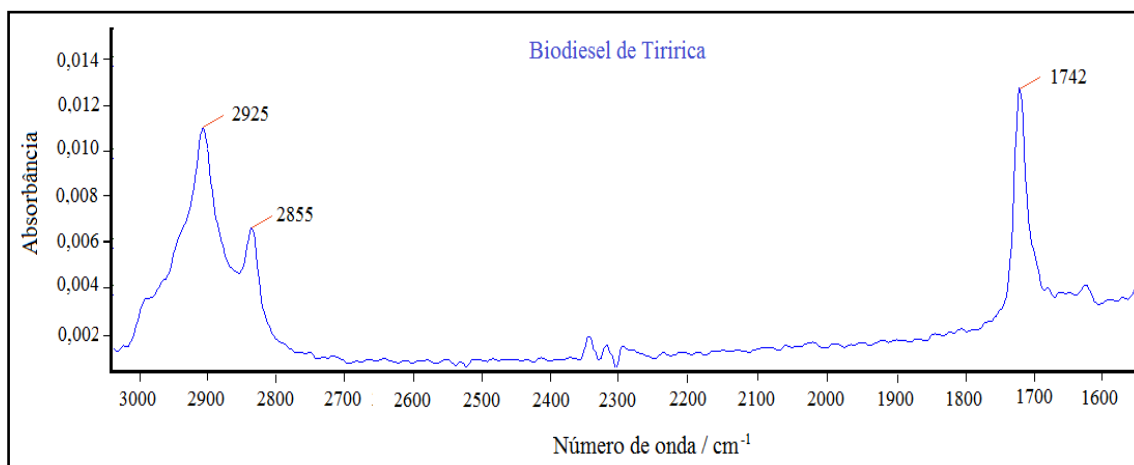


Figura 27- Espectro de infravermelho para o biodiesel de tiririca.

Com a análise do espectro da Figura 27, observa-se que a banda característica de carbonila de éster está próxima a 1750 cm^{-1} , caracterizando a presença de um éster, o biodiesel. As bandas próximas de 2900 cm^{-1} são devido à presença de ligações entre carbono e hidrogênio, caracterizando o restante da molécula como sendo um hidrocarboneto.

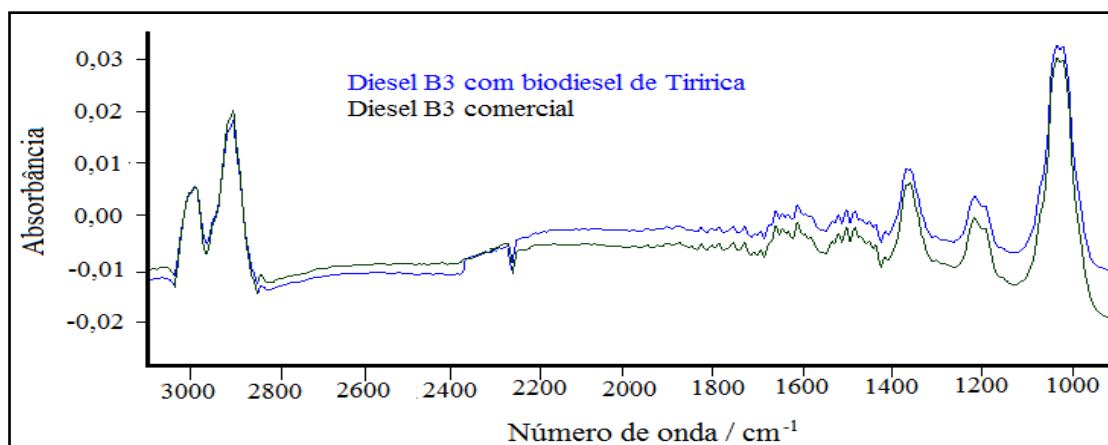


Figura 28 - Espectro de infravermelho para as amostras de B3 comercial e B3 originado de tiririca.

Analisando o espectro de infravermelho da Figura 28, observa-se que quando se compara as bandas do espectro do B3 comercial e do B3 oriundo da tiririca observa-se que existe um comportamento semelhante, sugerindo assim que o que foi misturado ao diesel interior é biodiesel.

Quanto aos ensaios de termogravimetria (TG) podem-se retirar várias informações, como a estabilidade do biodiesel quanto à oxidação, levantar curvas de destilação. A Figura 29 ilustra o gráfico de destilação para os combustíveis e biocombustíveis.

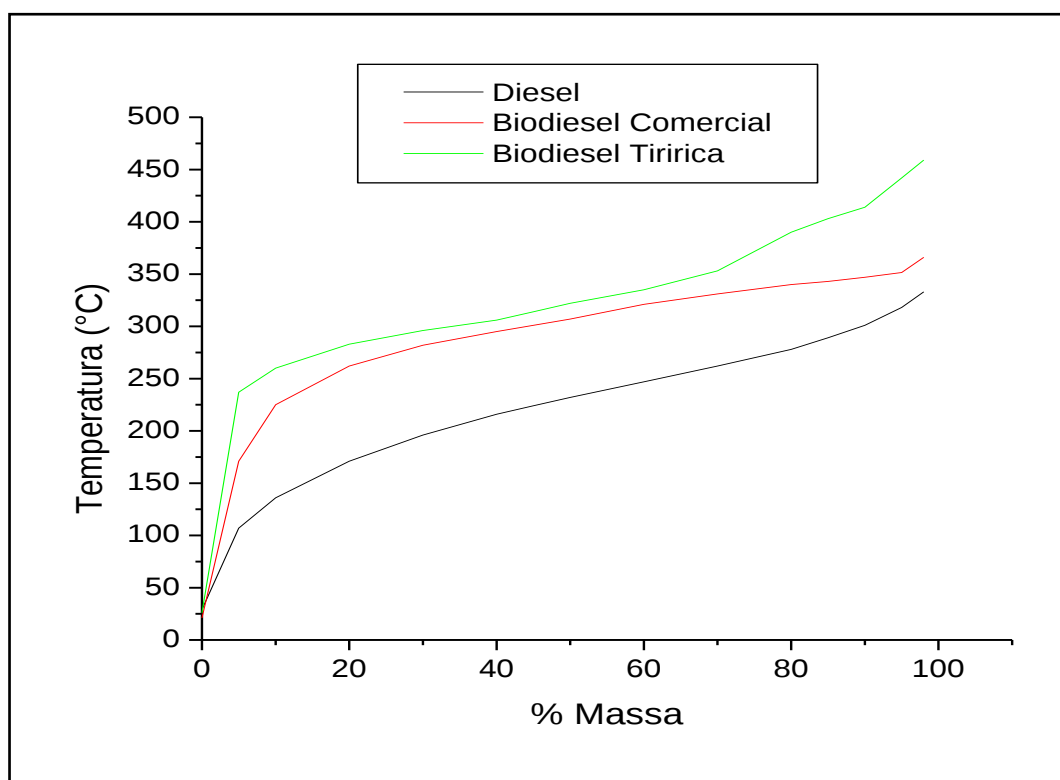


Figura 29 - Curvas de destilação dos combustíveis a partir das curvas de TG.

A curva de destilação para os combustíveis foram feitas através das curvas de TG, somente transformado a massa em porcentagem de massa, esta curva está representada pela Figura 29.

As curvas de destilação ilustradas na Figura 29 sugerem que existe uma semelhança do biodiesel comercial e de tiririca e contrariamente há uma diferença entre as curvas dos biocombustíveis com a do diesel, devido aos compostos mais pesados e menos voláteis existentes no biodiesel, de C_{12} a C_{20} para o diesel e C_{15} a C_{23} para o biodiesel.

As amostras de biodiesel apresentam uniformidade até os 15-20% de destilado, justificado devido à presença de ésteres com baixo peso molecular, que apresentam pontos de ebulição semelhantes. Após esta fração há o aumento da temperatura, sugerindo à saída ésteres de cadeia carbônica maiores, este comportamento fica constante até próximo a 70-80% do destilado.

Em 90% existe um aumento mais acentuado no biodiesel de tiririca indicando a presença de ésteres com maior cadeia carbônica comparado com o biodiesel de soja.

Na Figura 30, estão apresentados os ensaios de TG, para as amostras de biocombustíveis e combustíveis.

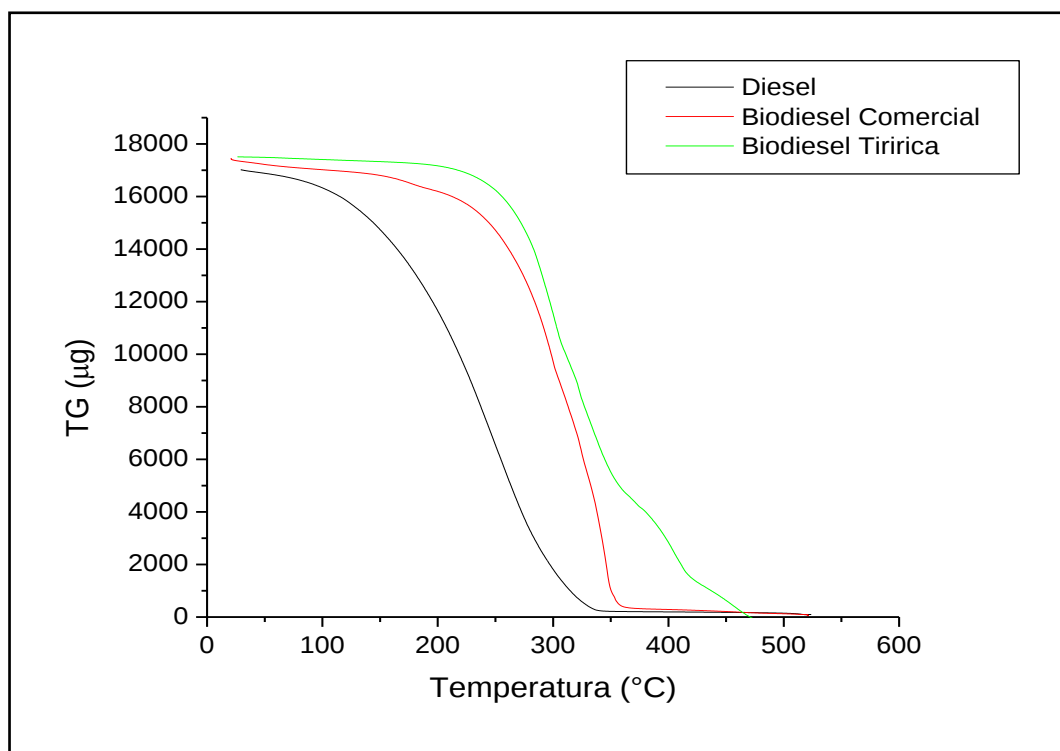


Figura 30 - Curvas TG para os diversos combustíveis.

O gráfico da Figura 30, apresenta as curvas de termogravimetria para o diesel e as amostras de biodiesel comercial e oriundo da tiririca. Nota-se que o biodiesel de tiririca é relativamente mais estável termicamente que o biodiesel comercial e o diesel, pois as temperaturas de degradação são maiores, estas diferenças ficam mais evidentes com a análise da Tabela 8 e da Figura 31. A estabilidade térmica pode ser atribuída à composição do biodiesel de tiririca, uma vez que ele é o que possui o maior percentual de ésteres com cadeias carbônicas maiores (SANTOS *et al.*, 2010).

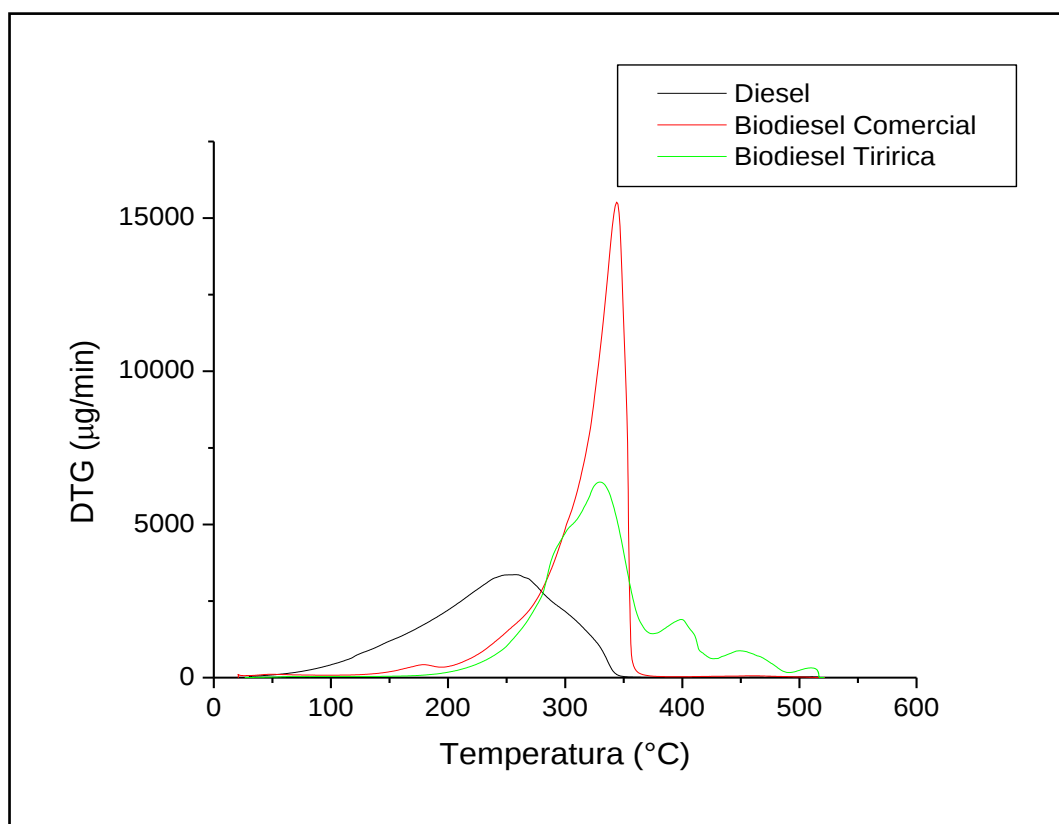


Figura 31 - Gráfico DTG para diesel e biodiesel de tiririca e comercial.

Para uma análise referente à estabilidade a oxidação do biodiesel, deve-se observar os dados da derivada da termogravimetria chamada de DTG (temperaturas onde ocorrem as maiores perdas de massa), mostrada na Figura 31. O biodiesel geralmente apresenta três perdas significativas, a primeira em temperaturas menores seria a volatilização dos ésteres insaturados e saturados de cadeia curta, em uma segunda seria o restante dos ésteres e a terceira perda é devido à combustão dos polímeros formados no processo de oxidação do biodiesel. Para o estudo da estabilidade oxidativa, deve-se levar em conta somente o início da primeira perda, pois esta

volatilização dos ésteres é devido à quebra das moléculas maiores do biodiesel ésteres em cadeias menores, caracterizando assim uma oxidação. O biodiesel de tiririca tem uma estabilidade térmica maior que o biodiesel comercial e o diesel, vide Tabela 8.

Tabela 8 - Dados termogravimétricos para as amostras de biodiesel comercial e de tiririca e óleo diesel.

AMOSTRA	TEMPERATURA INICIAL DE DEGRADAÇÃO (°C)
Biodiesel Comercial	140
Biodiesel Tiririca	175
Diesel Interior	70

Na Figura 32 está apresentado o gráfico de DTA para as amostras de biodiesel e diesel.

