

Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR PROCESSO NÃO  
CATALÍTICO COM ETANOL SUPERCRÍTICO A PARTIR DO  
ÓLEO DE TUNGUE (*Vernicia fordii*) BRUTO E *IN SITU***

Jonathan dos Santos Girardi

Florianópolis  
2015



Jonathan dos Santos Girardi

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR PROCESSO NÃO  
CATALÍTICO COM ETANOL SUPERCRÍTICO A PARTIR DO  
ÓLEO DE TUNGUE (*Vernicia fordii*) BRUTO E *IN SITU***

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Girardi, Jonathan dos Santos

Produção de Biodiesel por Processo não Catalítico com Etanol Supercrítico a partir do Óleo de Tungue (*Vernicia fordii*) Bruto e *in situ* / Jonathan dos Santos Girardi ; orientador, Ariovaldo Bolzan - Florianópolis, SC, 2015.

197 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Tungue. 4. *In situ*. 5. Óleo bruto. 6. Ésteres etílicos de ácidos graxos. I. Bolzan, Ariovaldo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**Produção de Biodiesel por Processo não Catalítico com Etanol Supercrítico a partir do Óleo de Tungue (*Vernicia fordii*) Bruto e *in situ***

por

**Jonathan dos Santos Girardi**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**Coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cristiane da Costa Bresolin

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Irede Angela Lucini Dalmolin

---

Prof. Dr. Toni Luis Benazzi

**Florianópolis, 10 de Julho de 2015**



Este trabalho é dedicado aos meus  
familiares.





## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao professor Ariovaldo, pela orientação, apoio e incentivo.

Aos colegas e amigos que passaram pelo Laboratório de Controle de Processos durante o período do doutorado.

À Débora de Costa, pelo auxílio na execução de toda parte experimental, pela amizade e parceria.

Ao colega Carlos Alberto Claumann, pela amizade, auxílio e colaboração ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho de pesquisa.



## RESUMO

O trabalho teve como objetivo avaliar o rendimento de biodiesel produzido a partir da transesterificação não catalítica do óleo de tungue bruto e *in situ* sob condições supercríticas do etanol, bem como verificar a influência das condições operacionais sobre o perfil dos ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE). Para executar as reações de transesterificação com etanol supercrítico foi desenvolvida uma unidade experimental multipropósito com reator batelada (500 ml) e sistema de aquisição e monitoramento da pressão, temperatura e tempo de reação. O planejamento fatorial  $2^3$  completo com ponto central foi empregado com o intuito de avaliar a influência das condições operacionais. Quando foi utilizado o óleo bruto, avaliou-se o efeito da razão molar de óleo/álcool (1/18 e 1/42), temperatura (290 °C e 330 °C) e tempo de reação (5 min e 55 min), e quando o óleo *in situ* (semente) foi a matéria-prima, foram avaliados a razão da massa por volume (1/10 e 1/30), temperatura (270 °C e 310 °C) e granulometria (8-10 mesh e inteira). A caracterização e quantificação dos FAEE foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama (GC-FID). Foram determinadas as curvas analíticas para os ésteres etílicos dos ácidos: láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico e araquidônico. As condições operacionais exerceram grande influência sobre o rendimento do biodiesel de tungue. A transesterificação a partir do óleo bruto propiciou rendimentos de até 95,7% na condição de ponto central (1/30, 310 °C e 30 min) e a análise de variância ao nível de 95% indicou que o tempo de reação não exerce influência significativa na faixa investigada. Em relação ao perfil de FAEE, o teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade indicou diferenças significativas entre as médias. Ésteres etílicos de ácidos graxos saturados são influenciados positivamente pelo acréscimo da temperatura e tempo de reação, aumentando seus teores, enquanto que, os teores de insaturados decrescem. A transesterificação *in situ* do óleo de tungue proporcionou atingir rendimentos de até 94,0%. As análises estatísticas indicaram que a granulometria investigada não exerce influência sobre o rendimento e perfil de FAEE. A biomassa residual de tungue, obtida após o processo de transesterificação *in situ*, possui elevado valor energético, com poder calorífico superior de 8.124 kcal/kg.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Tungue. *In situ*. Óleo bruto. Ésteres etílicos de ácidos graxos.



## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the yield of biodiesel produced from non-catalytic transesterification of raw crude tung oil and *in situ* oil, under supercritical conditions of ethanol, as well to determine the influence of the operating conditions on the profile of ethyl esters of fatty acids (FAEE). To perform the transesterification reactions with supercritical ethanol it developed a multipurpose experimental unit with batch reactor (500 ml) and system of the acquisition and monitoring of pressure, temperature and reaction time. A 2<sup>3</sup> factorial design with central point was applied in order to evaluate the influence of operating conditions. When the crude oil was used as raw material were evaluated the molar ratio of oil/alcohol (1/18 and 1/42), temperature (290 °C and 330 °C) and reaction time (5 min and 55 min). When used *in situ* oil was evaluated the mass/volume ratio (1/10 and 1/30), temperature (270 °C to 310 °C) and particle size (8-10 mesh and whole). The characterization and quantification of esters were performed by gas chromatography coupled with a flame ionization detector employing the method of internal standardization with methyl heptadecanoate. Were determined the analytical curves for the ethyl esters of fatty acids: lauric, myristic, palmitic, palmitoleic, stearic, oleic, linoleic, linolenic and arachidonic. Operational conditions have exerted great influence on the yield of biodiesel of tung. The transesterification from crude oil afforded yields of up to 95.7% in the central point of condition (1/30, 310 °C and 30 min) and the analysis of variance at 95% indicated that the reaction time had no influence significantly in the investigated range. Regarding the profile of FAEE, the Tukey test at 5% probability indicated significant differences between means. Ethyl esters of saturated acids are positively influenced by increased temperature and reaction time, while the content of the unsaturated decrease. The *in situ* transesterification of tung oil afforded achieve yields of up to 94.0%. Statistical analysis indicated that the particle size investigated had no influence on yield and FAEE profile. The residual biomass tung originated from the process of the *in situ* transesterification possesses high energetic value, with superior calorific power of 8,124 kcal/kg.

**Keywords:** Biodiesel. Tung. *In situ*. Crude oil. Ethyl esters of fatty acids.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Detalhe das folhas de tungue em forma de coração.....	35
Figura 2 - Flores do tungue: (a) feminina e (b) masculina. ....	36
Figura 3 - Fruto do tungue verde e maduro.....	36
Figura 4 – Fruto de tungue: em destaque pericarpo, semente e amêndoa. .....	37
Figura 5 - Estados fenológicos da cultura do tungue: (a) dormência, (b) floração e (c) desenvolvimento do fruto.....	37
Figura 6 - Plantação de tungue no período de floração.....	38
Figura 7 - Óleo extraído das amêndoas do tungue.....	40
Figura 8 - Ácido cis, trans, trans,-9, 11, 13,-octadecatrienóico.....	41
Figura 9 - Distribuição geográfica da cultura do tungue no mundo.....	43
Figura 10 - Região de cultivo de tungue no Rio Grande do Sul.....	45
Figura 11 - Colheita do tungue em plantações em (a) Fagundes Varela (2010) e (b) Florida (1946).....	45
Figura 12 - Área cultivada, produção e rendimento da lavoura de tungue no Brasil.....	46
Figura 13 - Rotas tecnológicas para conversão de biomassa em energia. .....	48
Figura 14 - Obrigatoriedade da adição do biodiesel no diesel mineral.	52
Figura 15 - Localização das plantas de produção de biodiesel no Brasil. .....	53
Figura 16 - Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.....	56
Figura 17 - Evolução da produção, demanda compulsória e capacidade nominal de produção de biodiesel no Brasil.....	57
Figura 18 - Rotas tecnológicas para produção de biodiesel.....	58
Figura 19 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	59
Figura 20 - Etapas envolvidas na reação de transesterificação.....	60
Figura 21 - Esterificação de ácidos graxos livres.....	62
Figura 22 - Reações indesejadas durante a produção de biodiesel.....	63
Figura 23 - Processo de transesterificação <i>in situ</i> versus convencional.	69
Figura 24 - Óleo bruto e sementes de tungue ( <i>Vernicia fordii</i> ).....	71
Figura 25 - Amostras de tungue classificadas quanto a granulometria.	72

Figura 26 - Reator batelada Inconel 243HC5. .... 74

Figura 27 - Montagem da unidade experimental multipropósito. .... 75

Figura 29 - Unidade experimental utilizada para transesterificação não catalítica com álcool supercrítico..... 81

Figura 30 - Interface gráfica utilizada para aquisição e controle. .... 82

Figura 31 – Frascos utilizados no armazenamento das amostras..... 82

Figura 32 - GC-FID utilizado para análises das amostras..... 83

Figura 33 - Vials contendo as misturas padrões de FAEE nas concentrações avaliadas. .... 85

Figura 28 - Diagrama do aparato experimental multipropósito desenvolvido para reações em condições de elevada temperatura e pressão. .... 95

Figura 34 - Acompanhamento da condição operacional (corrida experimental 09). .... 96

Figura 35 - Separação de fases após transesterificação do óleo bruto de tungue: (a) corrida 07 e (b) corrida 09. .... 97

Figura 36 - Separação de fases após transesterificação do óleo *in situ* de tungue: corrida 09T..... 98

Figura 37 - Cromatograma do biodiesel de tungue obtido com etanol supercrítico..... 99

Figura 38 - Cromatograma contendo os padrões de ésteres etílicos de ácidos graxos e padrão interno..... 100

Figura 39 - Curva analítica para o etil estearato (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>). .... 101

Figura 40 - Diagrama de Pareto para os fatores avaliados na transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue..... 109

Figura 41 - Valores preditos em função dos valores de rendimento de biodiesel etílico obtido a partir do óleo bruto de tungue..... 110

Figura 42 - Valores previstos para o rendimento de biodiesel obtido a partir da transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue. .... 111

Figura 43 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função da razão molar de óleo/álcool: (a) 1/18, (b) 1/30 e (c) 1/42..... 113

Figura 44 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função do tempo de reação: (a) 5 min, (b) 30 min e (c) 55 min. .... 114



Figura 45 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função da temperatura: (a) 290 °C, (b) 310 °C e (c) 330 °C.....	115
Figura 46 - Diagrama de Pareto para os fatores avaliados na transesterificação não catalítica do óleo de tungue <i>in situ</i> .....	124
Figura 47 - Valores preditos em função dos valores de rendimento de biodiesel etílico obtido a partir do óleo de tungue <i>in situ</i> (amêndoas).125	
Figura 48 - Valores previstos para o rendimento de biodiesel obtido a partir da transesterificação não catalítica do óleo de tungue <i>in situ</i> . ...	126
Figura 49 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo <i>in situ</i> em função da razão de semente/álcool: (a) 1/10, (b) 1/20 e (c) 1/30. ....	127
Figura 50 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo <i>in situ</i> em função da granulometria: (a) 8-10 mesh, (b) 4° parte e (c) inteira. ....	128
Figura 51 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo <i>in situ</i> em função da temperatura: (a) 270 °C, (b) 290 °C e (c) 310 °C.....	129
Figura 52 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função da razão molar na condição de 55 min e 330 °C. ....	134
Figura 53 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função da temperatura na condição de 55 min e razão molar de 1/42. ....	135
Figura 54 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função do tempo de reação na condição de 330 °C e razão molar de 1/42. ....	135
Figura 55 – Amostra da semente de tungue moída antes (a) e depois (b) da transesterificação não catalítica do óleo de tungue <i>in situ</i> (corrida 09T).....	141
Figura 57 - Corrida 01: condição experimental.....	175
Figura 58 - Corrida 02: condição experimental.....	175
Figura 59 - Corrida 03: condição experimental.....	176
Figura 60 - Corrida 04: condição experimental.....	176
Figura 61 - Corrida 05: condição experimental.....	177
Figura 62 - Corrida 06: condição experimental.....	177
Figura 63 - Corrida 07: condição experimental.....	178
Figura 64 - Corrida 08: condição experimental.....	178
Figura 65 - Corrida 09: condição experimental.....	179

Figura 66 - Corrida 10: condição experimental. ....	179
Figura 67 - Corrida 11: condição experimental. ....	180
Figura 68 - Corrida 12: condição experimental. ....	181
Figura 69 - Corrida 13: condição experimental. ....	181
Figura 70 - Corrida 14: condição experimental. ....	182
Figura 71 - Corrida 15: condição experimental. ....	182
Figura 72 - Corrida 16: condição experimental. ....	183
Figura 73 - Corrida 17: condição experimental. ....	183
Figura 74 - Corrida 18: condição experimental. ....	184
Figura 75 - Corrida 19: condição experimental. ....	184
Figura 76 - Corrida 20: condição experimental. ....	185
Figura 77 - Corrida 21: condição experimental. ....	185
Figura 78 - Corrida 22: condição experimental. ....	186
Figura 79 - Corrida 23: condição experimental. ....	186
Figura 80 - Corrida 24: condição experimental. ....	187
Figura 81 - Corrida 25: condição experimental. ....	187
Figura 82 - Corrida 26: condição experimental. ....	188
Figura 83 - Corrida 27: condição experimental. ....	188
Figura 84 - Corrida 28: condição experimental. ....	189
Figura 85 - Corrida 29: condição experimental. ....	189
Figura 86 - Corrida 30: condição experimental. ....	190
Figura 87 - Corrida 31: condição experimental. ....	190
Figura 88 - Corrida 32: condição experimental. ....	191
Figura 89 - Corrida 33: condição experimental. ....	191
Figura 90 - Corrida 34: condição experimental. ....	192
Figura 91 - Corrida 35: condição experimental. ....	192
Figura 92 - Curva analítica para o etil dodecanoato.....	193
Figura 93 - Curva analítica para o etil miristato.....	193
Figura 94 - Curva analítica para o etil palmitato.....	194
Figura 95 - Curva analítica para o etil palmitoleato.....	194
Figura 96 - Curva analítica para o etil estearato.....	195
Figura 97 - Curva analítica para o etil oleato.....	195
Figura 98 - Curva analítica para o etil linoleato.....	196

Figura 99 - Curva analítica para o etil linolenato. ....	196
Figura 100 - Curva analítica para o etil araquidônico. ....	197



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Participações regionais das matérias-primas processadas na produção de biodiesel em julho 2014 (%).	55
Tabela 2 – Características do processo de produção do biodiesel catalítico e supercrítico.	66
Tabela 3 - Propriedades críticas dos álcoois utilizados na transesterificação supercrítica.	66
Tabela 6 – Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial utilizando óleo bruto como matéria-prima.	76
Tabela 7 - Planejamento experimental aplicando óleo bruto de tungue como matéria-prima.	77
Tabela 8 - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial utilizando óleo <i>in situ</i> como matéria-prima.	78
Tabela 9 - Planejamento experimental utilizando óleo de tungue <i>in situ</i> como matéria-prima.	79
Tabela 10 - Condições experimentais utilizando óleo de tungue <i>in situ</i> como matéria-prima.	80
Tabela 11 - Concentrações utilizadas no desenvolvimento das curvas analíticas.	85
Tabela 12 - Rendimento do fruto de tungue.	87
Tabela 13 - Perfil de ácidos graxos no óleo de tungue.	90
Tabela 14 - Parâmetros físico-químicos do óleo bruto de tungue.	91
Tabela 4 – Corridas realizadas durante os testes da unidade experimental.	93
Tabela 5 – Corrida experimental teste com óleo de tungue <i>in situ</i> (semente) como matéria-prima.	94
Tabela 15 – Tempos de retenção dos padrões analíticos dos ésteres utilizados.	100
Tabela 16 – Parâmetros da curva analítica para os ésteres etílicos de ácidos graxos avaliados.	102
Tabela 17 - Rendimento de biodiesel obtido a partir do planejamento experimental proposto utilizando o óleo bruto de tungue como matéria-prima.	103
Tabela 18 – Análise de variância em relação ao rendimento obtido utilizando óleo bruto como matéria-prima.	107

Tabela 19 - Estimativa do efeito das variáveis e suas interações no rendimento do biodiesel de tungue obtido a partir do óleo bruto.....	108
Tabela 20 - Rendimento de biodiesel obtido a partir do planejamento experimental proposto utilizando o óleo de tungue <i>in situ</i> como matéria-prima. ....	116
Tabela 21 – Dados disponíveis na literatura sobre a produção de biodiesel a partir do óleo <i>in situ</i> obtido por transesterificação catalítica convencional. ....	118
Tabela 22 - Rendimento de biodiesel obtido na transesterificação não catalítica do óleo de tungue <i>in situ</i> . ....	120
Tabela 23 – Análise de variância em relação ao rendimento obtido utilizando óleo <i>in situ</i> como matéria-prima.....	123
Tabela 24 - Estimativa do efeito das variáveis e suas interações no rendimento do biodiesel de tungue obtido a partir do óleo <i>in situ</i> . ....	123
Tabela 25 – Perfil de FAEE e desvio padrão obtidos na transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue.....	132
Tabela 26 – Perfil de FAME obtidos por diferentes pesquisadores após transesterificação catalítica do óleo de tungue.....	137
Tabela 27 – Perfil de FAEE e desvio padrão obtidos na transesterificação não catalítica do óleo de tungue <i>in situ</i> . ....	139
Tabela 28 - Poder calorífico superior em diferentes fontes de biomassa. ....	141

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society - Sociedade Americana de Oleoquímica
ASTM	American Society for Testing and Materials - Sociedade Americana para Testes de Materiais
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONTUNG	Cooperativa dos Plantadores de Tungue Paulo Monteiro de Barros
EN	European Standard – Norma Européia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester - Éster Etilico de Ácido Graxo
FAME	Fatty Acid Methyl Ester - Éster Metílico de Ácido Graxo
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FFA	Free Fatty Acids - Ácidos Graxos Livres
GC-FID	Gas Chromatography and Flame Ionization Detector - Cromatografia Gasosa e Detector de Ionização em Chama
GC-MS	Gas Chromatography and Mass Spectrometry - Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massa
GL	Graus de Liberdade
GREENTEC	Laboratório de Tecnologias Verdes
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization - Organização Internacional de Normalização
ITIS	Integrated Taxonomic Information System - Sistema Integrado de Informação Taxonômica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
MME	Ministério de Minas e Energia
MQ	Média dos Quadrados
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

PCS	Poder Calorífico Superior
PI	Padrão Interno (metil heptadecanoato)
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar
SQ	Soma dos Quadrados
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná



## LISTA DE SIMBOLOS

% b.u.	Percentual base úmida
% w/v	Percentual massa/volume
$\mu\text{l}$	Microlitro
$\mu\text{m}$	Micrometro
ANOVA	Análise de Variância
$A_{IS}$	Área do padrão interno
B100	Biodiesel puro
bar	Bar
BX	Biodiesel onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel, o qual é misturado ao diesel do petróleo
c	Coefficiente estimado
C	Teor de ésteres na amostra
cm/s	Centímetro por segundo
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
$C_{IS}$	Concentração da solução de padrão interno
DP	Desvio Padrão Relativo
$dp^1$	Erro padrão do erro puro
$dp^2$	Erro padrão do coeficiente
F	Teste F
g	Gramas
g I <sub>2</sub> /100g	Gramas de Iodo por cem gramas
h	Horas
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
ID	Identificação dos Picos Cromatográficos
K	Kelvin
kcal/kg	Quilocaloria por quilograma
kg	Quilogramas
kg/ha	Quilograma por hectare
kg/m <sup>3</sup>	Quilograma por metro cúbico
kHz	Quilohertz
KOH	Hidróxido de Potássio
kV	Quilovolt
m	Massa de amostra
m	Metro
MPa	Mega Pascal
mg	Miligramas
mg KOH/g	Miligramas de hidróxido de potássio por grama
mg/ml	Miligramas por mililitro

min	Mínutos
ml	Mililitros
mm	Milímetro
mm <sup>2</sup> /s	Milímetro quadrado por segundo
mol	Mol
nd	Não detectado
NaOH	Hidróxido de Sódio
°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius por minuto
p	Valor-p
PC	Ponto central
r	Coefficiente de Correlação
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
ΣA	Área total dos ésteres
t	Tempo
t	Tonelada
T	Temperatura
t/ano	Toneladas por ano
t/ha	Toneladas por hectare
t`	teste t
t <sub>r</sub>	Tempo de retenção
V <sub>IS</sub>	Volume utilizado da solução de padrão interno
W	Watt

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS .....	31
1.1.1 Objetivo Geral .....	31
1.1.2 Objetivos Específicos.....	31
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
2.1 TUNGUE .....	33
2.1.1 Características botânicas .....	34
2.1.2 Aspectos agronômicos .....	37
2.1.3 Óleo de tungue .....	40
2.1.4 Distribuição geográfica .....	42
2.1.5 Tungue no Brasil .....	43
2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS .....	47
2.2.1 Biodiesel .....	49
2.2.1.1 Regulamentação no Brasil.....	51
2.2.1.2 Produção de Biodiesel no Brasil .....	53
2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	57
2.3.1 Transesterificação .....	59
2.3.2 Esterificação.....	61
2.3.3 Processo catalítico .....	62
2.3.4 Processo não catalítico .....	64
2.3.4.1 Condição supercrítica .....	64
2.3.5 Transesterificação <i>in situ</i> .....	67
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>71</b>
3.1 ÓLEO BRUTO E SEMENTES DE TUNGUE .....	71
3.1.1 Determinação da umidade e teor de óleo nas sementes .....	72
3.1.2 Determinação do perfil de ácidos graxos do óleo de tungue...	73
3.1.3 Caracterização físico-química do óleo de tungue .....	73
3.2 DESENVOLVIMENTO DA UNIDADE EXPERIMENTAL .....	73
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	76
3.3.1 Planejamento experimental utilizando óleo bruto.....	76
3.3.2 Planejamento experimental utilizando óleo <i>in situ</i> (semente).	78