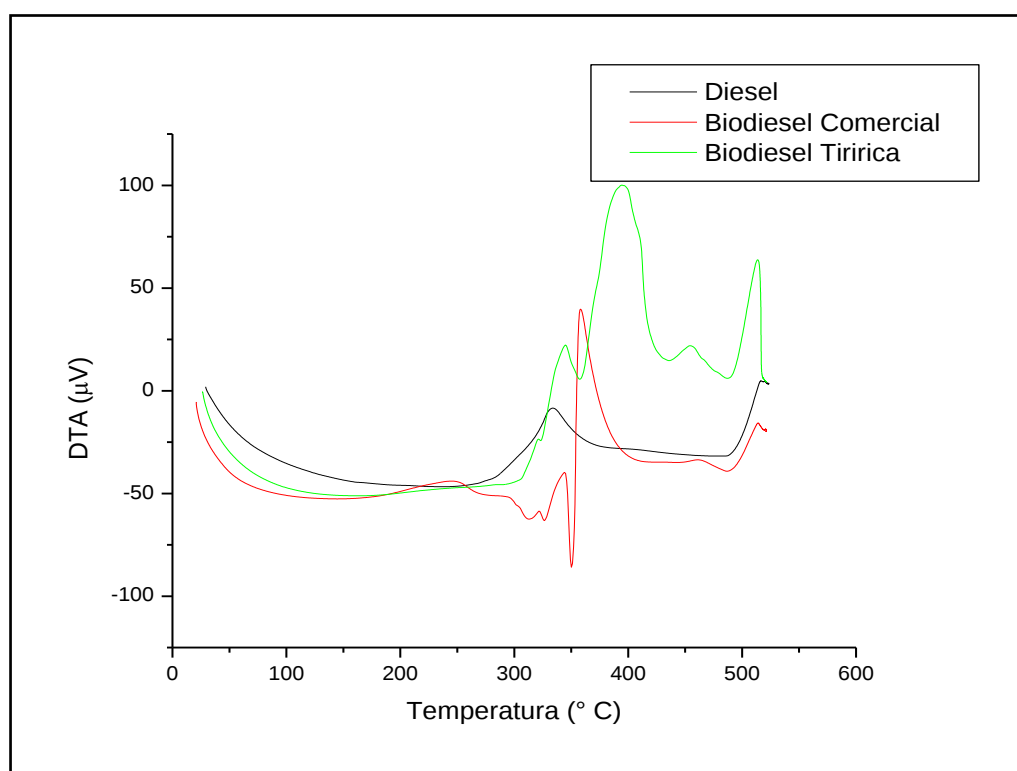


Figura 32 - Gráfico DTA para diesel e biodiesel de tiririca e comercial

Os resultados de DTA informam com valores positivos reações exotérmicas e negativos reações endotérmicas. Analisando o gráfico da Figura 32, nota-se que no intervalo de temperatura de 0 a 100° C ocorre às reações endotérmicas referentes à volatilização de compostos. Os picos intensos exotérmicos estão na faixa de temperatura de 300 – 450° C, estes sugerem que está ocorrendo reações de combustão/oxidação dos

combustíveis, existe um deslocamento e intensidades destes picos para os diferentes combustíveis, o diesel apresenta o menor intensidade e menor temperatura, o que implica em uma menor energia liberada e uma temperatura de degradação menor, para o biodiesel de tiririca o estes picos ocorrem em temperaturas maiores e com maior intensidade sugerindo que existe a liberação de uma quantidade de energia maior e em uma temperatura de degradação maior, os resultados do biodiesel comercial situaram-se em valores medianos. Estes resultados confirmam os valores apresentados pela DTG, com relação à ordem de estabilidade térmica a oxidação: diesel < biodiesel comercial < biodiesel de tiririca.

Os resultados de massa específica estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 – Densidade das amostras de combustíveis e biocombustíveis.

AMOSTRA	REFERÊNCIA(kg.m ⁻³)	M. ESPECÍFICA (kg.m ⁻³)
Diesel Interior	820-880	829,3 ± 0,5
Biodiesel Comercial	850-900	873,2 ± 0,5
Biodiesel Tiririca	850-900	878,2 ± 0,5
Óleo de Tiririca	-	944,2 ± 0,5

Os valores de massa específica, apresentados na Tabela 9, indicam que, tanto o diesel quanto os biocombustíveis, atendem as especificações da ANP. A densidade dos biocombustíveis foi maior que a densidade do diesel, uma vez que estes possuem cadeias carbônicas maiores e, conseqüentemente maior massa. Vale salientar que o processo de transesterificação, além de transformar o óleo em biodiesel, faz com que este biocombustível tenha uma densidade menor, indicando a preferência em se utilizar o óleo transesterificado em vez do não transesterificado, minimizando as incrustações no nas peças dos motores e entupimento de bombas injetoras. Para os ensaios de ponto de fulgor, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Ponto de fulgor das amostras de diesel, biodiesel(B100) e misturas de diesel/biodiesel.

AMOSTRAS	REFERÊNCIA (°C)	PONTO DE FULGOR (°C)
Diesel Interior	mín. 38	40,0 ± 0,4
B100 Comercial	mín. 100	102,0 ± 0,9
B100 Tiririca	mín. 100	105,0 ± 1,0
B90 Tiririca	-	92,5 ± 0,9
B50 Tiririca	-	70,0 ± 0,7
B20 Tiririca	-	64,0 ± 0,6
B10 Tiririca	-	56,0 ± 0,6
B3 Tiririca	mín. 38	42,5 ± 0,4

Os resultados dos ensaios de ponto de fulgor apresentados na Tabela 10, mostram que o B100 comercial, a tiririca e o diesel estão dentro das especificações da ANP, assim como as misturas diesel/biodiesel que valores intermediários entre B100 e do diesel. A presença de compostos mais pesados no biodiesel de tiririca influencia no ponto de fulgor, que será mais elevado quando comparado com o de soja, de acordo com a Tabela 10, pois este depende da volatilização de compostos mais leves para que haja a “explosão”. Com os resultados de ponto de fulgor, foi construído o gráfico apresentado na Figura 33, a fim de analisar as tendências do ponto de fulgor com o aumento do teor de biodiesel de tiririca no diesel.

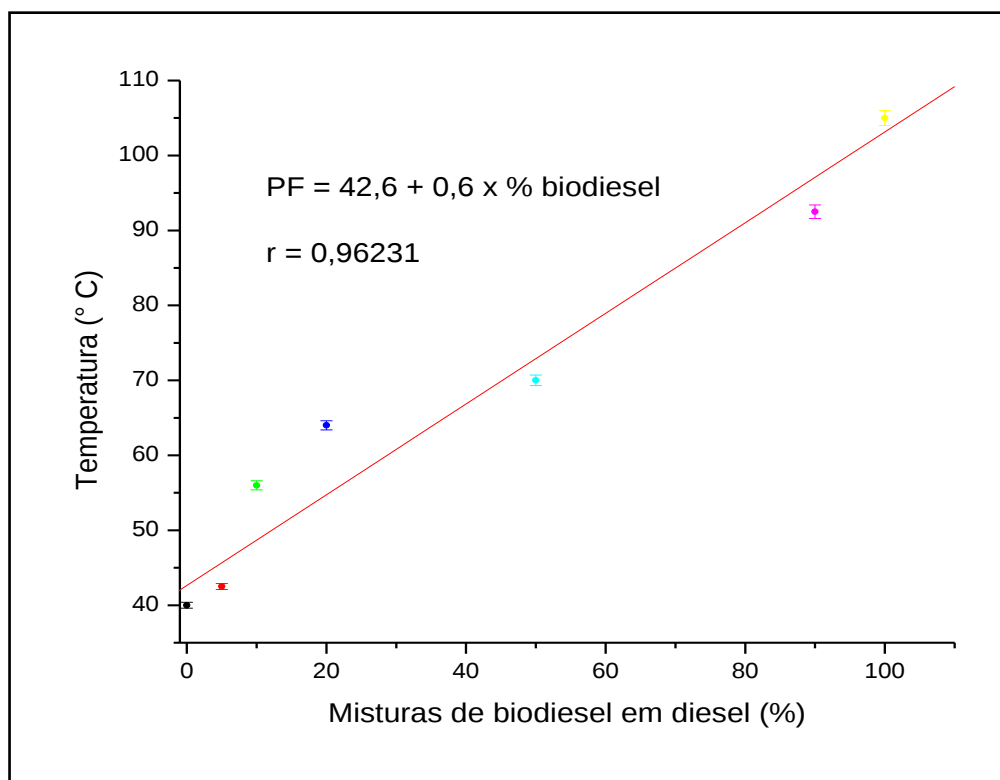


Figura 33 - Gráfico dos pontos de fulgor para as misturas diesel/biodiesel.

Nota-se na análise do gráfico da Figura 33, que o ponto de fulgor apresenta um comportamento linear para as misturas diesel/biodiesel, desde o diesel até o B100. Assim, pode-se então, montar uma equação que represente estes pontos de fulgor, porém esta equação é válida apenas para misturas do mesmo lote de biodiesel e diesel. Desse modo, pode-se prever o ponto de fulgor de misturas e estas previsões são satisfatórias.

Os índices de cetano para o biodiesel comercial, diesel e biodiesel de tiririca estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Índice de cetano das amostras.

AMOSTRA	REFERÊNCIA	ÍNDICE DE CETANO
Diesel	mín. 45	45,05
Biodiesel Comercial	mín. 50	51,47
Biodiesel de Tiririca	mín. 50	57,32

O valor do índice de cetano mínimo especificado pela ANP é relativamente alto. Todas as amostras passaram no teste de qualidade, mas entre os biocombustíveis o de melhor poder de ignição é o biodiesel de soja.

Os dados obtidos do teste de oxidação acelerada para o biodiesel de soja estão apresentados na Figura 34.

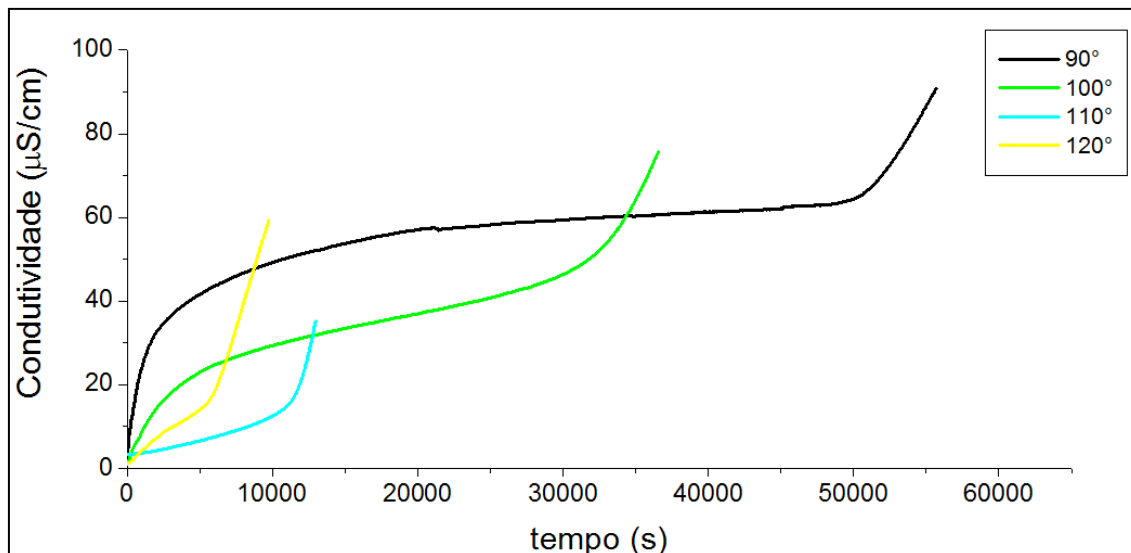


Figura 34 - Tempo de indução para o biodiesel de soja.

Na Figura 34, está apresentado o gráfico do tempo de indução do biodiesel de soja, em função da temperatura (120°, 110°, 100° e 90° C), que será o padrão para a comparação com o biodiesel de tiritica.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de tempo de indução para as amostras de biodiesel de soja analisadas:

Tabela 12 - Tempo de indução para o biodiesel de soja.

Temperatura (°C)	tempo de indução (h)
90	14,93±1,1
100	9,01±0,3
110	3,48±0,3
120	1,67±0,1

O tempo de indução varia com a temperatura, geralmente com um aumento de 10° C o tempo de indução cai pela metade. O ensaio de estabilidade à oxidação em 110° C é exigido pela ANP, o ensaio é feito seguindo a norma EN 14 112, cujo valor mínimo para o tempo de indução é de 6h (EN 14112, 2003).

A amostra de biodiesel que foi submetida ao ensaio previsto na norma EN 14112 está representada na Figura 34 pela linha azul claro, onde se pode observar que o biodiesel de soja não atende a especificação da ANP, devido à ausência de antioxidantes, uma vez que o valor do tempo de indução a 110° para o biodiesel de soja é de aproximadamente $3,5 \pm 0,3$ h, de acordo com a Tabela 12. Nos últimos anos, surgiram pesquisas voltadas para esta questão, nas quais ao biodiesel são adicionadas substâncias chamadas de antioxidantes, que têm a função de aumentar o tempo de indução. Estes antioxidantes agem com inibidores das reações de oxidação do biodiesel, principalmente na acepção de radicais livres (GALLINA *et al.*, 2011).

O ensaio de oxidação acelerada pode ser feito em várias temperaturas de 80° - 140° C, pois quando os tempos de indução são conhecidos para várias temperaturas, pode-se fazer estimativas relacionadas ao tempo que o biodiesel, ou seja, uma previsão de quanto tempo o biodiesel pode ser armazenado a temperaturas mais baixas (20° C), sem que sofra oxidação (MAIA *et al.*, 2011).

Na Figura 35 é apresentado o gráfico da extrapolação do tempo de indução para o biodiesel de soja a uma temperatura de 20° C, utilizando os resultados da Tabela 12.

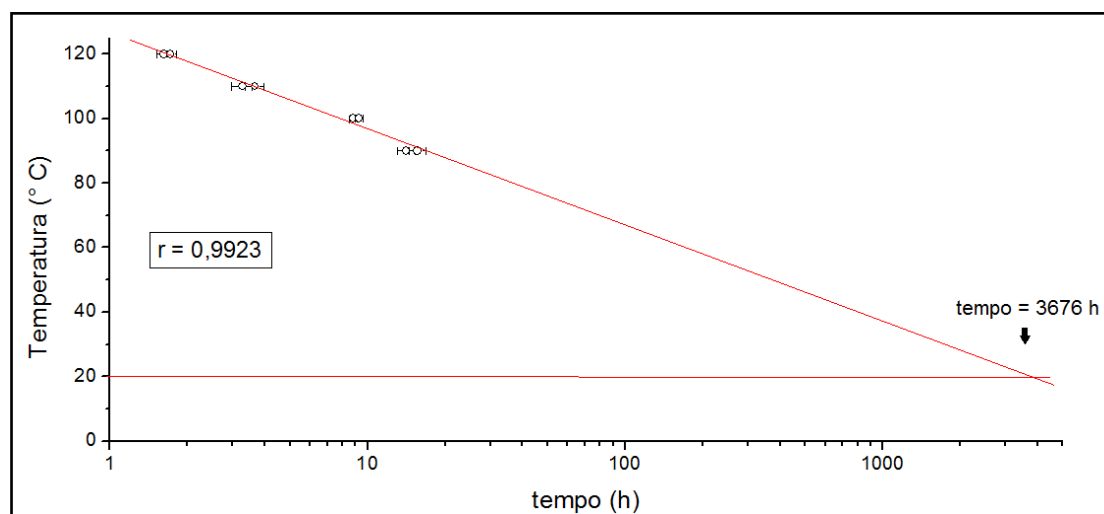


Figura 35 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de soja.