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	80
3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS ÉSTERES .....	83
<b>3.5.1 Determinação do rendimento de éster na amostra.....</b>	<b>84</b>
<b>3.5.2 Determinação do perfil de ésteres na amostra.....</b>	<b>84</b>
3.6 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO .....	85
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
4.1 UMIDADE E TEOR DE ÓLEO NAS SEMENTES .....	87
4.2 PERFIS DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO.....	89
4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO BRUTO .....	91
4.4 TESTES PRELIMINARES DA UNIDADE EXPERIMENTAL ...	92
4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO CATALÍTICA .....	95
4.6 ANÁLISES CROMATOGRÁFICA DAS AMOSTRAS .....	98
<b>4.6.1 Cromatograma característico do biodiesel de tungue.....</b>	<b>98</b>
<b>4.6.2 Curva analítica para os ésteres avaliados .....</b>	<b>99</b>
4.7 RENDIMENTO DE BIODIESEL .....	102
<b>4.7.1 Rendimentos de biodiesel obtidos a partir do óleo bruto .....</b>	<b>102</b>
4.7.1.1 Análise estatística dos dados obtidos a partir do óleo bruto....	106
<b>4.7.2 Rendimentos de biodiesel obtidos a partir do óleo <i>in situ</i>.....</b>	<b>116</b>
4.7.2.1 Análise estatística dos dados obtidos a partir do óleo <i>in situ</i> ..	122
4.8 PERFIS DE ÉSTERES NAS AMOSTRAS.....	131
<b>4.8.1 Perfis de FAEE obtidos a partir do óleo bruto.....</b>	<b>131</b>
<b>4.8.2 Perfis de FAEE obtidos a partir do óleo <i>in situ</i> .....</b>	<b>138</b>
4.9 PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO SÓLIDO DE TUNGUE	140
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>145</b>
<b>6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>147</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>149</b>
<b>ANEXO A – Regulamento Técnico ANP N° 3/2014.....</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE A – Condições operacionais (Óleo Bruto) .....</b>	<b>175</b>
<b>APÊNDICE B – Condições operacionais (Óleo <i>In Situ</i>) .....</b>	<b>181</b>
<b>APÊNDICE C – Curvas analíticas para os padrões de FAEE.....</b>	<b>193</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia mundial consumida atualmente tem origem em combustíveis fósseis como o petróleo, gás natural e seus derivados. Estes combustíveis permitem a existência de meios de transporte rápidos e eficientes, bem como a execução de boa parte das atividades industriais. No entanto, as reservas de combustíveis fósseis são finitas, com esgotamento previsto para as próximas décadas, o que ameaça o desenvolvimento sustentável da economia mundial e gera insegurança energética principalmente nos países que dependem da importação do petróleo (SHAFIEE; TOPAL, 2009). Além disso, o uso de combustíveis fósseis é a principal fonte de gases que causam mudanças climáticas e o aquecimento global (NEL; COOPER, 2009). Para contornar estes problemas, a estratégia mais racional é promover a substituição destes combustíveis por outros que venham a ser obtidos com base em matéria orgânica renovável (biomassa), da qual, no passado distante, os combustíveis fósseis foram produzidos pela natureza.

O biodiesel é uma alternativa viável economicamente e com significativo potencial de expansão para substituição do diesel do petróleo. A capacidade produtiva e o uso de biodiesel como combustível veicular são praticados regularmente no Brasil desde 2005 com notável evolução, graças ao aumento periódico da obrigatoriedade de adição na mistura com o diesel mineral. Atualmente, o diesel contém 7,0% de biodiesel em sua composição, o que consolida esse biocombustível como uma importante fonte de energia renovável presente na matriz energética brasileira (BRASIL, 2014).

Quimicamente o biodiesel é constituído por ésteres de ácidos graxos obtidos pelo processo de transesterificação de um óleo com um álcool em condições de reação específicas. Esta reação pode ser conduzida na presença ou não de catalisadores. A transesterificação com a utilização de catalisadores, em especial a catálise básica, é empregada na grande maioria dos processos industriais. Porém, em processos catalíticos, matérias-primas de baixa qualidade, presença de água e óleos não tratados, com grandes quantidades de ácidos graxos livres, potencializam reações indesejadas. Essas reações secundárias consomem parte do catalisador, o que diminui o rendimento da transesterificação e aumenta a viscosidade da mistura reacional, formando géis e dificultando os processos de separação do glicerol, recuperação do catalisador e purificação do biodiesel. Associado a todos estes fatores, há de se destacar também o custo do catalisador e a

necessidade de tratamento do efluente gerado durante as etapas de separação, especialmente no processo de catálise ácida (FERRARI; PIGHINELLI; PARK, 2011).

Assim sendo, o desenvolvimento de processos de transesterificação não catalítica de óleos, com vistas à produção de biodiesel, é de grande interesse ao setor petroquímico. Como alternativa, destaca-se a transesterificação não catalítica utilizando álcool em estado supercrítico. Dentre as vantagens deste processo destacam-se: a não formação de sabões ou emulsões e conseqüente não necessidade de neutralização e lavagem, facilitando a purificação do biodiesel; o tempo de reação é muito inferior quando comparado aos processos catalíticos; e a reação não é susceptível à presença de ácidos graxos livres e água, desta forma, podem ser utilizadas com eficiência matérias-primas sem qualquer tratamento prévio (óleo bruto) (SAKA; KUDIANA, 2001).

As características do biodiesel obtido após a reação de transesterificação vão depender também do álcool empregado no processo. Atualmente a produção industrial utiliza o metanol que, apesar do baixo custo, possui elevada toxicidade e tem sua origem no petróleo, mantendo a dependência dos combustíveis fósseis. Alternativamente é possível utilizar o álcool etílico com sucesso na obtenção de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE). O etanol é obtido a partir de fontes agrícolas renováveis, atingindo total independência de álcoois a base de petróleo, o que colabora na obtenção do biodiesel de forma sustentável. Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais deste álcool a partir da cana de açúcar (CARELS, 2011).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo é obtido a partir de culturas agrícolas alimentares clássicas, como por exemplo, a canola, o girassol, a palma e a soja. Como consequência, a despesa com a matéria-prima chega a representar 80% do custo de produção (GUDE et al., 2013). Assim sendo, os processos atuais de produção não podem ser considerados sustentáveis economicamente, uma vez que exigem subsídios do governo para que se tornem rentáveis aos produtores e para que estejam disponíveis ao consumidor final a preços acessíveis (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). A produção de biodiesel deve ser sustentável e considerar aspectos como a eficiência energética do processo produtivo e a utilização de matérias-primas de baixo custo (óleos não comestíveis), altamente energéticas e de fontes renováveis. Desta forma, torna-se necessário a aplicação de novas matérias-primas potencialmente viáveis para produção de biodiesel.

Dentre as oleaginosas, o tungue (*Vernicia fordii*) se apresenta como uma boa alternativa a ser investigada, pois possui elevado

rendimento de óleo em suas amêndoas (53,0% a 60,0%) e não é utilizado pela indústria alimentícia. O tungue é uma planta nativa do continente asiático, com grande concentração na região sudoeste da China (HARTMANN et al., 2013). Além disso, se adaptou muito bem ao clima da região sul do Brasil, possibilitando elevados rendimentos da produção sem grande investimento no cultivo (EMBRAPA, 2013).

Uma maneira de reduzir ainda mais os custos de produção é a simplificação do processo de obtenção do óleo para produção do biodiesel empregando o método de transesterificação *in situ*. Neste processo faz-se a transesterificação direta do óleo contido nas sementes, eliminando etapas de extração e refino e tornando-o economicamente mais vantajoso (GAMA; GIL; LACHTER, 2010).

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho objetiva investigar a aplicação do óleo não comestível de tungue (*Vernicia fordii*), bruto ou *in situ*, na produção de ésteres de ácidos graxos obtidos por processo não catalítico com etanol supercrítico. Destaca-se assim a total independência dos combustíveis fósseis, haja visto que o biodiesel foi produzido utilizando apenas matérias-primas de fontes renováveis.

O documento foi redigido em seis capítulos, onde são descritos os objetivos, revisão bibliográfica, material e métodos, resultados e discussões, as considerações finais e as sugestões de trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal é avaliar o rendimento da produção de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de tungue bruto ou *in situ* por transesterificação não catalítica com etanol supercrítico.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Determinar as propriedades físico-químicas e o perfil de ácidos graxos do óleo bruto de tungue;
- b. Desenvolver uma unidade experimental multipropósito para transesterificação não catalítica com álcool supercrítico utilizando óleo bruto e *in situ*;
- c. Desenvolver a metodologia de análise cromatográfica e as curvas analíticas para os ésteres etílicos de ácidos graxos selecionados;

- d. Determinar o rendimento de biodiesel obtido por meio da transesterificação não catalítica do óleo de tungue bruto e *in situ*;
- e. Determinar o perfil de ésteres etílicos obtidos por meio da transesterificação não catalítica do óleo de tungue bruto e *in situ*;
- f. Investigar os efeitos das variáveis operacionais da transesterificação não catalítica com álcool supercrítico sobre o rendimento e composição dos ésteres etílicos de ácidos graxos;
- g. Determinar o poder calorífico superior do resíduo sólido resultante da produção do biodiesel a partir da semente de tungue (*in situ*).



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica acerca do tungue, biocombustíveis e os processos de produção do biodiesel, incluindo a transesterificação supercrítica não catalítica a partir da aplicação do óleo bruto e *in situ* como matéria-prima.

### 2.1 TUNGUE

O tungue é uma planta nativa do continente asiático, com grande concentração na região sudoeste da China. Os primeiros relatos da utilização do tungue ocorreram no vale do Yang-Tzé, provável origem da planta. Ainda no século XIII, a população local já utilizava o óleo de tungue na calafetação de seus barcos. A partir da Primeira Guerra Mundial, junto com a crise energética, devido ao elevado preço do petróleo, surge o interesse no uso de óleos vegetais para produção de biocombustíveis. Com isso, o óleo de tungue passou a ser uma das principais matérias-primas para produção de misturas combustíveis de hidrocarbonetos obtidos pelo processo de craqueamento. (PEIXOTO, 1973 e CHANG; WAN, 1947).

Devido ao tungue ser uma planta nativa no país, a China sempre se manteve como grande produtor do óleo. Existem registros que datam de 1869, indicando que os Estados Unidos foram um dos primeiros países a importar o óleo de tungue chinês, o qual era muito utilizado na indústria química. No ano de 1904 as primeiras árvores do tungue foram trazidas ao país, as quais se adaptaram melhor na região sudeste. A dificuldade de importar o óleo da China durante o período da Segunda Guerra Mundial, fez com que o cultivo do tungue fosse incentivado em estados como Louisiana, Mississippi, Florida, Alabama, Georgia e no Texas, em especial no estado do Mississippi (CARTER; HOUSE; LITTLE, 1998).

Os Estados Unidos foram grandes produtores de tungue durante o período de 1930 a 1972, porém devido a dificuldades climáticas enfrentadas, principalmente na década de 60 durante a floração das plantas, grande maioria das lavouras foi destruída, o que levou os produtores a abandonarem o cultivo (GLASER, 1996; PEABODY, 2007). Apesar dos agricultores americanos terem deixado de lado a produção do tungue, os EUA tiveram grande influência na disseminação desta cultura. Foram através de sementes e mudas trazidas de plantações americanas, que países como o Brasil, Argentina e Paraguai, se tornaram

grandes produtores e também fornecedores do óleo de tungue para a indústria americana (CARTER; HOUSE; LITTLE, 1998).

O mercado por óleo de tungue mudou dramaticamente durante a metade do século passado. Em 1947 a indústria americana consumiu 60.000 t do óleo, sendo que cerca de 75% era utilizado na produção de tintas e vernizes, enquanto 10% pela indústria de resinas. No entanto, com o surgimento de substitutos sintéticos de baixo custo e a evolução das tintas látex a base de água, o óleo de tungue foi gradativamente substituído. Em 1961 o consumo já havia caído a 16.000 t/ano, contribuindo para o abandono do cultivo por parte dos produtores americanos. A redução do consumo atingiu aproximadamente 93% no ano de 1994, quando a indústria dos EUA consumiu apenas 4.200 t do óleo de tungue (GLASER, 1996).

Apesar do grande potencial de produção do tungue, fica evidente a necessidade de se buscar novas aplicações para esta matéria-prima. Tanto o óleo, quanto a semente, não devem ser utilizados para fins alimentícios devido a presença na sua constituição de componentes tóxicos derivados do forbol. O forbol é um diterpeno de origem vegetal com capacidade de promover tumores. Todas as partes da planta são venenosas, porém normalmente são as sementes que estão envolvidas na maioria dos casos de exposição humana. Logo após a ingestão, desenvolve-se a sensação de desconforto, calor e náuseas. Esses sintomas podem ser seguidos por vômitos, câibras abdominais, diarreia, desidratação e desequilíbrio eletrolítico (NELSON; SHIH; BALICK, 2007; LIN et al., 1996).

A produção de biocombustível a partir do óleo de tungue é uma das possibilidades de utilização da cultura. Trabalhos recentes disponíveis na literatura relatam a utilização do óleo de tungue para produção de biodiesel via processos catalíticos (CHEN et al., 2010; FAGUNDES, 2011; CHEN; CHEN; LUO, 2012; KUMAR, 2013).

### **2.1.1 Características botânicas**

O tungue é uma planta da família das Euforbiáceas e do gênero *Vernicia*, o qual é o nome botânico de um tipo de arbusto ou árvore que fornece óleos vegetais com propriedades secantes. O óleo de tungue é obtido especificadamente a partir de três espécies de planta: *Vernicia fordii*, *Vernicia montana* e *Vernicia cordata* (GOOCH, 2011). É possível encontrar na literatura classificação botânica considerando as três espécies descritas com o gênero *Aleurites*, sendo considerados sinônimos (ITIS, 2014).

A designação “tungue” é comum às três espécies citadas anteriormente, e surgiu devido às características das suas folhas em formato de coração. Na língua chinesa, a palavra “tung” significa “coração”. Como visualizado na Figura 1, suas folhas são de coloração verde escura, podendo chegar a 15 cm de largura, com forma ovada, às vezes lobada, aparecendo normalmente após o período de floração (DUKE, 1983).

Figura 1 - Detalhe das folhas de tungue em forma de coração.



Fonte: SOUTHEASTERN FLORA, 2014.

O tungue é uma árvore caducifólia (perde as folhas durante um período do ano) que, dependendo da espécie, podem atingir de 12 a 20 metros de altura, com casca lisa, madeira macia, ramos robustos, glabros e superfície lenticelada. As árvores começam a produzir frutos a partir do terceiro ano após o plantio e passam a ter valor comercial a partir do quinto ano, sendo que no décimo ano atingem capacidade de produção máxima (REITZ, 1980; BOCKISCH, 1998).

O tungue é uma espécie monóica, ou seja, possui flores unissexuais femininas e masculinas na mesma planta (Figura 2), e geralmente com as flores femininas cercadas por várias flores masculinas. As flores se distribuem em grandes inflorescências nas extremidades dos ramos. Seu tamanho varia de 2,5 cm a 8,0 cm de diâmetro com cerca de 4 a 8 pétalas de cor branca com detalhes em vermelho, mais escuras na base, com estrias longitudinais e apresentam corola na cor amarela, vinho ou vermelha. Suas flores desenvolvem-se no início da primavera, após o período de dormência hiberna (ÁVILA, 2010; REITZ, 1980).

De acordo com Barroso et al. (1999), os frutos são do tipo drupoide, com pericarpo nitidamente diferenciado em, epicarpo e

mesocarpo de consistência fibrosa, e endocarpo com textura coriácea. O endocarpo possui espaço central dividido em falsos septos transversais, geralmente formando de quatro a cinco câmaras (podendo chegar a quinze), cada uma com uma semente. Os frutos possuem formato oblongo, quase esférico, medindo de 2,0 cm a 8,0 cm de diâmetro, com coloração verde escuro na fase inicial de desenvolvimento, tornam-se marrons quando maduros (Figura 3).

Figura 2 - Flores do tungue: (a) feminina e (b) masculina.



Fonte: ÁVILA, 2010.

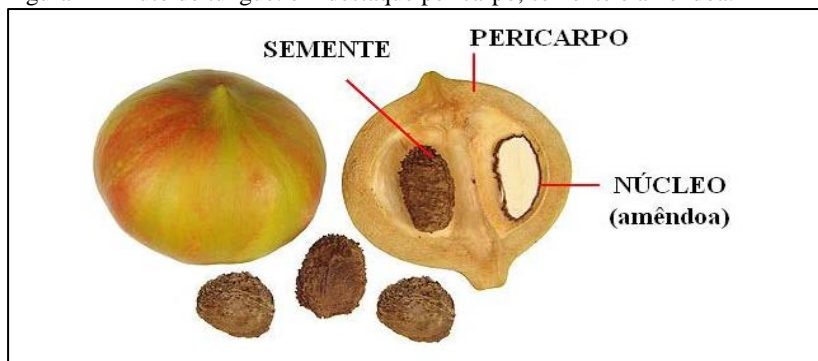
Figura 3 - Fruto do tungue verde e maduro.



Fonte: BROWN; KEELER, 2005.

As sementes têm entre 2,0 cm e 3,2 cm de comprimento e 1,3 cm a 2,5 cm de largura, sendo que o formato é triangular na sua seção transversal, com superfície convexa. Na Figura 4 observa-se que o núcleo é envolto por testa ou “casca”, muito rígida, com espessura de 0,1 cm a 0,5 cm. A amêndoa é formada por endosperma de cor creme de onde se extrai o óleo do tungue (DUKE, 1983; ÁVILA, 2010).

Figura 4 – Fruto de tungue: em destaque pericarpo, semente e amêndoa.



Fonte: Adaptado de ARMSTRONG, 2014.

### 2.1.2 Aspectos agrônômicos

Na Figura 5, observa-se a árvore do tungue no período de dormência, floração e desenvolvimento do fruto, sendo as três fases fenológicas da cultura.

Figura 5 - Estados fenológicos da cultura do tungue: (a) dormência, (b) floração e (c) desenvolvimento do fruto.



Fonte: EICHOLZ, 2013.

Segundo Ávila (2010), em culturas de tungue no Rio Grande do Sul, observou-se que a floração e brotação ocorrem no mesmo período, nos meses de agosto, setembro e outubro. O desenvolvimento dos frutos é a fase mais longa, iniciando na segunda quinzena de setembro e estende-se até o fim de fevereiro. A queda dos frutos ocorre no período

de maturação, que dura da segunda quinzena de fevereiro até final de abril, quando se inicia a colheita. Devido a maturação dos frutos ser desuniforme, a colheita ocorre a partir de abril, e estende-se pelos meses de maio e junho. No fim de maio, com a queda da temperatura, ocorre a senescência das folhas e início da dormência, estendendo-se até o fim de agosto, quando novamente começa a floração, proporcionando lindas imagens, como a visualizada na Figura 6.

Figura 6 - Plantação de tungue no período de floração.



Fonte: RINEHART, 2014.

O fruto do tungue apresenta um mesocarpo expeço o que possibilita que os primeiros frutos que caem permaneçam no chão até a maturação dos demais. No entanto, essa prática tende a elevar a acidez do óleo. Neste sentido, muitos produtores realizam mais de uma colheita por safra, a fim de evitar a perda de qualidade do produto (ÁVILA, 2010).

O tungue é uma espécie originária de regiões de clima temperado e apresenta exigência de aproximadamente 400 horas de temperaturas inferiores a 7,2 °C. Sem esse período, a planta tende a produzir ramos inférteis a partir dos galhos principais, comprometendo a produção do fruto. Por outro lado, quando cultivadas em regiões com altitudes de até 1.800 m, requer ao menos 470 h de temperaturas superiores a 7,0 °C, para que haja estímulo à floração no início da primavera. Ela se desenvolve bem em áreas de encosta drenadas e, apesar de necessitar de frio para quebrar a dormência hibernar da semente, também tem um ótimo desenvolvimento em regiões de verão longo e chuvoso (DUKE, 1983; BOCKISCH, 1998).

O clima da região de cultivo deve ser quente e úmido com verões longos e cerca de 1.120 mm de precipitação por ano. A produção é ainda melhor se a temperatura for uniformemente quente durante o dia e a noite, visto que uma grande variação pode causar redução do crescimento das árvores e seus frutos. A árvore do tungue pode suportar temperaturas no inverno de até -15,0 °C, porém a produção sofre quedas consideráveis de rendimento abaixo de -6,0 °C (DUKE, 1983; BOCKISCH, 1998).

O tungue é uma planta perene (ciclo de vida longo), de porte arbóreo, que possui sistema radicular profundo, e tolera curtos períodos de estiagem sem comprometer a produção de frutos. O risco climático mais grave associado à queda de produção deve-se às geadas tardias que atingem os tecidos mais frágeis das flores e frutos em início de formação (ALMEIDA; SILVA; WREGGE, 2012).

O crescimento das mudas pode ser acelerado pelo processo de escarificação mecânica da semente, seguida da imersão em água por 48 horas. O processo consiste em lixar as extremidades da semente para que a água possa infiltrar na mesma, facilitando a quebra da dormência, possibilitando o desenvolvimento da planta (ÁVILA, 2010).

Quanto às condições do solo, deve ser bem drenado e profundo, procurando sempre evitar solos muito argilosos e com presença de pedras. É necessário ainda que tenha uma alta capacidade de retenção de umidade para que possa ser facilmente penetrada pelas raízes. A espécie é pouco exigente em fertilidade, desenvolvendo-se bem em solos ácidos, com pH entre 5,4 e 7,1. O tungue apresenta melhor crescimento em terras virgens e se plantado em morros e encostas, onde o risco de geada na primavera é reduzido. Normalmente não existe a necessidade de realizar adubações, diminuindo os custos de produção (PEIXOTO, 1973; DUKE, 1983).

No Brasil, pomares comerciais de tungue são plantados a partir de sementes, com espaçamentos de 6 a 8 metros na entrelinha e 4 a 8 metros na linha, com cerca de 250 a 350 plantas por hectare, sem manejo de poda ou qualquer outro trato cultural. Já no Paraguai, os plantios são realizados com espaçamento de 2 a 3 metros entre plantas e 8 metros na entrelinha, em sistemas agroflorestais consorciados com cultivos de subsistência como feijão, amendoim, milho ou mandioca (JARVIS, 2002).

A propagação normalmente é feita por sementes, quando a plantação é pequena e não tem em vista uma grande produção comercial, plantando de 2 a 3 sementes por buraco. No entanto, em cultivos comerciais a propagação é feita por enxertia, as árvores que são



enxertadas são geneticamente iguais à árvore original, escolhida entre as com melhor rendimento. Em uma comparação entre as duas formas de propagação as árvores enxertadas produzem colheitas maiores e mais uniformes, no entanto, ainda são de qualidade inferior as providas de sementes (DUKE, 1983).