Observa-se no gráfico da Figura 35, que o tempo de indução do biodiesel de soja a uma temperatura de 20° C é de $3676 \pm 1,25$ horas ou em torno de 5 meses, isso implica que este biodiesel terá que ser comercializado antes desse tempo, pois ainda não perdeu suas características mercadológicas de biocombustível.

Os resultados do teste de oxidação acelerada para o biodiesel de tiririca estão apresentados na Figura 36.

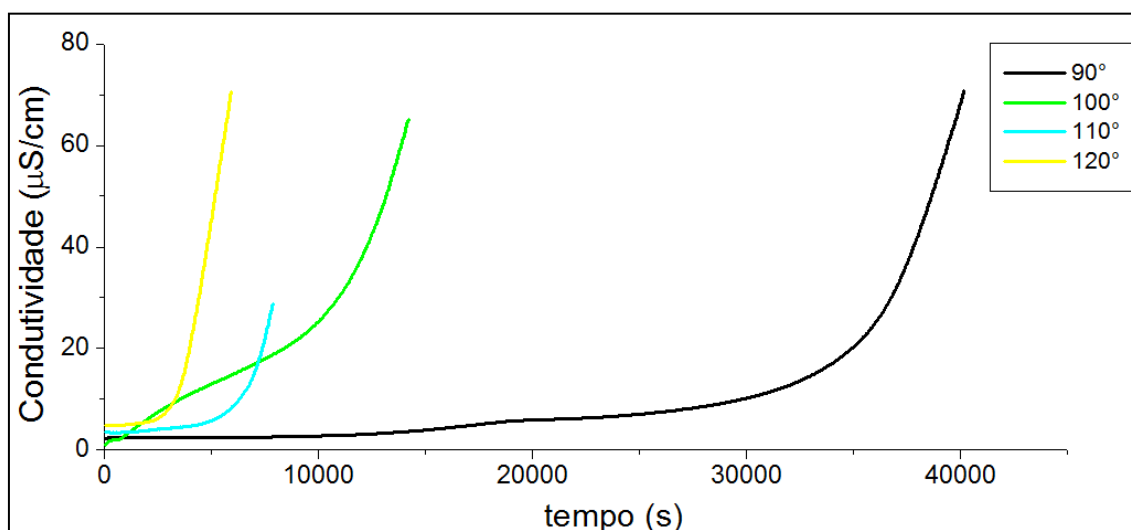


Figura 36 - Tempo de indução para o biodiesel de tiririca.

Na Figura 36 está apresentado o gráfico do tempo de indução do biodiesel de tiririca, para temperaturas de 120°, 110°, 100° e 90° C.

Na Tabela 13, estão apresentados os valores de tempo de indução para as amostras de biodiesel de tiririca analisadas:

Tabela 13 - Tempo de indução para o biodiesel de tiririca.

Temperatura (°C)	tempo de indução (h)
90	8,85±1,9
100	2,85±1,0
110	1,48±0,6
120	0,76±0,3

O biodiesel que foi submetido ao ensaio previsto na norma EN 14 112 está representado na Figura 36 pela linha azul claro, assim pode-se observar que o biodiesel de tiririca assim como o de soja, não atende a especificação da ANP, sendo que o valor médio para a temperatura de 110° C é de aproximadamente 1,5±0,6h. Porém, o biodiesel de soja é mais estável que o de tiririca, uma vez que o tempo de indução é de aproximadamente 2,5 vezes maior na mesma temperatura.

Os ensaios realizados a outras temperaturas também sugerem que o biodiesel mais estável com relação à oxidação é o biodiesel de soja, contrariando os valores obtidos pelas análises de termogravimetria, os quais indicam que o biodiesel de tiririca apresentou comportamento mais estável. Cabe salientar que, no ensaio termogravimétrico está relacionado à temperatura na qual ocorre a maior perda de massa, e esta diferença pode ser relacionada ao fato de que o ensaio de TG é feito de modo dinâmico (temperatura variando), enquanto que o ensaio de Rancimat é feito a uma temperatura fixa. Assim pode-se então, tomar como um valor mais próximo ao real os obtidos pelo ensaio de oxidação acelerada utilizando o Rancimat, justificado pelo fato de que este ensaio é utilizado como padrão para medidas de estabilidade à oxidação.

Na Figura 37 é apresentado o gráfico da extrapolação do tempo de indução para o biodiesel de tiririca a uma temperatura de 20° C.

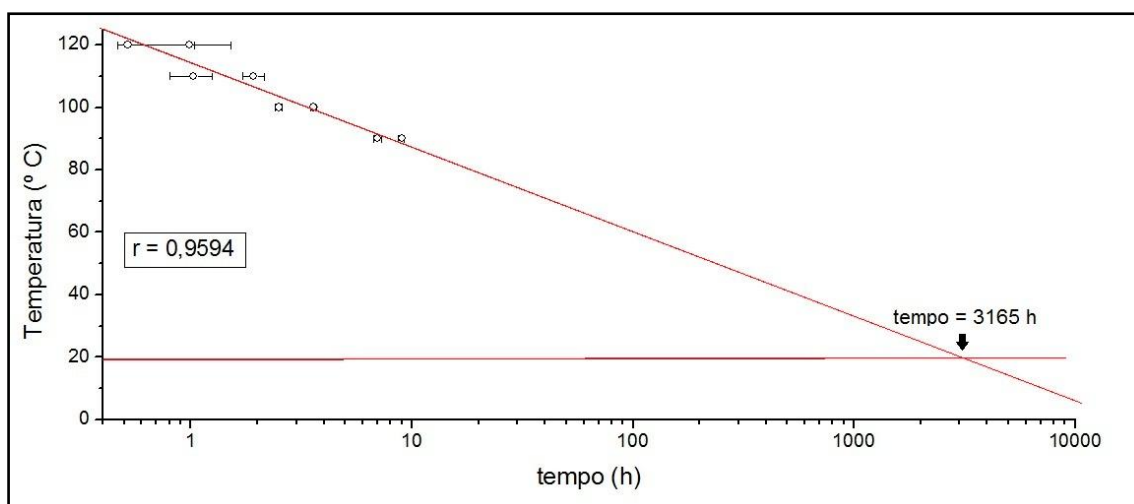


Figura 37 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de tiririca.

Observa-se no gráfico da Figura 37, que o tempo de indução do biodiesel de tiririca a uma temperatura de 20° C é de $3165 \pm 1,70$ horas ou em torno de 4,5 meses, como esperado o tempo de armazenamento a 20° C é menor que o do biodiesel de soja, este fato pode ser explicado pelo fato do biodiesel de tiririca ter uma quantidade maior de ésteres com duplas ligações facilitando a oxidação do biodiesel, como descrito por Lobo e colaboradores (2009).

5.3 Cálculo Cinéticos

5.3.1 Ordem da Reação de Oxidação

Pode-se calcular a ordem de uma reação de acordo com a redução da concentração dos reagentes ao longo do tempo, porém muitas vezes não é possível mensurar diretamente a concentração, assim utiliza-se de métodos indiretos, como no caso a condutividade. Foi utilizada a condutividade, pois a variação desta está relacionada com a dissolução de ácidos voláteis que são produtos da oxidação do biodiesel. Os dados cinéticos que serão calculados são a Energia de Ativação e a ordem da reação de oxidação do biodiesel.

Para o cálculo da ordem de reação de oxidação do biodiesel foram construídos os gráficos oriundos das seguintes equações, foram considerados que a concentração dos produtos formados está relacionada com a condutividade do meio:

Para ordem zero:

Equação 10 - Ordem zero

$$\Lambda = \Lambda_o - kt$$

Para primeira ordem:

Equação 11 - Primeira Ordem

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_o - kt$$

Os dados utilizados nas equações de ordem zero e um são das condutividades e dos respectivos tempos depois do tempo de indução, pois a partir deste tempo que as reações de oxidação se iniciam.

A Figura 38 ilustra o gráfico obtido com o uso da equação 1 para o biodiesel de soja que cuja aceleração oxidativa foi feita a 90° C.

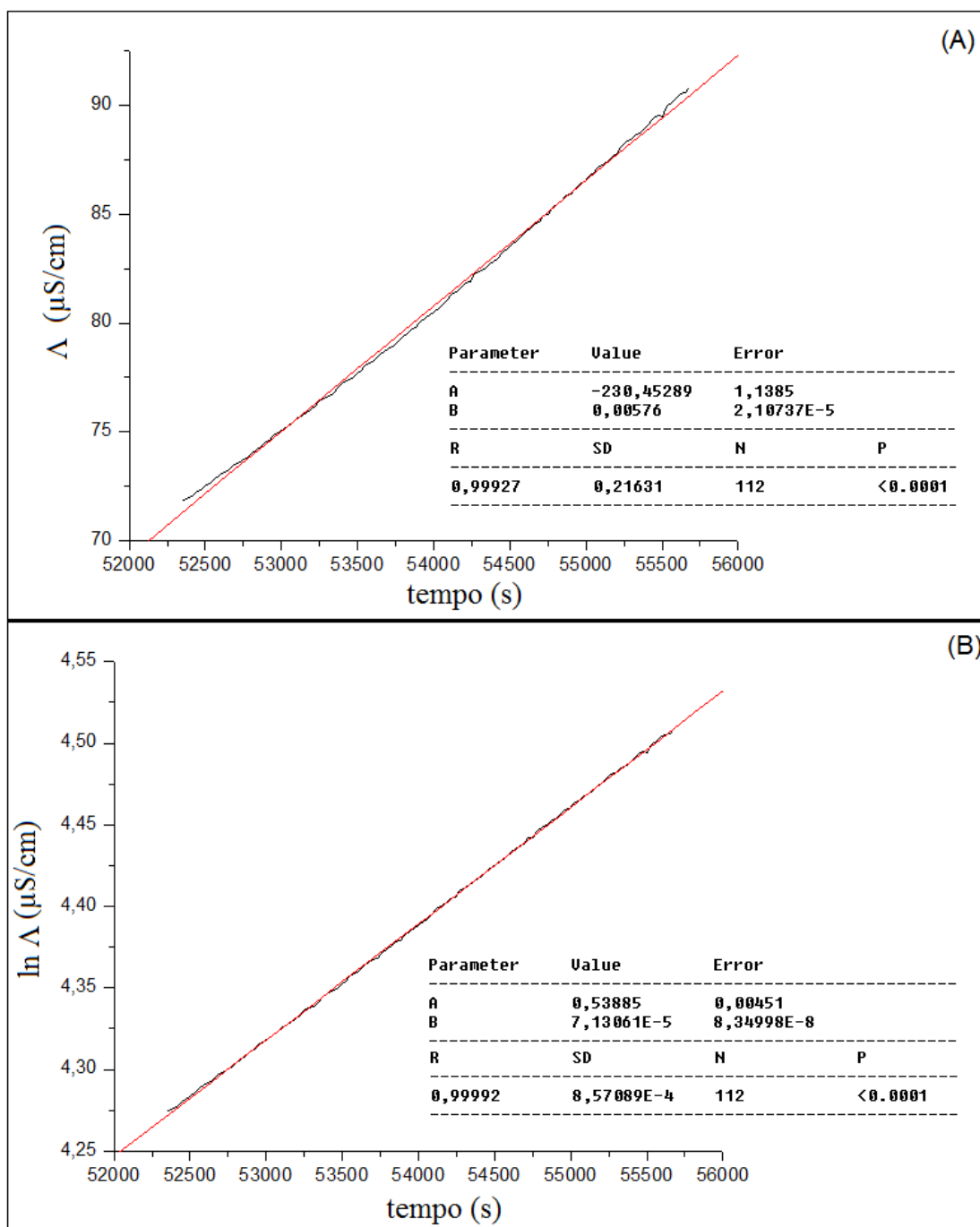


Figura 38 - Gráficos de zero (A) e primeira (B) ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 90° C.

Com a análise do gráfico da Figura 38, observa-se que o gráfico de primeira ordem tem uma melhor explicação com relação ao de ordem zero, com um $R=0,99992$ muito próximo de 1. Pode-se calcular a constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de soja a 90° C, que está representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $7,13 \cdot 10^{-5} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$. Como a lei de velocidade de primeira ordem representa melhor os pontos, esta lei foi testada para as demais temperaturas.

A Figura 39 ilustra o gráfico obtido com o uso da equação 4 para o biodiesel de soja que cuja aceleração oxidativa foi feita a 100° C.

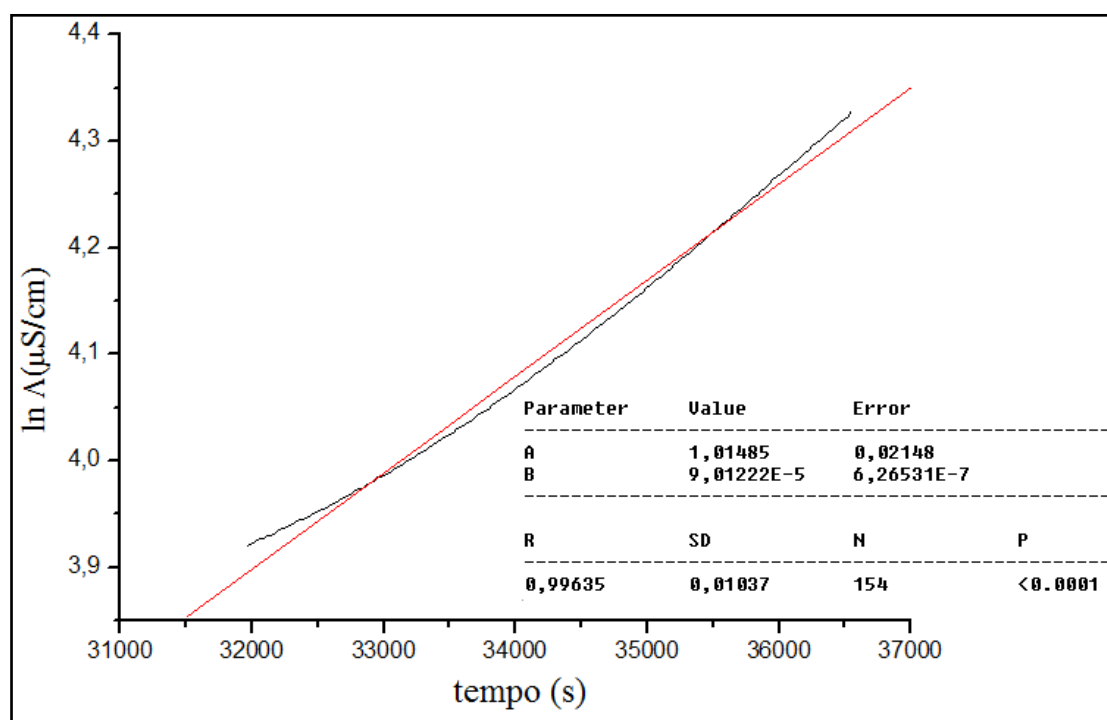


Figura 39 – Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 100° C.

Comparando-se o gráfico da Figura 38 com o da Figura 39, observa-se o mesmo comportamento, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R = 0,99635$. Pode-se calcular a constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de soja a 100° C, que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $9,01 \cdot 10^{-5} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 40 ilustra o gráfico obtido com o uso da equação 4 para o biodiesel de soja que cuja aceleração oxidativa foi feita a 110° C.