### 2.1.3 Óleo de tungue

O óleo de coloração amarelo claro extraído das amêndoas (Figura 7) é denominado “óleo de tungue”, e é internacionalmente conhecido como “tung oil” ou “wood oil”. No Brasil também é chamado de “óleo de madeira da China” ou “óleo da madeira”.

Figura 7 - Óleo extraído das amêndoas do tungue.



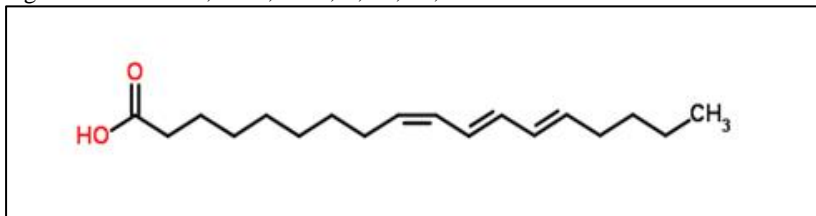
Fonte: Adaptado de GREB, 2007.

O óleo de tungue distingue-se de outros óleos vegetais pelo elevado teor de ácido  $\alpha$ -eleosteárico presente em sua composição. Este ácido graxo possui uma cadeia poliinsaturada com três duplas ligações conjugadas nos carbonos 9, 11 e 13, como mostra a Figura 8. O ácido  $\alpha$ -eleosteárico corresponde por aproximadamente 80% do total de ácidos graxos presentes no óleo de tungue, o que lhe confere propriedade de secagem rápida diferenciada e única entre os óleos vegetais existentes (GOOCH, 2011; BOCKISCH, 1998).

As sementes contêm entre 30% a 40% de óleo, e além do ácido  $\alpha$ -eleosteárico, também contêm em menores quantidades em sua composição os ácidos palmítico, oléico, linoléico e linolênico (DUKE, 1983).



Figura 8 - Ácido cis, trans, trans,-9, 11, 13,-octadecatrienóico.



Fonte: CHEMSPIDER, 2014.

Para obtenção do óleo, os frutos são colhidos e deixados secando ao sol até atingir umidade menor que 5%. Na sequência, ocorre a descascagem mecânica e as sementes passam por tratamento térmico a 85 °C com intuito de facilitar a quebra das membranas celulares e diminuir a viscosidade do óleo. A extração do óleo pode ser feita por prensagem, extração com solvente, ou ambos os processos associados. No caso mais simples, é realizada a prensagem mecânica obtendo a torta residual e o óleo, o qual passa por processo de clarificação antes de ser comercializado. No processo de extração por solvente, a amêndoa é quebrada em flocos com espessura de 0,30 mm e 0,35 mm, os quais são colocados em contato com o solvente. Na etapa seguinte faz-se a dessolventização do farelo, enquanto a miscela, contendo o óleo e solvente, é encaminhada para filtração. Após filtração é realizada a remoção do solvente, sendo o mesmo reutilizado, enquanto o óleo bruto já pode ser comercializado. Utiliza-se a extração com solvente quando se deseja obter um teor de óleo residual menor que 2%. Com esse intuito, a torta residual do processo por prensagem pode ser encaminhada para extração com solvente, aumentando o rendimento de óleo extraído (BOCKISCH, 1998).

A torta do tungue contém aproximadamente 25% de proteína, porém não pode ser utilizado para a alimentação devido a presença de compostos tóxicos. Desta forma, juntamente com as cascas e o farelo residual, são utilizadas como fertilizante (BOCKISCH, 1998).

A oferta mundial de óleo de tungue pode ser muito volátil, já que o cultivo ocorre quase que na sua totalidade no continente Asiático e na América do Sul. Com isso, a produção anual pode ser facilmente afetada por condições climáticas adversas e pela idade dos pomares. Uma má colheita em qualquer um dos principais países produtores muitas vezes leva a grande variação dos preços do óleo, trazendo dificuldades às indústrias que o consomem.

As propriedades físicas e químicas do óleo de tungue fazem com que sua principal utilização seja na indústria de tintas e vernizes. Devido suas propriedades de secagem excelentes, o óleo de tungue é comercializado com preço superior quando comparado a outros óleos vegetais utilizados para secagem, como o óleo de linhaça. O óleo de tungue também é empregado na indústria elétrica no revestimento de cabos, fios de telefone, dínamos, geradores, entre outros equipamentos. Na indústria farmacêutica é utilizado como impermeabilizante em embalagens de cosméticos. Na indústria automobilística o óleo de tungue é empregado no revestimento de componentes, como as pastilhas de freios. Várias novas aplicações para o óleo e seus derivados também estão sendo desenvolvidos, possibilitando seu uso em produtos como cosméticos, inseticidas e lubrificantes (CAO et al., 2014; MOSER, 2009; ROBB; TRAVIS, 2013).

Além de suas aplicações tradicionais, o óleo de tungue já foi considerado como um potencial substituto para o combustível fóssil. O diesel de petróleo é uma mistura de hidrocarboneto com 8 a 20 átomos de carbono por molécula. No entanto, com o craqueamento do óleo de tungue obtêm-se hidrocarbonetos com 16 a 18 carbonos, muito mais viscoso do que o diesel. Por este motivo, sua utilização diretamente nos motores a combustão durante longos períodos acaba por danificá-los (KUMAR, 2013).

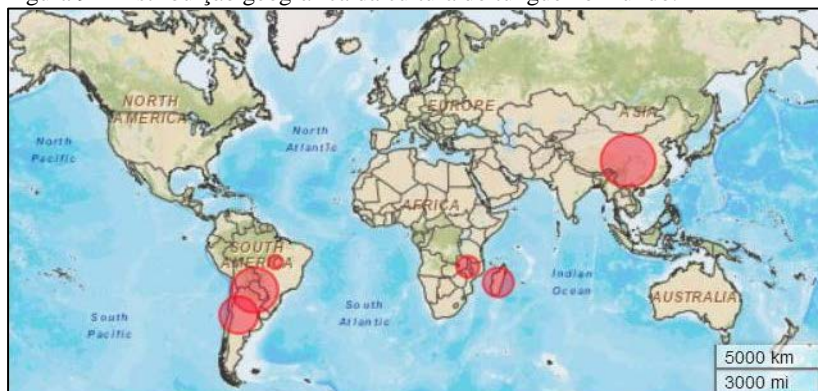
Uma nova alternativa é a utilização do óleo na produção de biodiesel. Existem alguns estudos que avaliaram a obtenção de ésteres por transesterificação, a partir do óleo de tungue, utilizando catálise ácida, alcalina ou enzimática, porém ainda são poucos os dados na literatura (KUMAR, 2013; HARTMANN et al., 2013).

#### **2.1.4 Distribuição geográfica**

Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) o tungue é cultivado comercialmente em apenas 6 países em todo mundo. Os países produtores de tungue se encontram localizados nos continentes asiáticos, africano e americano, como destacado na Figura 9.

A safra mundial do óleo de tungue é em torno de 471.000 toneladas por ano, sendo que 87,2% são provenientes do continente asiático, através do cultivo na China. A produção em Madagascar e Malawi, no continente africano, representa apenas 1,0% da mundial, enquanto no continente americano, o tungue é cultivado no Brasil, Paraguai e Argentina, representado 11,8% do total (FAO, 2014).

Figura 9 - Distribuição geográfica da cultura do tungue no mundo.



Fonte: FAO, 2014.

Dados da FAO (2014) entre os anos de 1993 e 2013 apontam liderança absoluta da China, em se tratando da produção mundial do tungue. Com uma produção anual média em torno de 411.158 t, a China praticamente não tem concorrência, visto que o Paraguai produz 43.801 t/ano e, é considerado o segundo maior produtor de tungue. Dentre os países produtores, o Brasil ocupa a última posição, sendo que sua produção anual média nesse período foi de 564 t.

### 2.1.5 Tungue no Brasil

Os primeiros registros do cultivo de tungue no Brasil datam de 1928, quando algumas sementes e mudas foram trazidas da Flórida, nos Estados Unidos, para a região de Limeira em São Paulo. A partir daí, o Instituto Agrônomo de Campinas passou a estudar a cultura, definindo as principais variedades que posteriormente passaram a ser cultivadas no norte do Paraná e em algumas regiões de Santa Catarina. Atualmente o Rio Grande do Sul é o único responsável por toda produção de tungue comercializada no país (ZUGNO, 2007a).

Dentre os que tiveram grande destaque incentivando o plantio de tungue no país surge a figura de Sílvio Toigo. Arquiteto de profissão, italiano de nascimento, Toigo veio para o Brasil depois da 1ª Guerra Mundial, fixando residência em Caxias do Sul, na serra gaúcha. As primeiras sementes de tungue foram trazidas por Toigo ao estado em 1938, introduzindo o seu plantio no Rio Grande do Sul. Além de produzir, Toigo passou a viajar por todo o território gaúcho divulgando

e incentivando o cultivo do tungue. Em 22 de maio de 1949, fundou a Cooperativa dos Plantadores de Tungue Paulo Monteiro de Barros (CONTUNG), sendo que no dia 12 de novembro do mesmo ano inaugurou em Caxias do Sul a primeira fábrica destinada unicamente ao processamento do óleo de tungue (COSTA; MACHADO; VENZO, 2008).

Segundo reportagem de José Zugno, publicada no jornal Correio Riograndense no dia 06 de junho de 2007 e intitulada “Resgatar a Cultura do Tungue”, Sílvio Toigo costumava declarar sua paixão pelo cultivo do tungue dizendo: *“Abandonei minha arte de arquiteto-construtor para me dedicar ao tungue”*.

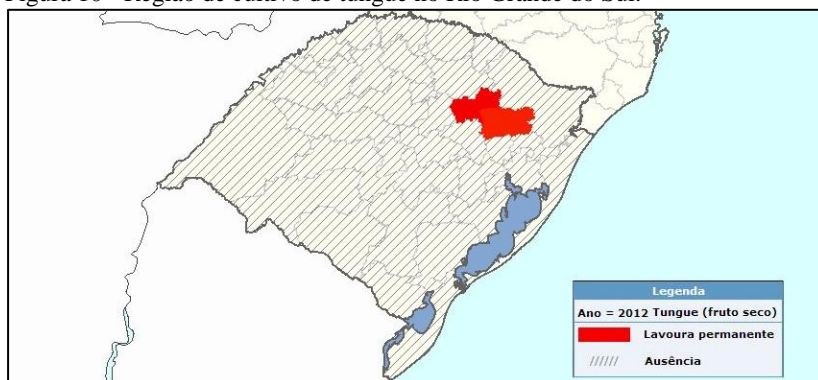
Com a criação da CONTUNG, e sob comando de Toigo, o conceito de produção comercial do óleo de tungue começou a firmar-se e o país passou a exportar o óleo para os Estados Unidos, Espanha, Inglaterra, entre outros. Sílvio Toigo atuou como presidente da cooperativa até o seu falecimento em abril de 1964. Mesmo após a morte de seu fundador, a cooperativa continuou a progredir, modernizando-se e produzindo óleo de excelente qualidade, fato este que garantia a absorção de toda produção dos agricultores associados. Porém, em meados da década de 90, ocorreu a dissolução da cooperativa, motivada principalmente pela introdução do óleo de tungue através do Paraguai com preços muito inferiores aos praticado no Brasil. O fechamento da cooperativa deixou muitos agricultores sem possibilidade de venda da produção, o que os levou a entregar os frutos a um preço irrisório a uma pequena fábrica de óleo existente no município de Fagundes Varela, a qual processava óleo de soja. Surge então a Indústria de Óleos Varela Ltda, que se mantém até hoje como a única indústria de processamento do tungue instalada no Rio Grande do Sul (ZUGNO, 2007b).

Atualmente a produção de tungue se concentra em pequenas propriedades na região nordeste do estado (Figura 10). Normalmente, a propagação é feita por semente, muitas vezes a partir de plantas espontâneas, oriundas de frutos não colhidos que ficaram sob as árvores de produção. Não são também realizadas adubações e o tungue é tratado como uma cultura secundária, aproveitando as áreas menos produtivas das propriedades, em meio a pastagens e encostas. Conforme mostra a Figura 11, a colheita ainda é feita manualmente, como antigamente, à medida que os frutos caem ao chão e devido à falta de uniformidade da plantação devem ser feitas duas ou mais operações anuais (GRUSZYNSKI, 2002).

O custo de produção se resume aos serviços de roçada sob as árvores, à colheita e ao ensacamento para a pré-secagem, os quais ocorrem nos galpões, até sua comercialização. Essa forma de cultivo resulta em menor produção por planta e em mais baixo teor de óleo no fruto (GRUSZYNSKI, 2002).

Os dados do IBGE (2014) indicam que as microrregiões de Caxias do Sul e Guaporé, concentraram a totalidade da produção brasileira com 160 t e 65 t respectivamente. Dentre os municípios, Fagundes Varela se destaca como o maior produtor de tungue com produção de 110 t/ano, seguido de Cotiporã e São Valentim do Sul, com 44 t/ano e 40 t/ano, respectivamente.

Figura 10 - Região de cultivo de tungue no Rio Grande do Sul.



Fonte: IBGE, 2014.

Figura 11 - Colheita do tungue em plantações em (a) Fagundes Varela (2010) e (b) Florida (1946).

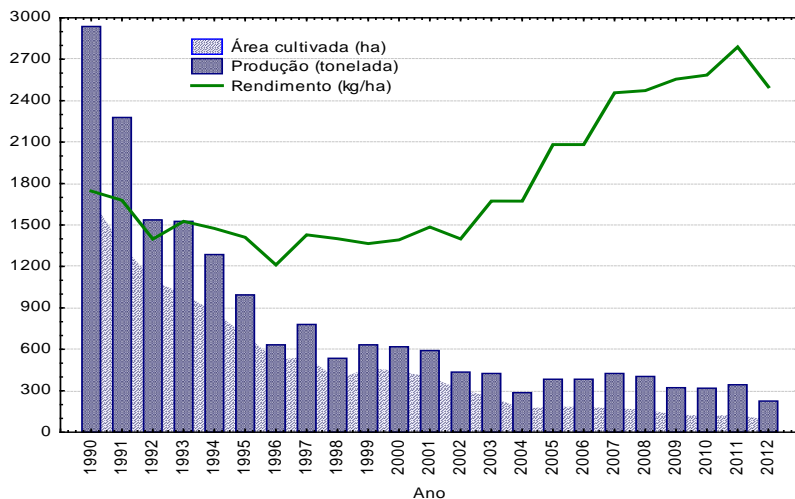


Fonte: (a) ÁVILA, 2010 e (b) FLORIDA MEMORY, 1946.

Na Figura 12 são apresentados os dados do IBGE sobre a área cultivada, produção e rendimento do fruto seco comercializado no Brasil. Segundo os dados, no início da década de 90 cultivavam-se 1.683 ha com produção de aproximadamente 2.937 toneladas de tungue. Passados 22 anos, a área destinada ao cultivo de tungue foi reduzida em 94,7%, sendo cultivado apenas 90 ha em 2012, nos quais foram produzidas 225 toneladas de fruto. Associado ao declínio na produção veio à valorização do preço pago ao produtor. Em 1994, o quilograma do fruto seco era comercializado a R\$0,14, sendo que em 2012 foi comercializado com preço médio de R\$0,41 (IBGE, 2014).

Apesar da grande queda na produção de tungue nesse período, observou-se um considerável acréscimo da produtividade, sendo que enquanto em 1996 se produziam 1,2 t/ha, em 2010 atingiu-se a produção de 2,6 t/ha, representando um aumento de 116,7% (IBGE, 2014). Segundo a FAO (2014), o Paraguai tem a melhor média de produtividade de tungue para este período, atingindo 4,5 t/ha, enquanto o Brasil é o quarto país em produtividade, com rendimento médio das lavouras de aproximadamente 1,8 t/ha.

Figura 12 - Área cultivada, produção e rendimento da lavoura de tungue no Brasil.



Fonte: Adaptado de IBGE, 2014.

Dados recentes apresentados pela FAO (2014) mostram que no ano de 2013 a produção brasileira de tungue foi de 300 toneladas, indicando um aumento de 33,3% quando comparado ao ano anterior.

## 2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Desde os primeiros anos da indústria automobilística, durante a segunda metade do século XIX, os biocombustíveis já vinham sendo adotados como fonte de energia preferencial para os motores de combustão interna, com a utilização do bioetanol, por Henry Ford, e do óleo de amendoim, por Rudolf Diesel. Esses dois produtos foram substituídos, respectivamente, pela gasolina e pelo óleo diesel à medida que os combustíveis derivados de petróleo passaram a ser abundantes e baratos (BNDES, 2008). Desta forma, após a Revolução Industrial, a utilização de óleos vegetais foi deixada de lado em prol do uso do carvão mineral, originando a era dos combustíveis fósseis, onde o petróleo consagrou-se como a principal fonte energética mundial. Este, além de emitir grande quantidade de gases poluentes, é esgotável e suas maiores jazidas se localizam em regiões politicamente conturbadas, o que provoca constantes variações em seu preço (TURKENBUR, 2000).

Atualmente existe um crescente interesse por fontes alternativas de energia como a biomassa e o hidrogênio, ou de fontes hídrica, eólica, solar, geotérmica e marinha. A substituição dos combustíveis fósseis tem sido motivada por fatores ambientais, econômicos e sociais. O uso de biocombustíveis tem se destacado como uma alternativa bastante viável (DEMIRBAS, 2008).

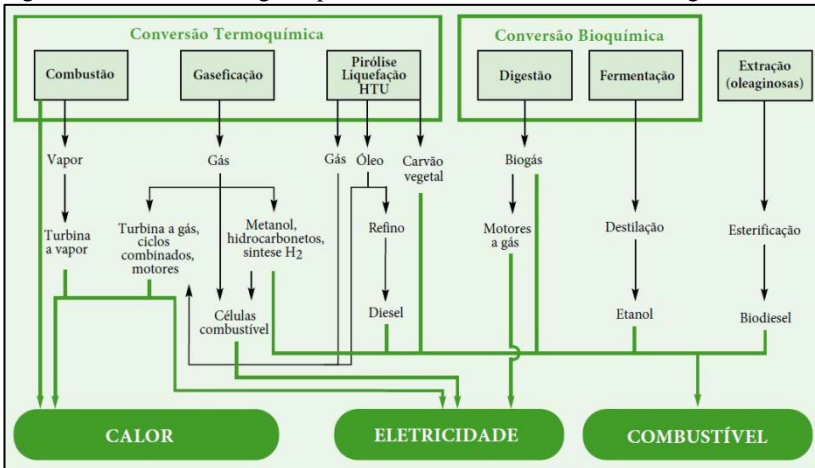
O termo “biocombustível” refere-se a combustíveis líquidos, gasosos ou sólidos que são produzidos predominantemente a partir de biomassa, a qual é a designação dada a toda a matéria viva da terra. A biomassa, como energia solar armazenada na forma química de materiais vegetais e animais, é um dos recursos mais preciosos e versáteis na terra. Este é um termo bastante simples utilizado para definir todos os materiais orgânicos que derivam de plantas, árvores, culturas e algas (DERMIBAS, 2008). Em geral, denomina-se biomassa os recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. São exemplos de fontes de bioenergia a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos, como o

bioetanol e o biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha (BNDES; CGEE, 2008).

O simples processo da queima direta de biomassa pode ser aplicado para gerar energia, porém a conversão também é realizada através de processos termoquímicos, biológicos ou químicos. Estes podem ser classificados da seguinte forma: combustão direta, pirólise, gaseificação, liquefação, extração com fluido supercrítico, digestão anaeróbica, fermentação, hidrólise ácida, hidrólise enzimática, e esterificação (DERMIBAS, 2008).

A Figura 13 apresenta uma síntese das diversas rotas de conversão que podem ser aplicadas para transformar a biomassa em biocombustíveis, bioeletricidade e calor útil. Basicamente, os processos termoquímicos empregam matérias-primas com baixa umidade e temperaturas elevadas, enquanto os processos bioquímicos são desenvolvidos em meios com elevado teor de água e temperaturas próximas à condição ambiente (TURKENBUR, 2000).

Figura 13 - Rotas tecnológicas para conversão de biomassa em energia.



Fonte: Adaptado de TURKENBUR, 2000.

A produção de biocombustíveis líquidos tem sido considerada para atender particularmente às necessidades de transporte veicular. Para esses fins, além dos biocombustíveis, ainda não existem, na atualidade, outras alternativas renováveis com maturidade tecnológica e viabilidade econômica suficientes para aplicação em grande escala (HUANGA; ZHOUA; LINA, 2012).



Os biocombustíveis líquidos podem ser utilizados de forma bastante eficiente em motores de combustão interna que equipam os mais diversos veículos automotores e que se classificam basicamente em dois tipos: motores do ciclo Otto, com ignição por centelha, para os quais o biocombustível mais recomendado é o bioetanol; e motores do ciclo Diesel, no qual a ignição é conseguida por compressão e que podem utilizar com bom desempenho o biodiesel. Em ambas as situações, os biocombustíveis podem ser usados puros ou misturados com combustíveis convencionais derivados de petróleo (TURKENBUR, 2000).

Um dos fatores de grande relevância para o emprego dos biocombustíveis no setor de transporte é que nas últimas décadas, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera aumentou consideravelmente, principalmente devido ao uso intensivo de combustíveis fósseis, promovendo o incremento do efeito estufa e o conseqüente aquecimento global. Nesse sentido, o emprego dos biocombustíveis possibilita reduzir a emissão de carbono para a atmosfera, além de potencializar a produção de biomassa, pois como resultado da reação de fotossíntese, esta depende essencialmente da energia solar e da presença de água e dióxido de carbono para ocorrer (BNDES; CGEE, 2008).

Outra vantagem ambiental significativa do uso de biocombustíveis líquidos no abastecimento de veículos é a possível redução das emissões de particulados e gases, como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e nitrogênio, os quais são diretamente prejudiciais à saúde humana ou ao meio ambiente (URQUIAGA; ALVES; BOODEY, 2005).