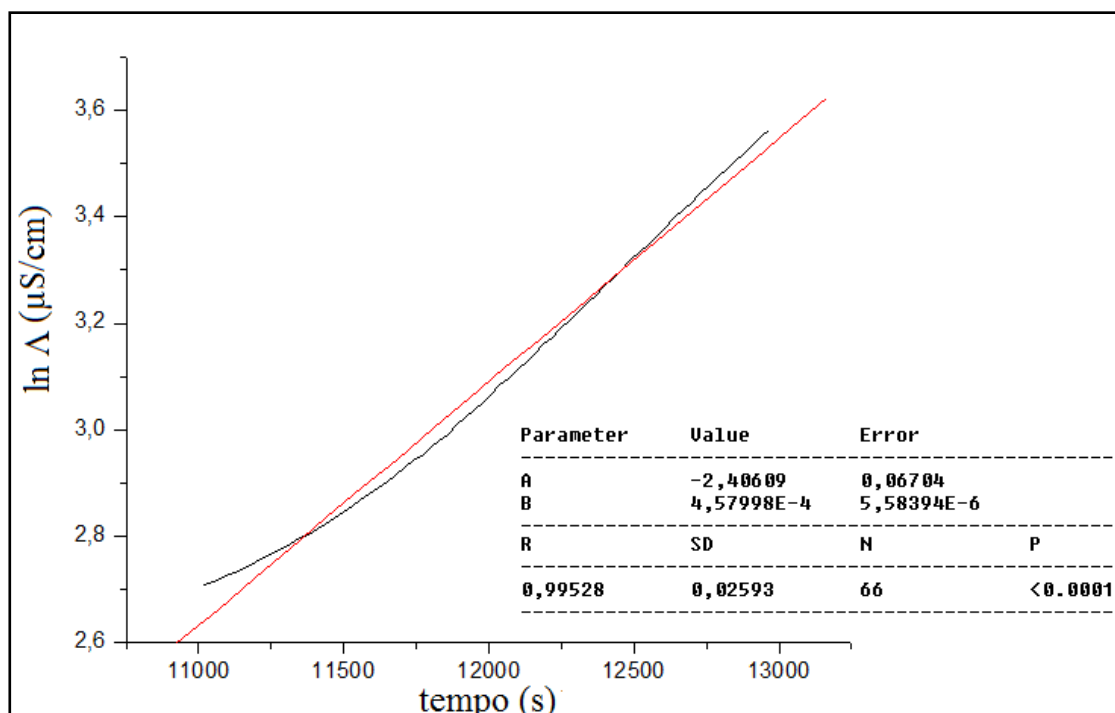


Figura 40 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 110° C.

Comparando-se o gráfico da Figura 38 com os das Figuras 39 e 40, observa-se o mesmo comportamento, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R = 0,99528$. Pode-se calcular a constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de soja a 110° C, que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $4,57 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 41 ilustra o gráfico obtido com o uso da equação 4 para o biodiesel de soja que cuja aceleração oxidativa foi feita a 120° C.

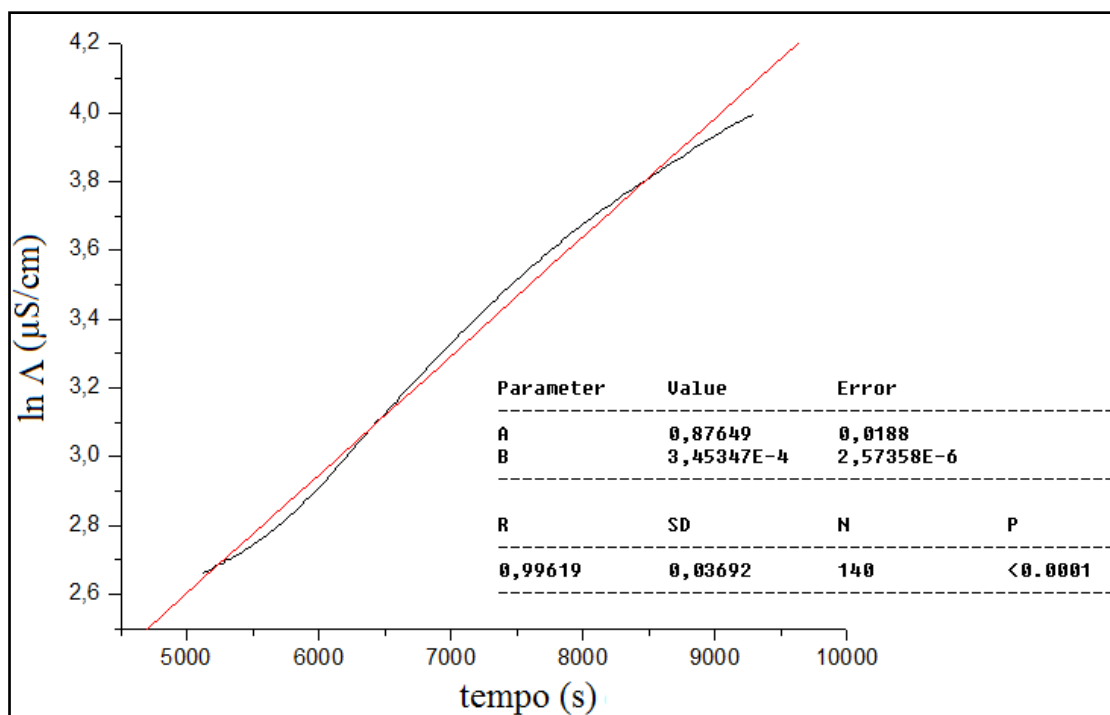


Figura 41 - Gráficos de zero primeira ordem para a amostra de biodiesel de soja a temperatura de 120° C.

Comparando-se o gráfico da Figura 41 com os das Figuras 38, 39 e 40, observa-se o mesmo comportamento, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R=0,99619$. A constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de soja a 120° C, que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $3,45 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pode-se calcular a Energia de Ativação da reação de oxidação do biodiesel de soja, utilizando as equações de Arrhenius com os valores das constantes de velocidade calculadas para as temperaturas de 90°, 110°, 100° e 120° C, para este calculo utiliza-se a equação 5 e construiu-se o gráfico da Figura 42.

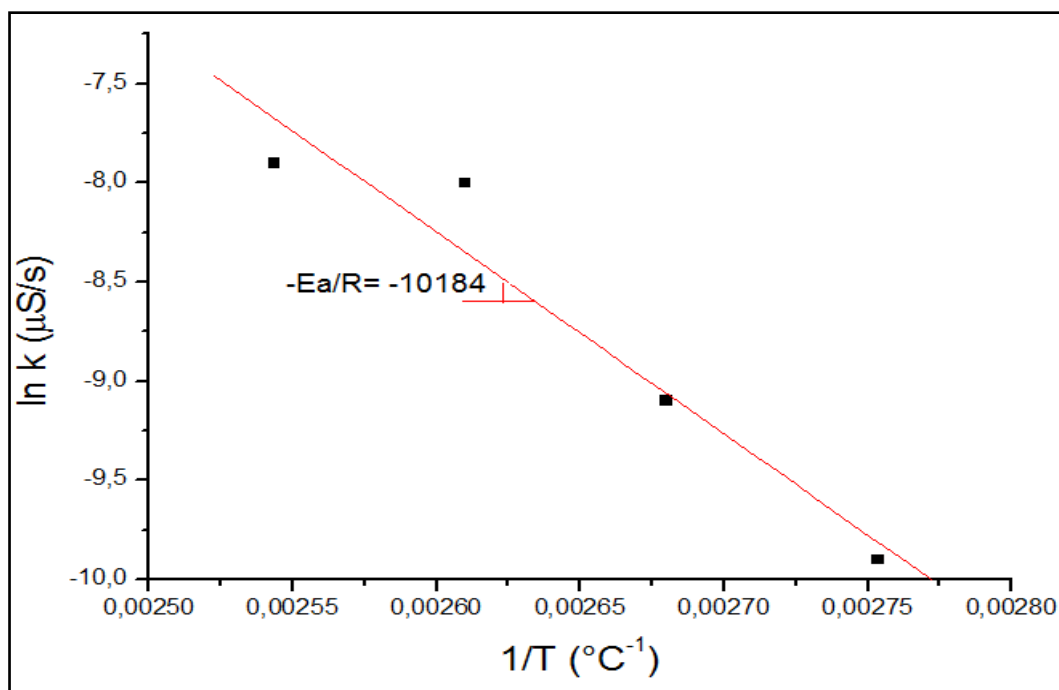


Figura 42 - Energia de ativação para o biodiesel de soja.

A energia de ativação encontrada para o biodiesel de soja é de $84,674 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, muito próximo ao encontrados na literatura para outros tipos de matérias primas (DANTAS, M.B., 2006) , indicando que o uso da técnica de oxidação acelerada para o cálculo da Ea é satisfatório. Com este valor pode-se calcular a constante de velocidade a temperatura de 20°C , utilizando a equação 6 e a constante de velocidade a 90°C .

$$k_1 = 8,86 \cdot 10^{-8} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como a constante de velocidade varia com a temperatura para uma mesma reação, as constantes calculadas para a reação de oxidação para as temperaturas de 20° , 90° , 100° , 110° e 120°C , são respectivamente $8,86 \cdot 10^{-8}$, $7,13 \cdot 10^{-5}$, $9,01 \cdot 10^{-5}$, $4,57 \cdot 10^{-4}$ e $3,45 \cdot 10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$, confirmando o que já foi observado, quanto maior a temperatura maior é a constante de velocidade, consequentemente menor é o tempo para que a reação de oxidação ocorra.

A Figura 43 ilustra o gráfico obtido com o uso das equações 3 e 4 para o biodiesel de tiririca que cuja aceleração oxidativa foi feita a 90°C .

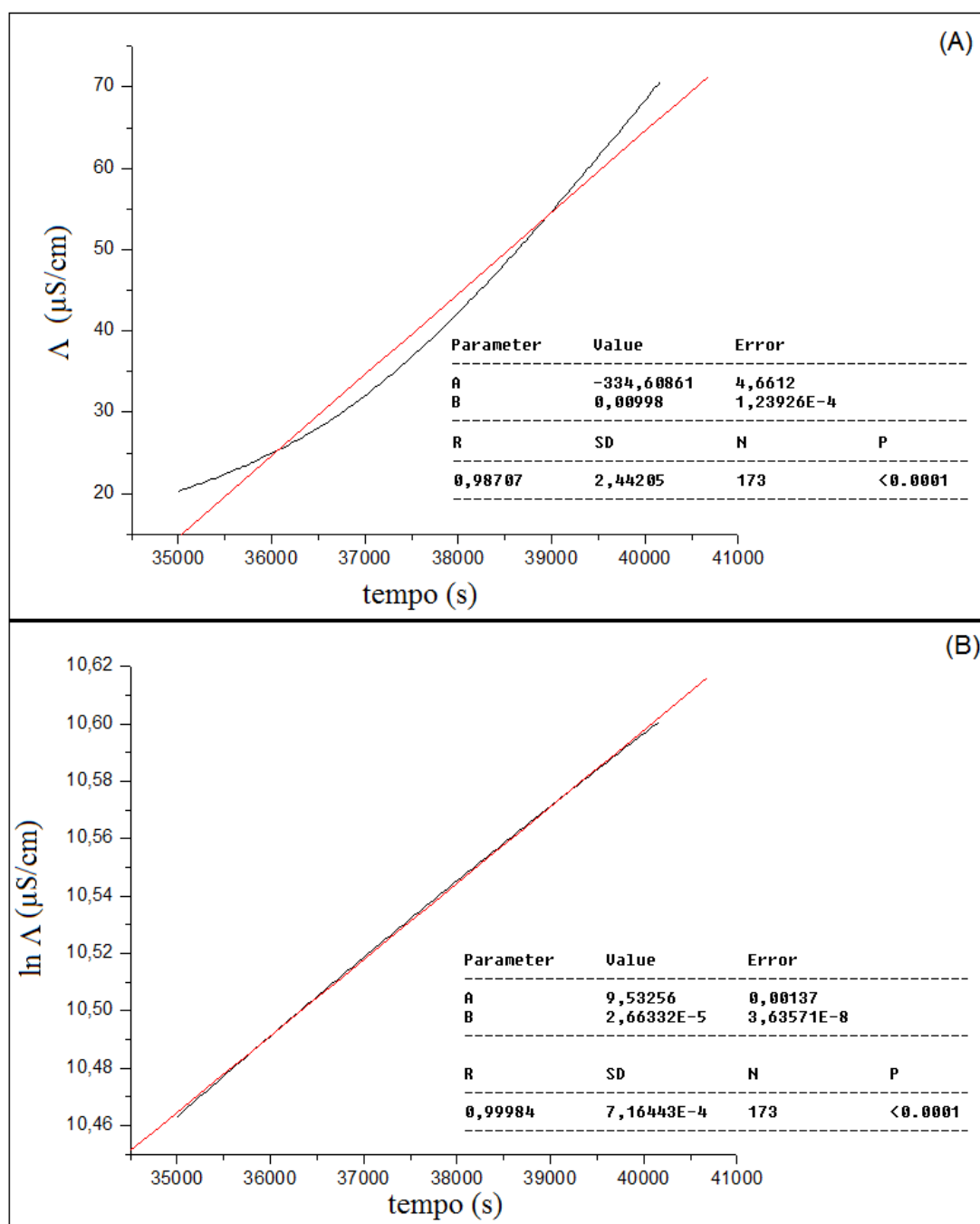


Figura 43 - Gráficos de zero (A) e primeira (B) ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 90° C.

Com a análise do gráfico da Figura 43, observa-se um comportamento, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R = 0,99984$. A constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de tiririca 90° C, que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $2,66 \cdot 10^{-5} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 44 ilustra o gráfico obtido com o uso das equações 3 e 4 para o biodiesel de tiririca que cuja aceleração oxidativa foi feita a 100° C.

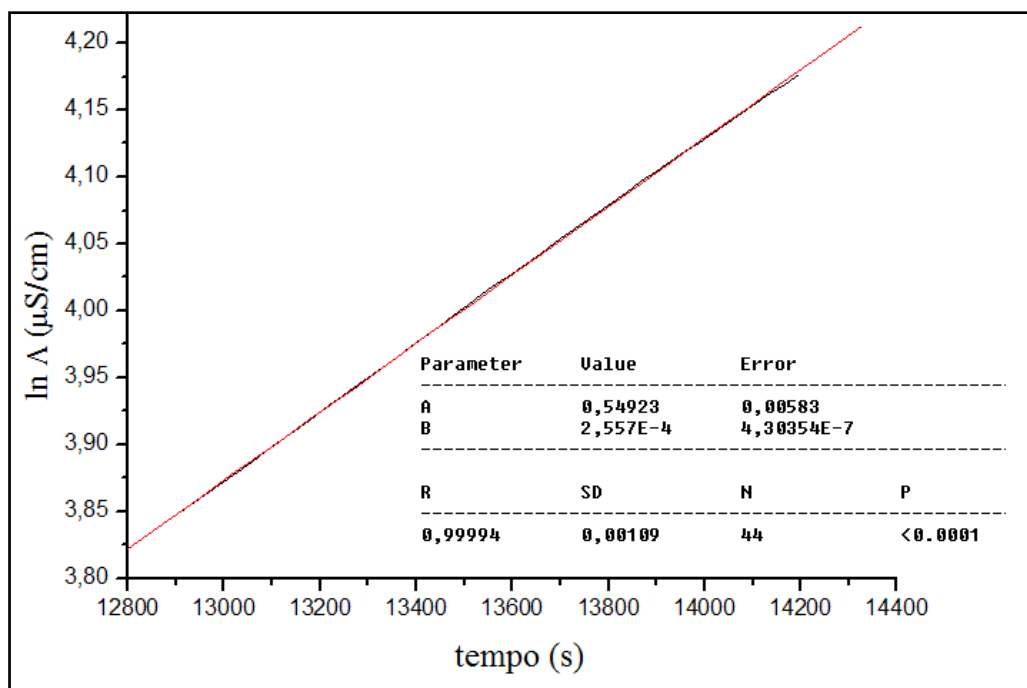


Figura 44- Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 100° C.