A maioria dos biocombustíveis tradicionais, como o etanol obtido a partir do milho, trigo ou beterraba e o biodiesel a partir de oleaginosas como a soja, são produzidos a partir de culturas agrícolas alimentares clássicas que exigem terras agrícolas de alta qualidade para o crescimento, elevando os custos de produção (CARELS, 2011).

Fica evidente a necessidade de desenvolver novas culturas vegetais com elevado rendimento de óleo e que possam ser utilizadas como matérias-primas para produção de biocombustíveis.

### **2.2.1 Biodiesel**

Segundo a norma internacional ASTM D6751, biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeia longa derivados de lipídeos renováveis, tais

como óleos vegetais ou gorduras animais, para utilização em motores de ignição por compressão (ASTM, 2002).

A lei brasileira nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel como o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005a). Enquanto que o Regulamento Técnico nº 04/2012, especifica que biodiesel é combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (BRASIL, 2012).

A resolução ANP nº 45/2014 define ainda as especificações de qualidade para o biodiesel produzido no Brasil. Na Europa os parâmetros físico-químicos de qualidade devem satisfazer a norma EN 14.214:2003, enquanto que nos Estados Unidos são regulamentados pela norma ASTM D6751 (BRASIL, 2014; CEN, 2003c; ASTM, 2002).

Em 31 de agosto de 1937 o pesquisador belga Charles George Chavanne fez o depósito da patente “Procédé de transformation d’huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants”, a qual tinha por objetivo a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, para utilizá-los como combustível em motores de combustão interna. Para tal, procedeu a transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

No Brasil, a primeira patente de um processo de transesterificação foi requerida por Expedito José de Sá Parente em 1980 através do documento “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas”. Parente descreve o uso de catalisadores alcalinos e ácidos com o objetivo de produzir um combustível de maneira semelhante à proposta feita por Chavanne. Parente relatou a possibilidade de separação dos ésteres em frações leves e pesadas através da destilação do biodiesel obtido a partir das amêndoas de babaçú. A fração de peso molecular mais baixo (bioquerosene) serviria como substituto do querosene de petróleo, enquanto a fração mais pesada (biodiesel) poderia substituir o óleo diesel de petróleo. Na mesma patente ainda é descrito o uso de microondas ou ultrassom para tornar mais eficiente a extração do óleo vegetal (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; PARENTE, 2003).

Os ésteres do biodiesel são caracterizados pelas suas propriedades físicas e combustíveis incluindo a densidade, viscosidade, índice de iodo, índice de acidez, ponto de turvação, calor de combustão, e volatilidade. O biodiesel é melhor do que o combustível diesel em termos de teor de enxofre, ponto de fulgor, teor de aromáticos e biodegradabilidade (BALA, 2005).

### 2.2.1.1 Regulamentação no Brasil

A produção, distribuição e comercialização dos biocombustíveis no Brasil têm como órgãos reguladores as instituições descritas a seguir:

- i. **Conselho Nacional de Política Energética (CNPE)**, órgão de assessoramento do presidente da República que tem como atribuição formular políticas e diretrizes de energia.
- ii. **Ministério de Minas e Energia (MME)**, responsável pela execução da política energética.
- iii. **Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP)**, responsável por regular o mercado do segmento biodiesel com as mesmas funções da regulação, da contratação e da fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.
- iv. **Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA)**, com a missão de conceder o Selo Combustível Social.
- v. **Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)**, com a responsabilidade pelo zoneamento agrícola.

A Lei nº 11.097, aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, trata da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A partir desta, um conjunto de decretos, normas e portarias estabelecem os prazos para cumprimento da adição de percentuais mínimos de biodiesel na mistura ao diesel mineral, definindo o marco regulatório para utilização do biocombustível (BRASIL, 2005a).

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BX na qual B significa Biodiesel e X a percentagem do biocombustível misturado ao óleo diesel. Desta forma, a sigla B2 significa 2% de biodiesel (B100) derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel mineral, da mesma forma que o B7 equivale a 7% de biodiesel e 93% do diesel mineral. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP.

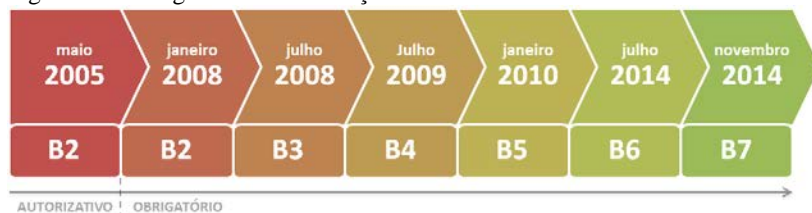
O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou o prazo para o atendimento do percentual mínimo intermediário de 2% ao

diesel para o início de 2006, restringindo a obrigatoriedade ao volume produzido pelas empresas detentoras do “Selo Combustível Social” (BRASIL, 2009b).

O Selo Combustível Social foi lançado pelo governo federal com o objetivo de promover a inclusão de pequenos agricultores na cadeia produtiva do biodiesel (BRASIL, 2005b). Foram definidos critérios e procedimentos para o enquadramento de projetos de produção de biodiesel como empreendimentos aptos ao Selo Combustível Social (BRASIL, 2005c). O enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras, além de dar direito de concorrência em leilões de compra de biodiesel. As indústrias produtoras também terão direito a desoneração de alguns tributos, como a redução de alíquotas de PIS/Pasep e Cofins, mas deverão garantir a compra da matéria-prima, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Os agricultores familiares também tem acesso a linhas de crédito do PRONAF, bem como acesso à assistência técnica, a qual é fornecida pelas próprias empresas detentoras do Selo Combustível Social.

Na Figura 14, é possível observar a evolução da obrigatoriedade da adição do biodiesel (B100) ao diesel mineral. Inicialmente a Lei nº 11.097/05 estabelecia a obrigatoriedade do combustível B5 somente a partir de 2013, porém, devido ao grande desenvolvimento das usinas produtoras e da boa aceitação do mercado, os prazos foram alterados, sempre com objetivo de antecipar o acréscimo de biodiesel na mistura combustível.

Figura 14 - Obrigatoriedade da adição do biodiesel no diesel mineral.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

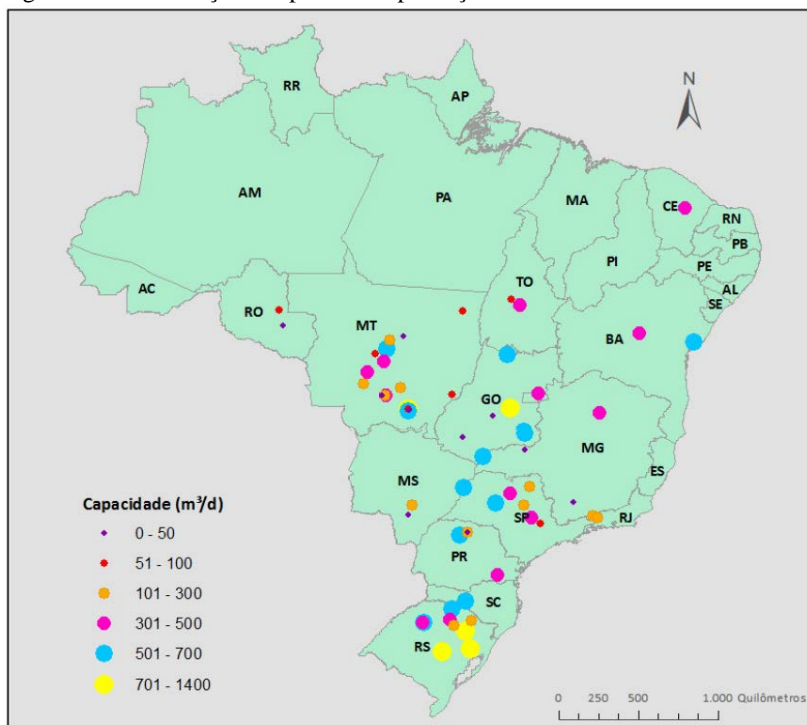
Logo no primeiro ano da obrigatoriedade do B2, o CNPE aprovou a Resolução nº 02/2008 elevando o percentual obrigatório a 3% já a partir de julho de 2008 (BRASIL, 2008). Em seguida, estabeleceu-se a obrigatoriedade de 4% a partir de julho de 2009, e posteriormente

antecipou-se o início da utilização do B5 para janeiro de 2010 (BRASIL, 2009a; BRASIL, 2009c). Após um período de 4 anos sem alteração, e de muita pressão do setor produtivo, o governo aprovou a Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014, a qual estabeleceu dois novos aumentos da obrigatoriedade ainda no ano de 2014, sendo 6% a partir de julho e 7% a partir de novembro (BRASIL, 2014).

### 2.2.1.2 Produção de Biodiesel no Brasil

Atualmente existem 60 plantas industriais em operação no país com autorização da ANP para produção de biodiesel. A Figura 15 mostra a distribuição geográfica e capacidade de produção das indústrias instaladas no Brasil (ANP, 2014).

Figura 15 - Localização das plantas de produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: Adaptado de ANP, 2014.

As usinas de produção de biodiesel estão distribuídas pelas cinco regiões do país, sendo que a capacidade total de produção das plantas autorizada é de aproximadamente 21.156 m<sup>3</sup>/dia. Com 28 usinas e possibilidade de produção de 9.484 m<sup>3</sup>/dia, os estados do MT, MS e GO fazem da região Centro-Oeste a de maior capacidade produtiva, com 44,8% do total brasileiro. A região Sul também se destaca pela capacidade das indústrias instaladas. Nela, 14 usinas estão distribuídas nos estados do PR, SC e RS, possibilitando produção de 7.300 m<sup>3</sup>/dia (34,5% da capacidade nacional). A região Sudeste (SP, MG e RJ) conta com 11 indústrias, as quais podem produzir até 2.566 m<sup>3</sup>/dia. No Nordeste estão instaladas apenas 3 usinas, sendo uma no estado do Ceará e duas na Bahia, possibilitando a produção de 1.265 m<sup>3</sup>/dia. A região Norte é a de menor capacidade de produção de biodiesel. Com duas usinas em Rondônia e duas no Tocantins, a região tem capacidade de produzir apenas 540 m<sup>3</sup> de biodiesel por dia, o que representa cerca de 2,6% do total nacional (ANP, 2014).

Em relação aos estados, é no RS que se encontra a maior capacidade de produção instalada. As nove usinas localizadas no estado tem potencial para produzir 5.677 m<sup>3</sup> de biodiesel por dia. O estado do MT possui a maior concentração de indústrias, num total de 18 usinas. Por outro lado, apesar de CE e SC contarem apenas com uma única usina, a menor capacidade de produção estadual é verificada em Rondônia, onde as duas indústrias instaladas produzem 99 m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2014).

O Brasil possui uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Dentre as plantas oleaginosas, destacam-se o algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e a soja. As gorduras animais e óleos já utilizados em frituras de alimentos também são utilizados como matérias-primas para biocombustíveis (ANP, 2014).