Com a análise do gráfico da Figura 44, observa-se o mesmo comportamento sugerido na figura 43, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R=0,99994$. A constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de tiririca 100° C, que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $2,56 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

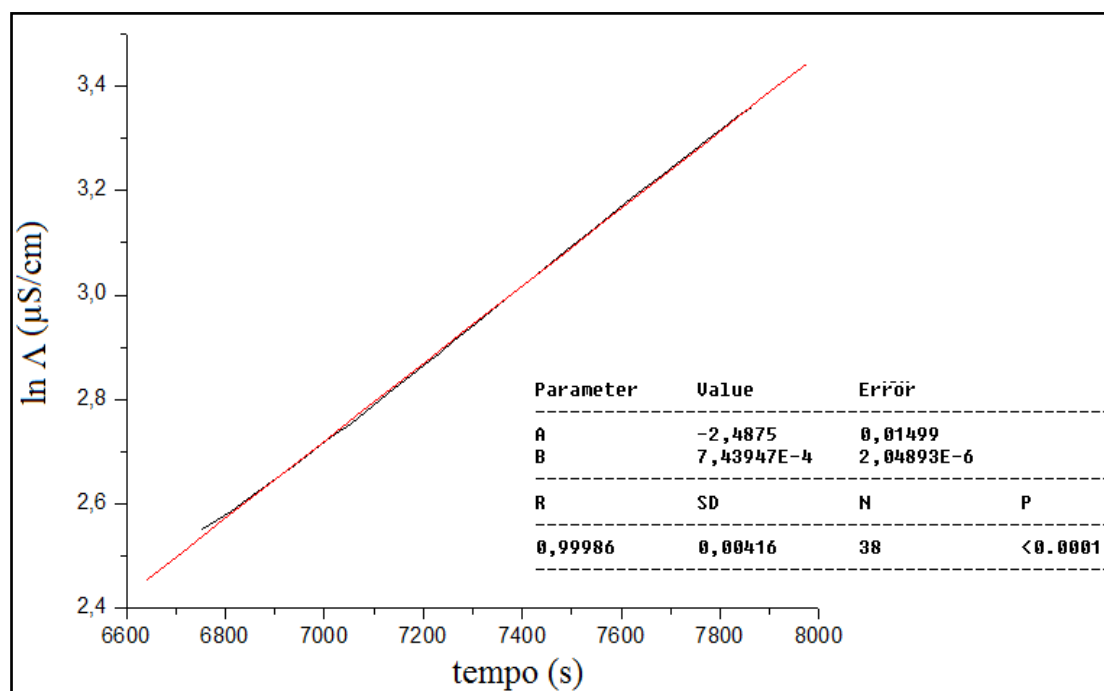


Figura 45 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiririca a temperatura de 110° C.

Com a análise do gráfico da Figura 45, observa-se o mesmo comportamento sugerido na figura 43 e 44, sugerindo que a reação é de primeira ordem, com $R = 0,99986$. A constante de velocidade da reação de oxidação do biodiesel de tiritica 110°C , que esta representada pelo parâmetro B, e o seu valor é de $7,43 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

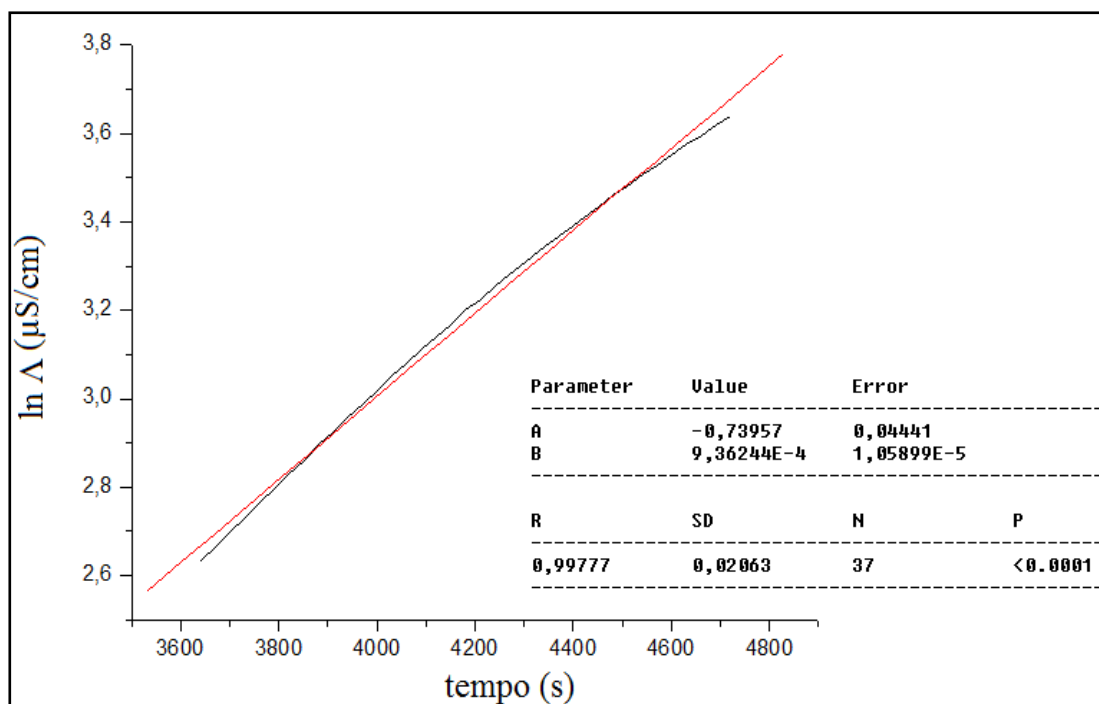


Figura 46 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel de tiritica a temperatura de 120°C .

Na análise do gráfico da Figura 46 observa-se o mesmo comportamento apresentado nas figuras 43, 44 e 45, considerando o modelo de primeira ordem, cujo valor de R e da constante de velocidade é respectivamente, 0,99777 e $9,36 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

Da mesma maneira que foi calculada a energia de ativação para a reação de oxidação do biodiesel de soja, foi realizado o cálculo para o biodiesel de tiritica, vide Figura 47.

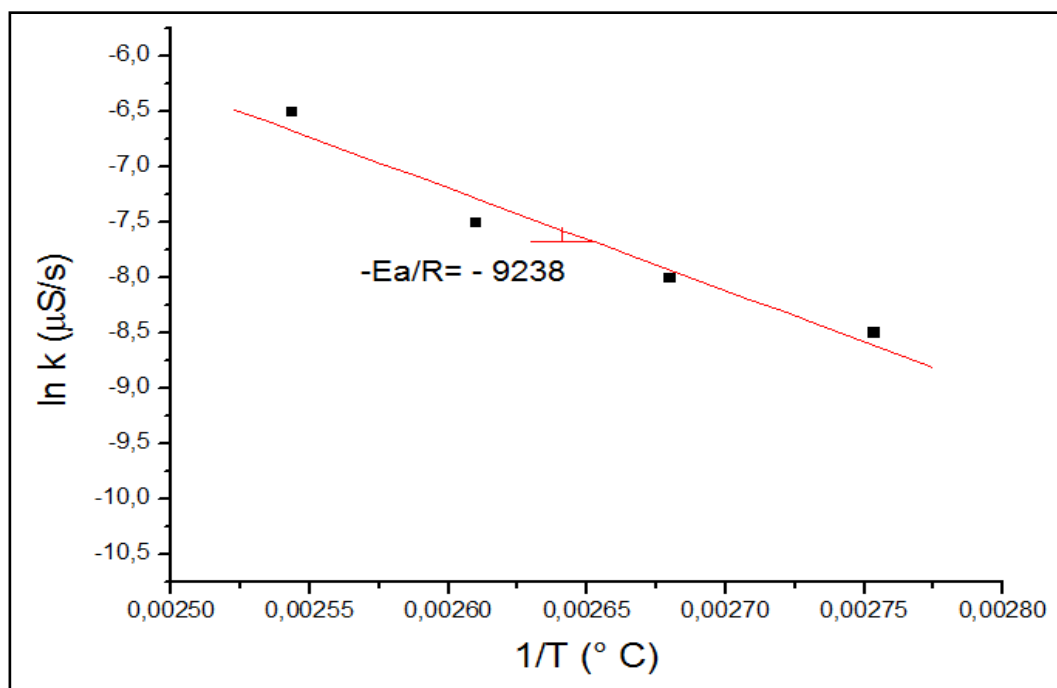


Figura 47 - Energia de ativação para biodiesel de tiririca.

A energia de ativação encontrada para o biodiesel de tiririca é de 76,809 kJ.mol⁻¹. Nota-se que para o biodiesel de tiririca o valor da Ea é menor que o biodiesel de soja, como a energia de ativação está diretamente relacionada à estabilidade a oxidação, este resultado sugere que o biodiesel de soja é mais resistente ao processo de oxidação. Com este valor pode-se calcular a constante de velocidade a temperatura de 20° C, utilizando a equação 6 e a constante de velocidade a 90°C.

$$k_1 = 1,62 \cdot 10^{-8} \mu S \cdot s^{-1}$$

As constantes calculadas para a reação de oxidação para as temperaturas de 20°, 90°, 100°, 110° e 120° C, são respectivamente $1,62 \cdot 10^{-8}$, $2,66 \cdot 10^{-5}$, $7,43 \cdot 10^{-4}$ e $9,36 \cdot 10^{-4} \mu S \cdot s^{-1}$, o comportamento observado para as constantes do biodiesel de tiririca tem um comparado semelhante ao biodiesel de soja.

Como eram esperadas as ordens da reação de oxidação do biodiesel de tiririca e soja são de primeira ordem, como descrito por Xin *et al.* (2006).

Os resultados referentes aos dados cinéticos obtidos no teste de estabilidade a estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Comparação as constantes de velocidade de reação (k) e os tempos de indução (t.i) dos biocombustíveis.

T (°C)	k_{soja} (μS.s⁻¹)	k_{tiririca} (μS.s⁻¹)	t.i_{soja} (h)	t.i_{tiririca} (h)
20	8,86.10 ⁻⁸	1,62.10 ⁻⁸	3676	3165
90	7,13.10 ⁻⁵	2,66.10 ⁻⁵	14,16	10,21
100	9,01.10 ⁻⁵	2,56.10 ⁻⁴	8,8	3,6
110	4,57.10 ⁻⁴	7,43.10 ⁻⁴	3,28	1,93
120	3,45.10 ⁻⁴	9,36.10 ⁻⁴	1,62	0,99

Na análise da Tabela 14 nota-se que as constantes de velocidade k para o biodiesel de soja e tiririca serem muito próximos para as temperaturas de 90°, 100°, 110° e 120° C, o que justifica o fato de que o tempo de indução teve diferenças mínimas, o mesmo ocorreu com a constante à temperatura de 20° C, cujas diferenças não foram tão significativas assim justificando os tempos de indução extrapolados que são muito próximos para os dos biocombustíveis (3676 h para soja e 3165 h para tiririca).

5.3.2 Mecanismo da Reação de Oxidação do Biodiesel

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados das regressões lineares para os vários mecanismos testados, utilizando as equações da Tabela 5.

Tabela 15 - Modelos de oxidação do biodiesel testados.

Correlação Biodiesel Soja	Correlação Biodiesel Tiririca	Mecanismo	Sigla	Equação
0,996	0,995	Aceleratória Lei da Potência	<i>P1</i>	$\alpha^{1/1}$
0,987	0,98652	Aceleratória Lei da Potência	<i>P2</i>	$\alpha^{1/2}$
0,95319	0,94956	Aceleratória Lei da Potência	<i>P3</i>	$\alpha^{1/3}$
0,92998	0,93859	Aceleratória Lei Exponencial	<i>E1</i>	$\ln \alpha$
0,97827	0,89918	Sigmoidais <i>Avrami-Erofeev</i>	<i>A2</i>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
0,98227	0,63304	Sigmoidais <i>Prout-Tompkins</i>	<i>A3</i>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
0,96485	0,43409	Sigmoidais <i>Prout-Tompkins mod.</i>	<i>A4</i>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
0,99641	0,996	Desaceleratórias Modelo Geométrico	<i>R1</i>	$1-(1-\alpha)$
0,987	0,98652	Desaceleratórias Modelo Geométrico	<i>R2</i>	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
0,95319	0,94956	Desaceleratórias Modelo Geométrico	<i>R3</i>	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
0,93942	0,93754	Desaceleratórias Mecanismo de Difusão	<i>D1</i>	α^2
0,89488	0,89478	Desaceleratórias Mecanismo de Difusão	<i>D2</i>	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
0,88806	0,89918	Desaceleratórias “Ordem de Reação”	<i>F1</i>	$-\ln(1-\alpha)$
0,56601	0,63304	Desaceleratórias “Ordem de Reação”	<i>F2</i>	$1/(1-\alpha)$
0,36442	0,43409	Desaceleratórias “Ordem de Reação”	<i>F3</i>	$[1/(1-\alpha)]^2$

Observa-se na Tabela 15 que o mecanismo sugerido é o R1, cujo obteve a melhor correlação, este mecanismo está relacionado a reações na fase limítrofe com crescimento nuclear unidimensional, este mesmo mecanismo foi encontrado por outros autores como (DANTAS M.B., 2006; DANTAS, H.J, 2006), nestes trabalhos o biodiesel utilizado foram oriundo de outras matérias primas, porém nota-se que não houve uma diferença nos mecanismos encontrados, sugerindo que a técnica de oxidação acelerada pode ser usada para definir o mecanismo das reações de oxidação do biodiesel, podendo dispensar o uso de técnicas termogravimétricas, porém são necessários maiores estudos para comprovar estatisticamente a diferença entre as técnicas utilizadas.

6. Análise de Custo Benefício Econômica Socioambiental (ACB)

Neste tópico serão apresentados os resultados iniciais do ACB, que não tem a finalidade de esgotar o assunto, ao contrário, busca-se abrir novos caminhos e perspectivas. Seguindo as seguintes etapas:

1. Análise da eficiência econômica para produção de biodiesel de tiririca para 1 ano;
2. Análise da eficiência econômica para produção de biodiesel de tiririca para 20 anos;
3. Análise comparativa da tiririca x soja (eficiência econômica);
4. Valor presente líquido (VPL) soja x tiririca;
5. Análise socioambiental.

6.1 Análise econômica da produção do biodiesel de tiririca

No procedimento de levantamento para a análise da eficiência econômica, inicialmente realizaram-se os cálculos de entradas e saídas financeiras para um ano de cultivo e produção do óleo e do biodiesel de tiririca, apresentados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Nos cálculos realizados levou-se em consideração o plantio de 5 ha para um rendimento de 10.000 L de óleo, para movimentar uma Usina de Produção de Biodiesel de 10.000L de óleo, por trimestre. A análise foi trimestral visando o ciclo da tiririca, pois se pode fazer até quatro colheitas por ano. Os pormenores dos cálculos e decisões feitas para este estudo estão no Apêndice I.

Seguindo o procedimento de análise de eficiência econômica, realizou-se uma projeção para 20 anos de plantio, da extração do óleo à produção do biodiesel, considerando os procedimentos e cálculos já utilizados em um ano, bem como as sazonalidades, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultado econômico para vinte anos de produção do biodiesel de óleo de tiririca (cultivo da tiririca e produção do biodiesel)

Ano	Saldo (extração do óleo)	Saldo (produção do biodiesel)	SALDO
1	R\$ 76.725,83	-R\$ 38.080,00	R\$ 38.645,83
2	R\$ 89.175,84	-R\$ 39.984,00	R\$ 49.191,84
3	R\$ 93.634,63	-R\$ 41.983,20	R\$ 51.651,43
4	R\$ 98.316,36	-R\$ 44.082,36	R\$ 54.234,00
5	R\$ 103.232,18	-R\$ 46.286,48	R\$ 56.945,70
6	R\$ 108.393,79	-R\$ 48.600,80	R\$ 59.792,99
7	R\$ 113.813,48	-R\$ 51.030,84	R\$ 62.782,64
8	R\$ 119.504,15	-R\$ 53.582,38	R\$ 65.921,77
9	R\$ 125.479,36	-R\$ 56.261,50	R\$ 69.217,86
10	R\$ 131.753,33	-R\$ 59.074,58	R\$ 72.678,75
11	R\$ 138.341,00	-R\$ 62.028,31	R\$ 76.312,69
12	R\$ 145.258,05	-R\$ 65.129,72	R\$ 80.128,32
13	R\$ 152.520,95	-R\$ 68.386,21	R\$ 84.134,74
14	R\$ 160.147,00	-R\$ 71.805,52	R\$ 88.341,48
15	R\$ 168.154,35	-R\$ 75.395,80	R\$ 92.758,55
16	R\$ 176.562,06	-R\$ 79.165,59	R\$ 97.396,48
17	R\$ 185.390,17	-R\$ 83.123,86	R\$ 102.266,30
18	R\$ 194.659,68	-R\$ 87.280,06	R\$ 107.379,62
19	R\$ 204.392,66	-R\$ 91.644,06	R\$ 112.748,60
20	R\$ 214.612,29	-R\$ 96.226,26	R\$ 118.386,03
Cor azul para valores positivos e vermelha para valores negativos			

O estudo de viabilidade econômica foi feita idealizando o abastecimento de uma usina de produção de biodiesel de 10.000 L / trimestre e uma área de plantio de 5 ha. Com relação à planilha gerencial da produção de óleo de tiririca foi utilizado o saldo total da produção do óleo e da produção de biodiesel, durante os quatro trimestres. Os anos posteriores foi somando ao valor anual um índice de inflação em torno de 5% ao ano, este mesmo procedimento foi feito para a planilha gerencial do biodiesel de soja.

A análise da tabela 16 verifica-se que a rentabilidade pode ser evidenciada em forma de dois negócios:

(1º) No plantio e extração do óleo da tiririca;

(2º) No plantio, extração do óleo da tiririca e venda do farelo para alimentação animal.

Salientando-se que a rentabilidade (2) é maior do que a (1), sendo mais bem visualizada na Figura 48.

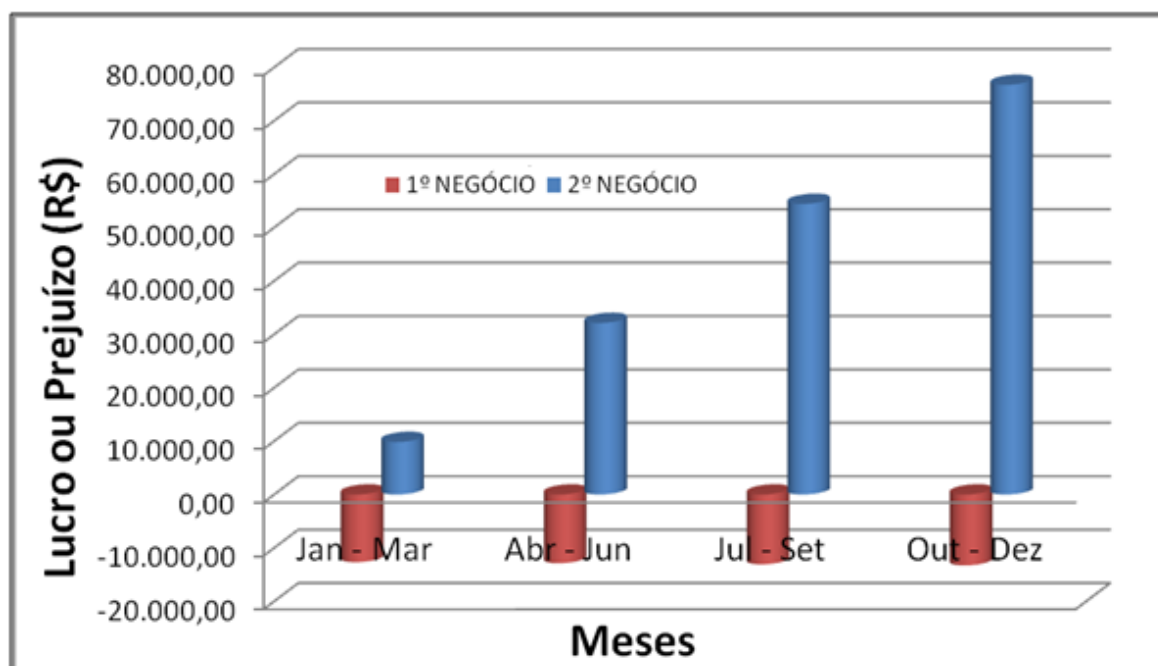


Figura 48 - Representação gráfica das duas formas de negócios para a produção do óleo que podem ser viabilizadas de acordo com os dados obtidos na tabela 16.

Outro ponto a ser considerado para fins do levantamento e análise econômica é o de que o produtor de tiririca desenvolverá atividades em vários elos da cadeia produtiva, pois além do plantio e colheita (elo do cultivo), fará a extração do óleo (elo do processamento) e a venda do farelo (elo da distribuição/comercialização), assim o lucro deste produtor será elevado, pois se eliminara a cadeia de intermediários.

Outra análise econômica a ser feita é referente às Tabelas 16 e 17, sendo importante considerar alternativas sobre a maneira ou funcionamento da cadeia produtiva do biodiesel gerado a partir da tiririca, como, por exemplo, sugerir que o produtor venda os tubérculos de tiririca por um preço ainda maior do que o registrado neste estudo, e que o comprador seja uma indústria que processa o biodiesel, o que pode minimizar custo do biodiesel, aumentando a eficiência econômica e otimizando o processo como um todo, conforme destacado na revista Biodieselbr (2005), vide Figura 49.

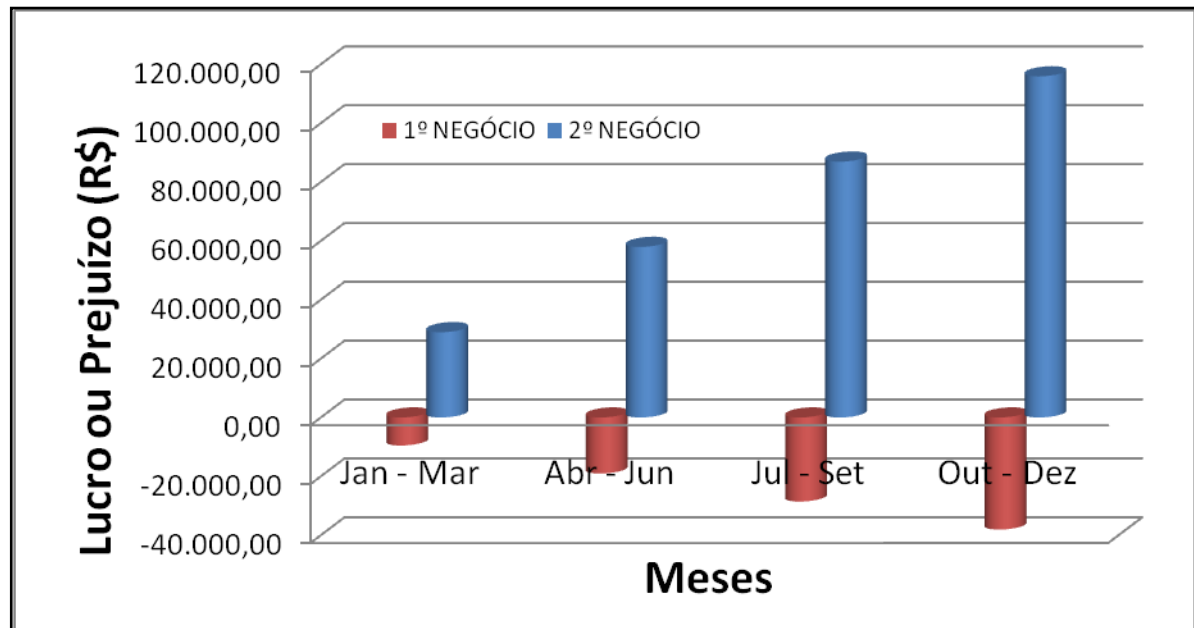


Figura 49 - Representação gráfica das duas formas de negócios para produção de biodiesel a partir da tiririca que pode ser viabilizadas de acordo com os dados obtidos as tabelas 16 e 17.

Nota-se que a rentabilidade da produção do biodiesel pode também ser evidenciada em duas formas de negócios:

- (1º) Na produção do biodiesel após compra do óleo do produtor;
- (2º) Na produção do óleo e do biodiesel, com a compra do tubérculo de tiririca do produtor.

Na tabela 19 esta apresentada à planilha gerencial para a produção de 10.000 L de biodiesel de soja (SANTOS et al., 2008).

Tabela 19 - Resultado econômico para vinte anos de produção do biodiesel de óleo de soja (SANTOS et al, 2008).

Ano	Saldo (prod. do biodiesel)	Saldo (prod. do biodiesel)	SALDO
1	R\$ 23.700,00	-R\$ 17.900,00	R\$ 5.800,00
2	R\$ 24.885,00	-R\$ 18.795,00	R\$ 6.090,00
3	R\$ 26.129,25	-R\$ 19.734,75	R\$ 6.394,50
4	R\$ 27.435,71	-R\$ 20.721,49	R\$ 6.714,23
5	R\$ 28.807,50	-R\$ 21.757,56	R\$ 7.049,94
6	R\$ 30.247,87	-R\$ 22.845,44	R\$ 7.402,43
7	R\$ 31.760,27	-R\$ 23.987,71	R\$ 7.772,55
8	R\$ 33.348,28	-R\$ 25.187,10	R\$ 8.161,18
9	R\$ 35.015,69	-R\$ 26.446,45	R\$ 8.569,24
10	R\$ 36.766,48	-R\$ 27.768,78	R\$ 8.997,70
11	R\$ 38.604,80	-R\$ 29.157,21	R\$ 9.447,59
12	R\$ 40.535,04	-R\$ 30.615,07	R\$ 9.919,97
13	R\$ 42.561,79	-R\$ 32.145,83	R\$ 10.415,97
14	R\$ 44.689,88	-R\$ 33.753,12	R\$ 10.936,77
15	R\$ 46.924,38	-R\$ 35.440,78	R\$ 11.483,60
16	R\$ 49.270,60	-R\$ 37.212,81	R\$ 12.057,78
17	R\$ 51.734,13	-R\$ 39.073,46	R\$ 12.660,67
18	R\$ 54.320,83	-R\$ 41.027,13	R\$ 13.293,71
19	R\$ 57.036,88	-R\$ 43.078,48	R\$ 13.958,39
20	R\$ 59.888,72	-R\$ 45.232,41	R\$ 14.656,31
Cor azul para valores positivos e vermelha para valores negativos			

Comparando-se a produção de biodiesel de *tiririca* com o de soja o lucro para se produzir 10.000 L de biocombustível é de aproximadamente R\$ 5.800,00 cerca de 15% do lucro obtido com o biodiesel de *tiririca*, sugerindo que economicamente a biodiesel de *tiririca* é mais viável, a diferença está relacionada principalmente devido à safra ser feita pelo menos 4 vezes ao ano e no caso da soja apenas uma vez ao ano e a extinção dos custos relacionados a uso de agrotóxicos. Salienta-se também que para se produzir 10.000 L de biodiesel de soja é necessário cerca de **15 ha**, três vezes mais que a área utilizada para o cultivo de tiririca, visto que a produtividade da soja gira em torno de 3.360 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (BIODIESELBR, 2006; BIODIESELBR, 2009; SANTOS *et al.*, 2008).

Os resultados comparativos das tabelas 18 e 19 podem ser mais bem visualizados por quinquênio na Figura 50, provando a viabilidade econômica da produção do biodiesel da *tiririca* em relação ao de soja.

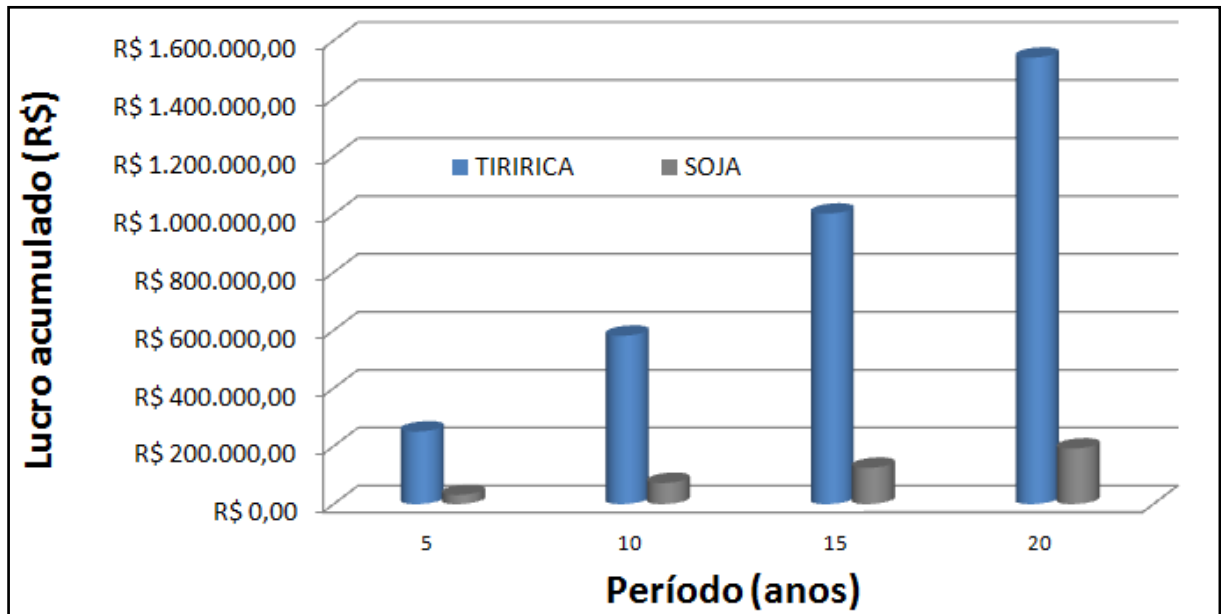


Figura 50 - Viabilidade econômica da produção do biodiesel da tiririca em relação ao de soja, por quinquênio.

Esta diferença significativa (Figura 50) no lucro da produção do biodiesel tiririca em relação à de soja é ressaltada se averiguando que a quantidade de terra para produção anual de tiririca é 75 % menor que a de soja, gerando 80 % a mais de biodiesel, figura 51.

Foi realizado o cálculo do VPL – Valor Presente Líquido, utilizando a equação 12, para a análise da viabilidade do projeto, utilizando uma taxa de retorno de 15% ao ano.

Equação 12 - Equação para o cálculo do VPL.

$$\sum_{x=1}^n \frac{\text{valores}}{(1 + \text{taxa})^x}$$

O valor calculado para o VPL de todo o processo de produção de biodiesel de tiririca, desde a extração do óleo e o seu processamento para obtenção do biodiesel é de R\$ 375.409,30 , indicando que este projeto é viável economicamente. Para o biodiesel de soja o valor calculado de VPL é R\$ 38.597,20 , sugerindo que a produção de biodiesel de soja é viável, porém na comparação entre estes valores o biodiesel de tiririca é mais viável.

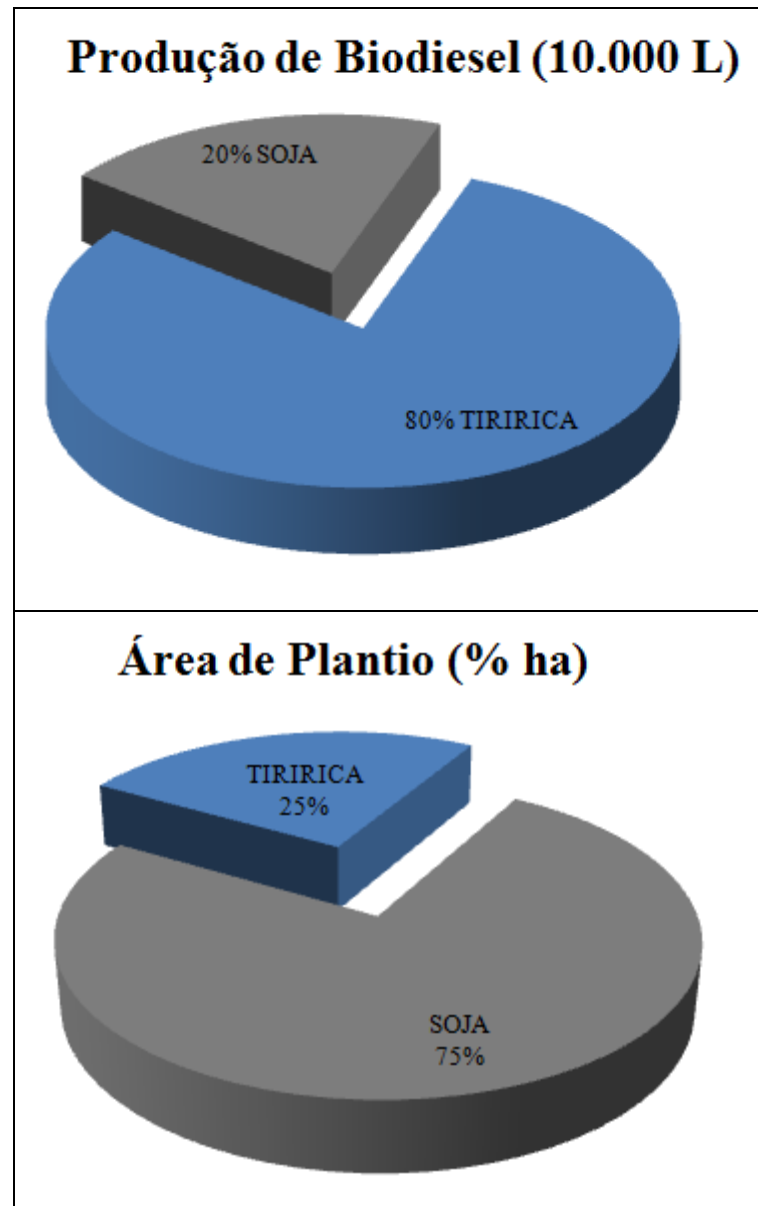


Figura 51 - Relação da área para plantio e produção de biodiesel de tiririca em relação ao de soja por ano.

Salienta-se ainda que o preço de venda do biodiesel derivado da tiririca depende da variável climática de nosso País, que como pode melhor visualizado na figura 9, a região central do Brasil tem a maior produção de tiririca, minimizando os custos de produção do biodiesel gerado a partir desta planta. Outro fator que poderá alterar o preço deste biocombustível é relacionado aos impostos e aos salários pagos aos funcionários, pois devido a essa cultura ser cultivada totalmente manualmente os custos com mão de obra são diretamente proporcional ao preço de venda do biodiesel.

A Figura 52 ilustra o movimento de caixa com as despesas e receitas ao longo de 15 meses.

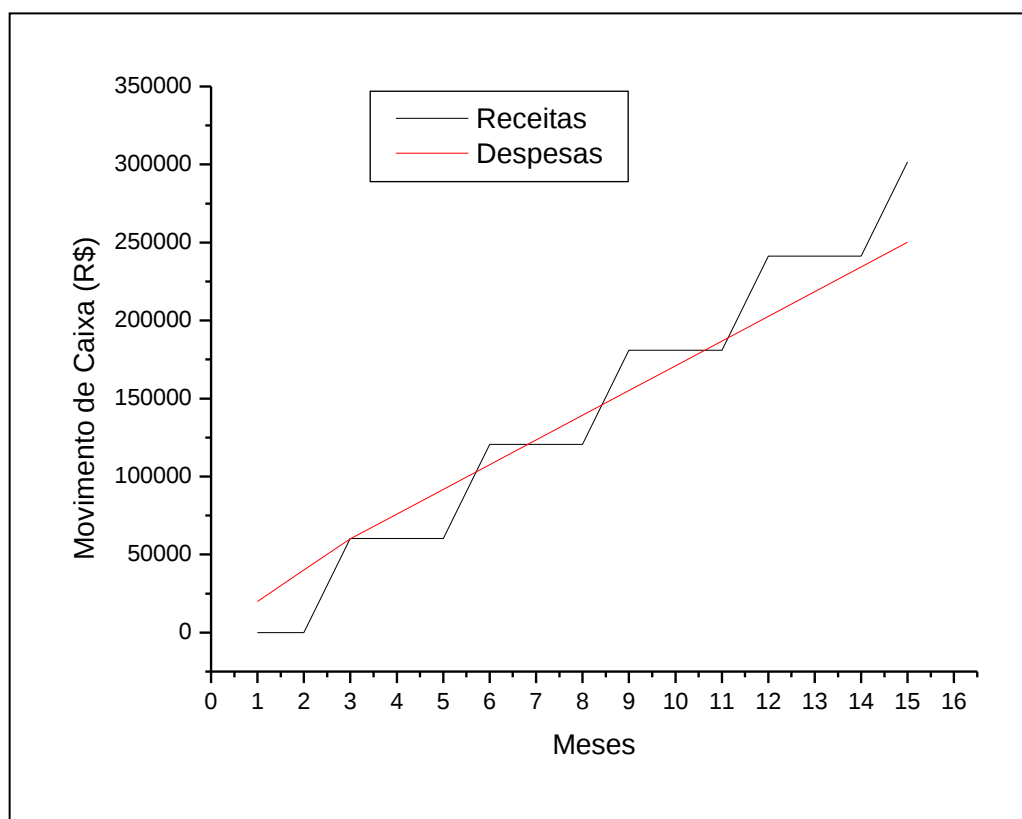


Figura 52 – Gráfico do equilíbrio financeiro.

Nota-se pela análise do gráfico da Figura 52 que somente após o décimo quinto mês o lucro acumulado é maior que o investimento que deve ser feito para a plantação de tiririca, ou em outras palavras a produção de biodiesel de tiririca se torna autosustentável economicamente.

6.2 Análise social

De acordo com os resultados anteriores (Figura 50), a produção econômica do biodiesel gerado a partir da tiririca tem grande vantagem sobre a soja, levando-se em conta que não há necessidade de um grande preparo no solo e de maquinários específicos para essa cultura, o acesso à agricultura familiar será facilitada e a distribuição de renda será ampliada.

O plantio e a colheita manual da tiririca envolverão um número superior de pessoal quando comparado com o da soja, já que esta é totalmente mecanizada, utilizando-se cerca de 5 funcionários. Visto que a tiririca pode ser cultivada em praticamente todos os tipos de solo, não existe a necessidade dos terrenos serem planos ou com boas condições.

Neste estudo é considerado cerca de 50 trabalhadores (ganhando um salário mínimo por mês, trabalhando 8 horas/dia) para fazer a colheita de cinco hectares de tiririca. Assim, em

um cálculo simples podemos sugerir que devido a esses trabalhadores termos em torno de 15 famílias com renda fixa ao longo do ano, um número muito superior a do plantio da soja, principalmente devido à mecanização do processo.

6.3 Análise ambiental

Os principais fatores que podem subsidiar o plantio de tiririca são as suas vantagens ambientais, pois não existe a necessidade de adicionar agrotóxicos durante o seu plantio, minimizando os problemas ambientais de contaminação do solo, rios e lençóis freáticos.

Em 2010 foi utilizado na cultura da soja cerca de 400.000 t de agrotóxicos, um crescimento de 3,5% maior que no ano anterior (INÁCIO, 2011).

A colheita manual dispensa o uso de maquinários que utilizam de combustíveis fósseis para seu movimento, diminuindo a exaustão de gases tóxicos na atmosfera.

De uma forma geral a política brasileira tem incentivado a busca de alternativas viáveis econômica, ambiental e socialmente e o uso do óleo da tiririca para a produção de biodiesel pode ser esta alternativa. Porém, deve ser considerada que haja uma barreira cultural no momento que esta proposta será apresentada para os agricultores, mas deve-se lembrar que como a tiririca a soja antigamente já foi conhecida como uma erva daninha, e atualmente a comercialização desta cultivar envolve altos valores de cifras. A soma dessas vantagens apresentadas neste estudo salienta a **sustentabilidade** de todo o processo de produção de biodiesel com o uso de uma erva daninha como a tiririca.

Ressalta-se que a produção do biodiesel derivado da tiririca deverá ainda contar com incentivos fiscais e políticos governamentais, além da promoção de inovações tecnológicas a serem desenvolvidas, contemplando todos os princípios de sustentabilidade (Social, econômico, ambiental, política e a inovação tecnológica)

6. CONCLUSÕES

- (1) Pode-se produzir biodiesel com o óleo extraído da erva daninha *Cyperus esculentus*;
- (2) O rendimento de extração do óleo da *Cyperus esculentus* é de 17%;
- (3) O biodiesel de tiririca e suas misturas se encontram dentro das especificações exigidas pela ANP para o biodiesel e suas misturas (B3, B10, B20, B50, B90);
- (4) O biodiesel produzido a partir da *Cyperus esculentus* se mostrou melhor que o biodiesel comercial, quanto suas propriedades físicoquímicas, como o ponto de fulgor e estabilidade térmica, massa específica;
- (5) A temperatura de degradação térmica é maior do biodiesel de tiririca nos ensaios de termogravimetria, esse comportamento não foi observado nas análises de oxidação acelerada, na qual o biodiesel de soja teve um comportamento melhor;
- (6) A reação de oxidação é de primeira ordem para a reação de oxidação do biodiesel de soja e de tiririca é 1, no teste de oxidação acelerada;
- (7) A energia de ativação da reação de oxidação calculado com os dados do Rancimat para o biodiesel de tiririca ($76,809 \text{ kJ.mol}^{-1}$) é menor da observada no biodiesel de soja ($84,674 \text{ kJ.mol}^{-1}$), demonstrando que o biodiesel de soja é mais resistente ao processo de oxidação;
- (8) O mecanismo de oxidação do biodiesel de soja e de tiririca segue o modelo de crescimento em fase limítrofe, com crescimento nuclear unidimensional, característica de biodiesel, confirmando que se podem utilizar dados obtidos no teste de oxidação acelerada para elucidar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel;
- (9) Análise de Custo Benefício Econômica Socioambiental feita, sugere que a produção de biodiesel de tiririca é viável economicamente, comparado com o biodiesel de soja, com um valor de VPL de R\$ 375.409,30, além de contribuir positivamente para os aspectos sociais e ambientais.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- (1) Estudos do desenvolvimento dos processos de cultivo da tiririca controlados;
- (2) Estudos do uso de processos de transesterificação química e biológica visando à minimização das três etapas de transesterificação alcalina;
- (3) Estudos do uso de processos de transesterificação química utilizando-se catalisadores sólidos ou ultra-som visando à minimização das três etapas de transesterificação alcalina;
- (4) Validação do uso da técnica do Rancimat para estudos da cinética de oxidação do biodiesel;
- (5) Estudo da aplicação de moléculas, tipo detergentes com caráter hidrofóbico e hidrofílico, para aumentar a estabilidade a oxidação do biodiesel;
- (6) Promover um estudo com área de produção da tiririca até a produção do biodiesel em escala piloto, para se ratificar os cálculos apresentados neste trabalho quanto ao ACB.
- (7) Estudo para agregar valor à torta remanescente do processo de extração de óleo de tiririca;
- (8) Produção de etanol utilizando-se a torta de tiririca, devido da quantidade amido existente neste farelo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A.T. **Especificações do Combustível**. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais–UFMG, 2008. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/especifi.htm>>. Acesso em: 19 mai. 2009.

ANP, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 16 mai. 2009.

ASTM D613, Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. **American Standard Test Methods**, 2003.

ASTM D93, Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky–Martens Closed Cup Tester. **American Standard Test Methods**, 2002.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 1.

ATKINS, P., PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8.ed. Nova York: Oxford Press. 2006.

BARROS, G.S.A.C. et al. Custos de produção de biodiesel no Brasil. **Revista de Política Agrícola**. v. 3, p. 36–50. 2006.

BATISTA, A. C. F. **Biodiesel no Tanque**, 2007. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/oleo_vegetal.html>. Acesso em: 15 mai. 2009.

BAYER, G. Earth almond (*Cyperus esculentus* L.), a little-known high quality nutritional, medicinal and ornamental plant. *In*:_____. **Pharmazie**. 1995. v. 10, n. 7, p. 432-41.

BIODIESELBR. Biodiesel - Alíquotas aplicáveis. São Paulo, 2005. Disponível em : <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

BIODIESELBR. Transesterificação: Detalhes sobre as etapas de produção do biodiesel. São Paulo, 2006. Disponível em : <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

BIODIESELBR. Com mais biodiesel, sobra glicerina e crescem os riscos. São Paulo, 2009. Disponível em : <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

BIODIESELBR. 34 cooperativas habilitadas para vender oleaginosas da agricultura familiar. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/34-cooperativas-habilitadas-oleaginosas-agricultura-familiar-150911.htm>. Acesso em: 21 nov. 2011.

BORSATO, D.; GALÃO, F. O.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo**. Londrina: Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina, 2005. 169 p.

CARBÓ, H. M. **Energia Renovável**. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.suapesquisa.com/o_que_e/energia_renovavel.htm>. Acesso em: 09 mai. 2009.

CARDOSO, E. M. **Apostila educativa do CNEN: Energia Nuclear**. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://www.cnem.gov.br/ensino/apostilas/energia.pdf>>. Acesso em 10 mai. 2009.

CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**. v. 29, n. 2, p. 195–211, 2004.

CARRISSO, R.C.C., POSSA, M.V. Carvão Mineral: Aspectos Gerais e Econômicos. **Série de Estudos e Documentos**. Rio de Janeiro, 1995. n. 24.

CNPE, Conselho Nacional de Políticas Energéticas. Brasília, 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2008/rcnpe%2020-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8262S](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2008/rcnpe%2020-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8262S)>. Acesso em: 17 fev. 2011.

COLETTI, R. A. Biodiesel: Combustível Renovável e Ambientalmente Correto. **Revista Biodieselbr**. São Paulo, v. 3, n. 3, p. 21-25. 2005. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustiveis-renovavel.htm>>. Acesso em: 15 mai. 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DANTAS, M. B. et al. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 87 n. 3, p. 835–839, 2007.

DANTAS, M. B., Obtenção e caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.). Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DE VRIES, F.T. Chufa [*Cyperus esculentus* (Cyperaceae)]: A weedy cultivar or a cultivated weed? **Economia Botânica**. v. 45, p. 27-37. 1991. Disponível em: <www.siu.edu/~ebl/leaflets/nutsedge.htm>. Acesso em: 21 mai. 2007.

DONNER, S. D.; KUCHARIK, C. J. Corn based ethanol production compromises goal of reducing nitrogen export by the Mississippi river. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 105, n. 4, p. 513–518. 2008.

EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **European Committee for Standardization**. Berlin, 2003.

FANGRULI, M.; MILFORD A. H. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, 1999.

FAPESP; Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. **InterAcademy Council Academia Brasileira de Ciências**, São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 2010. 300 p.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. **Chromatographia**, v. 62, 115 p. 2005.

GALLINA, A.L. et al . A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1. 2010.

GALLINA, A. L.; RODRIGUES, P. R. P. ; RUSSO, M. E. ; CUNHA, M. T; KURCHAIT, S. M. . Emprego das chapas metálicas de aço inoxidável AISI 316 na construção de miniusinas para a produção de biocombustíveis. **In: Corte e conformação de metais e Brazil Welding Show 2011**, 2011, São Paulo. Corte e conformação de metais 2011, 2011.

GALLINA, A. L. ; RUSSO, M. E. ; ZANETTE, V.H. ; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Aplicação do aço inoxidável aisi 316 na construção de uma mini destilaria de álcool e uma usina compacta para de biodiesel. **In: 10º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2010, Rio de Janeiro. 10º Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável**. Rio de Janeiro : Polo Printer. v. único. p. 236-244, 2010.

GANGL, S.; MITTELBAACH, M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. **European Journal Lipid Science Technology**. v.106, p. 382–389. 2004.

GAZZONI, D. L. Panorama energético atual e perspectivas futuras. **Revista biodieselbr.com**, 2008. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/energia/agro-energia.htm>>. Acesso em: 01 mai. 2009.

GERHARD, K.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.

GLOBORURAL. Safra de soja 2010/2011 deve ser menor que a anterior, segundo Abiove. 2011. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common /0,,EMI202913-18078,00-SAFRA+DE+SOJA+DEVE+SER+MENOR+QUE+ A+ANTERIOR+ SEGUNDO + ABIOVE.html>>. Acesso 21 nov. 2011.

HUANG, G.H. et al. Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied Energy**. v. 87, p. 38–46. 2010.

IGNÁCIO, E. Energia: suas origens e consequências. **Núcleo José Reis de Divulgação Científica da ECA/USP**. São Paulo, 2007. v. 7, n. 39. Disponível em: <http://www.eca.usp.br/nucleos/njr/voxscentiae/ercioignacio_38.htm>. Acesso em: 25 abr. 2009.

INÁCIO, A. Venda de defensivos bate recorde no Brasil. **Jornal Valor Econômico**, São Paulo, 17 fev. 2011. Caderno B, p. 12. 2011.

IONASHIRO, M. G. Fundamentos da termogravimetria: Análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2005.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. **Renewable Sustainable Energy Review**. v. 14, p. 667. 2010.

- JANNUZZI, P. M. **Indicadores sociais no Brasil**. Campinas: Alínea, 2003. 141 p.
- KNOTHE, G. **Fuel Processing Technology**. v. 86, p. 1059. 2005.
- KRAWCZYK, T. Biodiesel: Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **Inform** 7, 1996.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e Métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6. 2009.
- LORENZI, H. Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas. São Paulo: Instituto Plantarum, 2000.
- LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas. São Paulo: Instituto Plantarum. 512 p. 2002.
- MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**. v. 41, n. 5, p.1261, 1998.
- MAIA, E. C. R. et.al, Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants, **Fuel Processing Technology**, v. 92, Issue 9, , Pag .1750-1755, 2011.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F.Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production, **Fuel Processing Technology** v. 89, p. 740–748. 2008.
- MATOS, F. J. A.; CAVALCANTI F. S.; PARENTE, J. P. Estudo agrônômico qualitativo e quantitativo de *Cyperus esculentus* L. (junça): Uma fonte inexplorada de alimento energético. **Revista Ciência Agronômica**. Fortaleza, v. 39, n. 1, p. 124-129. 2008.
- MATTOS, K. M. C.; MATTOS, A. Valoração econômica do meio ambiente: uma abordagem teórica e pratica. São Carlos: Rima, Fapesp, 2004.
- MCCORMICK, R.L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**. 2007.
- MEDEIROS, M. A. **Bomba Atômica**. 2004. Disponível em: <<http://www.quiprocura.net/bomba.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2009.
- MENDES, A. P. A.; DA COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. **Biocombustíveis BNDES Setorial**. 2009. Disponível em:<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3107.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2011.
- MISHAN, E. J. **Análise de custos-benefícios**. Rio de Janeiro: Zahar, 1976.
- MOKADY, S.; DOLEV, A. Nutritional evaluation of tubers of *Cyperus esculentus* L.. **Journal of Science Food Agricultural**. v. 21, n. 4, p. 211-214. 1970.
- MONTEIRO, M. R. et al. **Talanta**. v. 78, p. 660. 2009.

NETA, M. Energia não renovável. **Revista Físico-química on line**. 2009. Disponível em: <<http://web.educom.pt/fq/energia/naorenovaveis.htm>>. Acesso em: 09 mai. 2009.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537. 1999.

PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Conjuntura e Planejamento**. p. 4-11. 2006. Disponível em: <http://www.ieham.org/html/docs/Conceitos_Energias_renov%C3%A1veis.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2009.

PEREIRA, N.P.; MIGUEL, O.G.; MIGUEL, M.D. Composição química do óleo fixo obtido dos frutos secos da [Chamomilla recutita (L.) Rauschert] produzida no município de Mandirituba, PR. **Revista brasileira de farmacologia**. v. 15, n. 4, p. 334-337. 2005.

PINHO, J.T. Introdução a fontes de energia renováveis. Pará: UFPA, 2006.

QUINTELLA, C. M. et al. **Química Nova**, v. 32, p. 793. 2009.

RAMOS, L.P. et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**. v. 31, p. 28-37. 2003.

RASTEIRO, M. G. et.al. Portal Laboratório Virtual de Processos Químicos. 2008. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415>. Acesso em: 18 jul. 2011.

ROCHA, D. Q. et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**. v. 31, n. 5, p. 1062-1066. ISSN 0100-4042, 2008.

RODRIGUES, P.R.P. Análises físicoquímicas de amostras de biodiesel e biodiesel + diesel automotivo. In: **Congresso Internacional do Biodiesel**, Rio de Janeiro, 11 e 12 de abril de 2007.

RODRIGUES, P. R. P. ; MARTINS, D. M. . O Biodiesel: Combustível alternativo aliado brasileiro na auto-sustentabilidade energética. In: **6º Show Tecnológico do Centro-Sul do Paraná**, Guarapuava/PR. Informativo Técnico. Guarapuava/PR : Editora da Universidade Estadual do Centro-Oeste, v. 2. p. 79-81, 2006.

RUDNIK, E. et al. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimic Acta**. v. 370, p. 135-140. 2001.

SACHS, I. Caminhos para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: Garamond, 2002.

SANTOS, A.G.D. et al. Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel, **Thermochimic Acta**, 2010.

SANTOS, F. N. R. et al. A Teoria das Restrições numa análise preliminar do mercado de biodiesel do Brasil com ênfase nas oleaginosas. **Custos e @gronegocio on line**. v. 4, n. 3. 2008.

SHAY, E.G., Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**. 1993.

SHILENKO, M. P. Chufa (*Cyperus esculentus*) as a source of vegetable fats in a sealed life-support system, Kosm. **Biological Aviakosm Medicine**. v.13, n. 5, p. 70-74. 1979.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5.ed. Rio de Janeiro: Koogan, 1994.

SOUZA, A. G. et al. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**., v. 21, n. 2, p. 265-273. 2004.

STENZEL, T.; FOXON, T.; GROSS, R. Review of renewable energy development In Europe and the US. **DTI Renewables Innovation Review**. 2003.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; FERREIRA, V.F. O biodiesel e a política de C & T brasileira. **Química Nova**. v. 29, p. 1157. 2006.

VEDANA, U. Proácool: Programa Brasileiro de Ácool. **Biodieselbr**. São Paulo. 7.ed. n. 7. 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>>. Acesso em: 14 mai. 2009.

VIDAL, J. W. B. Se aproxima o fim da era dos combustíveis fósseis. **Revista Eco** **21**. n. 100. 2005.

WIKI. E. Fontes de Energia. **Escola BR**, 2008. Disponível em: <http://www.escolabr.com/virtual/wiki/index.php?title=TextosFontes_de_Energia> Acesso em: 07 ago. 2008.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant, **Fuel**, v. 88, n. 2. 2009.

ZIEBA, A.; PACULA, A.; DRELINKIEWICZ, A. **Energy Fuel**. v. 24, p. 634. 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE I

A tabela 16 de saídas e receitas referente à produção do óleo de tiririca, foi calculada em relação a 5 ha de terra para produção de 10.000 L de biodiesel. Para entendimento desta tabela será explicado cada ponto individualmente:

- Preparo do solo: visa a melhoria das condições físicas e químicas para garantir a brotação, o crescimento radicular e o estabelecimento da cultura. Neste valor esta contido o custo de arar e fazer a gradagem da terra;
- Valor do Arrendamento: neste item foi realizada consulta com 4 empresários de compra e venda de terras e arrendamentos da região de Guarapuava, o valor médio é de 35 a 40 sacas de soja (37,5 sacas) /hectare/ano sendo o valor da saca de soja em torno de R\$ 48,89, assim foi calculado o valor do arrendamento para 5 hectares durante 12 meses.
- Custo de Transporte: este item está relacionado ao gasto de combustível para a colheita e o transporte até o galpão para guardar os rizomas.
- Demanda de Fertilizante: estes valores são os mesmo utilizados para uma lavoura de batata inglesa, devido a semelhança entre as culturas.
- Demanda de Agrotóxico: não existe um valor, devido aos agrotóxicos serem usados para controle de pragas, no caso como a tiririca é uma erva daninha este passo é desnecessário.
- Sistema de Irrigação e Energia: neste item foi considerado para o primeiro trimestre o custo de se implantar um sistema de irrigação e nos trimestres posteriores somente o custo com a energia para manter esse sistema funcionando.
- Demanda de Mão de Obra: consideraram-se o número de funcionários utilizados em uma plantação de batata doce, no caso 54 trabalhadores, trabalhando 8 horas por dia e recebendo um salário mínimo por mês, além de ser considerado que estes

trabalhadores levam cerca de 1 dia para colher 1 ha.

- Custo de semente: devido esta planta não precisar de um plantio de semente e sim dos tubérculos que podem ser encontrados em qualquer terreno foi considerado custo zero.
- Extração Mecânica: esta extração é para a obtenção de óleo, por prensagem dos tubérculos, o custo deste processo é cerca de R\$ 20/t, já considerando salário do operador da máquina.
- Venda do óleo: neste caso foi utilizado o valor por litro de óleo igual ao pago pelo óleo da soja R\$ 1,6.
- Venda de sub-produtos: como a composição do farelo da tiririca tem o mesmo destino do farelo de soja, o valor por ha foi considerado o mesmo.
- Investimento/Financiamento: não foi considerada nenhuma maneira de injeção de dinheiro no sistema devido a um agricultor já ter tudo o que é necessário para o plantio.

Já para a tabela 17 de saídas e receitas da produção de biodiesel de tiririca foi levado em consideração:

- Depreciação (imóvel/usina): neste item foi considerado que para uma usina de produção de biodiesel que custe em torno de 500 mil reais, com um índice de depreciação de 1%/ano.
- Óleo: valor pago ao produtor de óleo de tiririca.
- Controle de qualidade do óleo: valor gasto para se fazer uma análise completa do óleo por uma empresa terceirizada.
- Álcool: neste caso o álcool utilizado foi o metanol, devido aos estudo deste trabalho

ser com metanol, além de ser considerado que foram necessário três processos de transesterificação.

- Catalisador: valor do metóxido de sódio, utilizado na catálise alcalina do processo de transesterificação.
- Controle de qualidade do biodiesel: valor correspondente a uma análise completa do biodiesel, para garantir a qualidade deste biocombustível.
- Mão de Obra: neste caso foi calculado o valor para manter dois trabalhadores de nível técnico.
- Uso de antioxidantes: neste item refere-se ao valor da compra de antioxidantes para serem adicionados ao biodiesel para que este esteja dentro das especificações exigidas pela ANP.
- Venda do biodiesel (leilão): visto que o biodiesel será produzido pela agricultura familiar este receberá um selo, assim poderá ser vendido por leilões organizados pela ANP, assim foi utilizado o valor pago leilão de setembro de 2011.
- Venda da Glicerina: é a venda do co-produto do biodiesel, devido a sua grande oferta no mercado se conseguem preços baixo para venda.

ANEXOS

Anexo I - Curriculum Vitae - André Lazarin Gallina

Dados Pessoais

Nome André Lazarin Gallina
Nascimento 08/11/1988 - São Lourenço do Oeste/SC - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

- 2010 - 2011** Mestrado em Bioenergia (03/10 a 12/11). Bolsista Capes.
 Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil
 Título: Uma alternativa sustentável para produção de biodiesel: *Cyperus esculentus*
 Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
- 2006 - 2009** Graduação em Química.
 Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil
 Título: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DO BIODIESEL GERADO A PARTIR DA PLANTA *Cyperus esculentus*
 Orientador: Paulo Rogerio Pinto Rodrigues
-

Atuação profissional

1. Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO

Projetos

- 2010 - 2011** Produção de biodiesel com óleo da alga *Spyrogyra* sp
- Descrição: Uso de algas para produção de biodiesel.
 Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
 Alunos envolvidos: Graduação (1); Mestrado acadêmico (1); Doutorado (1);
 Integrantes: André Lazarin Gallina; Cunha da, M. T.; Paulo Rogério Pinto Rodrigues (Responsável); Cynthia Fürstenberge
 Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq
- 2009 - 2012** Desenvolvimento de processos nanocerâmicos alternativos e inovadores em tratamento de superfícies metálicas

Descrição: Este projeto trata do desenvolvimento de um novo produto dentro da linha de trabalho da Tecnoquisa, de tratamento de superfícies metálicas, referente à substituição de processos tradicionais de fosfatização de cromatização. O Projeto é uma transferência de tecnologia de interação UNIVERSIDADE - EMPRESA, Unicentro - Tecnoquisa.- PAPPE III subveção Paraná- FIEP/SEBRAE / FINEP/2010.
 Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (2); Mestrado acadêmico (1); Doutorado (2);
 Integrantes: André Lazarin Gallina; Paulo Rogério Pinto Rodrigues (Responsável); Cunha, Maico Taras da; Marilei Fátima de Oliveira
 Financiador(es):

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Maia, Elaine Cristina R., Borsato, Dionísio, Moreira, Ivanira, Spacino, Kelly Roberta, Rodrigues, Paulo Rogério P., Gallina, André Lazarin
 Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. Fuel Processing Technology. , v.92, p.1750 - 1755, 2011.
2. GALLINA, A. L., Stroparo, Erivelton César, Cunha, Maico Taras da, Rodrigues, Paulo Rogério Pinto A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. Revista da Escola de Minas (Impresso). , v.63, p.1 - 3, 2010.

Artigos em revistas (Magazine)

1. GALLINA, A. L. Produção de Biodiesel a partir do óleo da erva daninha Cyperus esculentus. Olimpíada de inovação tecnológica da Unicentro. Guarapuava - PR, p.20 - 20, 2010.

Produção Técnica

Produtos tecnológicos com registro ou patente

1. RODRIGUES, P. R. P., GALLINA, A. L., STROPARO, E. C., VIOMAR, A., GOMES, E. C., TUSSOLINI, M., Cunha da, M. T.
Técnica eletrocinética ultra-rápida de monocamadas auto-organizáveis (SAM) em metais, 2009