Atualmente grande parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com predominância majoritária da soja. Segundo boletim da ANP de junho de 2014, aproximadamente 80% do total de biodiesel produzido é oriundo do óleo de soja, sendo que a segunda maior fonte vegetal é o algodão com apenas 0,11%. Em relação à gordura animal, a de origem bovina é a mais utilizada, representando 17,6% do total, seguido da gordura de porco (0,44%) e da gordura de frango (0,05%). O uso do óleo de fritura residual como matéria-prima é algo em torno de apenas 0,6%, enquanto que outras fontes diversas somadas atingem 0,8%.

Na Tabela 1 é possível visualizar as características em relação à matéria-prima utilizada para produção de biodiesel em cada uma das regiões do país. Fica evidente que apesar de características regionais distintas, da grande área geográfica do território brasileiro, e da diversidade de matérias-primas vegetais com elevado potencial de produção de óleo, na realidade não existe atualmente concorrência significativa para a utilização da soja. Nas regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sul, as usinas utilizam predominantemente o óleo de soja como matéria-prima. O uso de gordura bovina tem maior relevância no Norte e Sudeste, representando 49,2% e 41,8% do material graxo utilizado (ANP, 2014).

Tabela 1 – Participações regionais das matérias-primas processadas na produção de biodiesel em julho 2014 (%).

<b>Matéria-prima</b>	<b>Norte</b>	<b>Nordeste</b>	<b>Centro-oeste</b>	<b>Sudeste</b>	<b>Sul</b>
Óleo de soja	45,54	84,16	86,19	56,50	76,95
Gordura bovina	49,24	15,21	11,41	41,78	21,29
Óleo de algodão	--	0,42	0,17	--	--
Outro material graxo	5,23	--	1,21	1,72	0,11
Óleo de fritura usado	--	--	0,92	--	0,46
Gordura de porco	--	--	0,09	--	1,06
Gordura de frango	--	--	--	--	0,13
Óleo de palma/dendê	--	0,21	--	--	--
<b>Produção de Biodiesel (m<sup>3</sup>)</b>					
Total	3.199	15.022	110.877	11.332	97.123

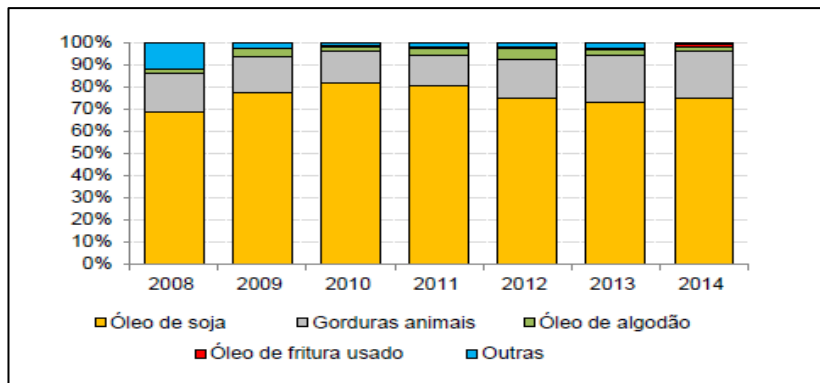
Fonte: Adaptado de ANP, 2014.

Apesar do incentivo do governo para a utilização de outras matérias-primas, o óleo de soja mantém-se, ano a ano, como principal fonte brasileira de matéria-prima. Conforme visualizado na Figura 16, de 2008 a 2014 a utilização do óleo de soja variou entre 65% e 85% do total empregado na produção nacional. (ABIOVE, 2014).

Em relação às quantidades de matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel, nos primeiros dez meses de 2014 foram fabricados 2.056.118 m<sup>3</sup> de biodiesel a partir do óleo de soja; 585.905 m<sup>3</sup> a partir de gorduras animais; 59.628 m<sup>3</sup> a partir do óleo de algodão; 20.609 m<sup>3</sup> a partir do óleo de fritura usado e 23.894 m<sup>3</sup> a partir de outras fontes. Em termos percentuais, a participação de cada uma dessas

matérias-primas no período foi de 74,9%, 21,3%, 2,2%, 0,8% e 0,9%, respectivamente (ABIOVE, 2014).

Figura 16 - Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ABIOVE, 2014.

A Figura 17 mostra a evolução da produção e da demanda compulsória do biodiesel desde que foi introduzido na matriz energética brasileira. Também é possível visualizar a evolução da capacidade de produção nominal instalada nas usinas do país (ANP, 2014).

Como visto anteriormente, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, em 2005 o governo introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo que as condições de mercado e a produção foram regulamentadas pela Lei nº 11097/05. A partir desta, se estabeleceu a obrigatoriedade de adição do B100 ao diesel mineral, estabelecendo assim, uma demanda compulsória pelo biocombustível (BRASIL, 2005a).

Observa-se na Figura 17 que o acréscimo na produção é sempre reflexo de alguma medida governamental com a finalidade de aumentar o percentual obrigatório. Sucessivos aumentos no percentual obrigatório de B100, de 2% para 3%, 4% e 5% até o ano de 2010, conduziram ao aumento da produção, a qual posteriormente se manteve praticamente estável até 2013.

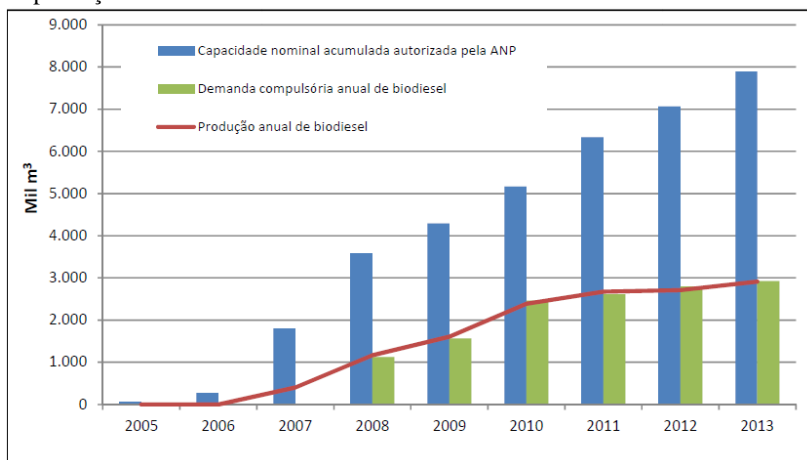
Desde 2005, a cada ano surgem novas indústrias ou ampliações, levando ao aumento anual crescente da capacidade produtiva. Por outro lado, percebe-se que a produção de biodiesel é bastante inferior a capacidade instalada, sendo que as indústrias acabam operando apenas para atender a demanda compulsória do mercado nacional (ANP, 2014).



Em 2013 o percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral ficou constante em 5%, sendo que o montante de B100 produzido no país atingiu 2.917.488 m<sup>3</sup> contra 2.717.483 m<sup>3</sup> do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 7,4% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Porém esse acréscimo foi apenas reflexo do aumento, em torno de 6,0%, no consumo de diesel empregado no setor de transporte (EPE, 2014).

No ano passado o setor de transporte respondeu por 82,9% do total de 57.544.000 m<sup>3</sup> de óleo diesel consumido. Desta forma, com a entrada em vigor da obrigatoriedade do B7 em novembro de 2014, é possível projetar um aumento de no mínimo 1.150.000 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido já para o próximo ano (EPE, 2014).

Figura 17 - Evolução da produção, demanda compulsória e capacidade nominal de produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP, 2014.

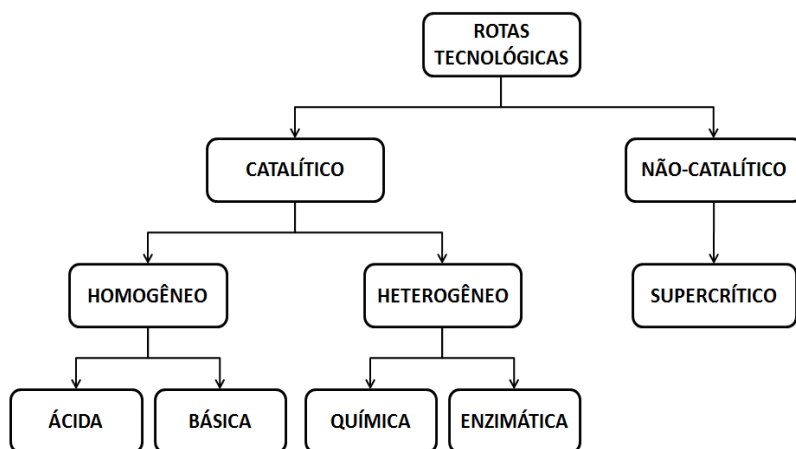
## 2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A produção de biocombustíveis, com base em matéria-prima de origem vegetal e/ou animal, pode ser efetuada por distintas rotas tecnológicas, conforme apresentado na Figura 18, e com diferentes vantagens e limitações. O biodiesel é produzido através da reação química de um óleo ou gordura com um álcool, normalmente na presença de um catalisador. Este processo é conhecido como transesterificação, sendo que a rota de obtenção pode ser não catalítica

ou utilizando catalisadores alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Desse processo também se produz a glicerina, empregada para fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos (URIARTE, 2010).

Os processos atuais de produção de biodiesel não podem ser considerados sustentáveis, uma vez que exigem subsídios do governo para que se tornem rentáveis aos produtores e para que estejam disponíveis ao consumidor final a preços acessíveis. Isto ocorre devido ao elevado gasto energético durante todas as etapas envolvidas na sua produção e ao alto custo da matéria-prima, o qual representa 75% a 80% do custo de produção. A produção sustentável de biodiesel deve considerar aspectos como a utilização de matérias-primas de baixo custo (óleos não comestíveis), a eficiência energética do processo empregado, o uso de matérias-primas energéticas de fontes renováveis, entre outros (GUDE, 2013; BIANCHI et al., 2011).

Figura 18 - Rotas tecnológicas para produção de biodiesel.



Fonte: SANTOS, 2009.

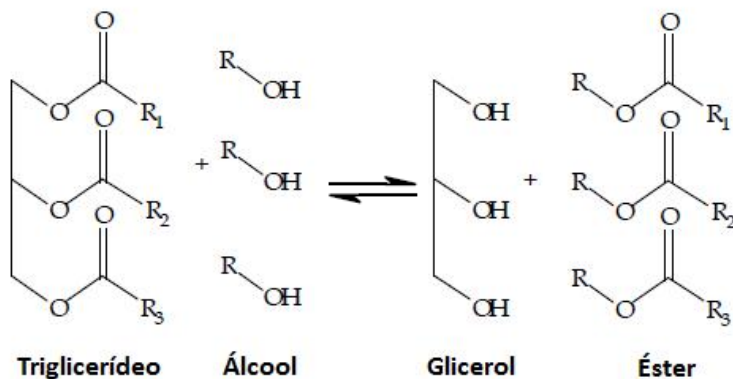
Atualmente, aproximadamente 95% do biodiesel produzido no mundo é obtido a partir de óleos alimentares, sendo que a principal fonte é o óleo de colza (cerca de 80%), seguido de quantidades menores de óleo de girassol, palma, soja, entre outros. Com o intuito de reduzir os custos de produção, buscam-se novas fontes de matérias-primas, como óleo de cozinha usado ou óleos vegetais não comestíveis, que não venham competir com óleos comestíveis e o mercado alimentício (BIANCHI et al., 2011; RAZON, 2009).

A transesterificação é o processo tecnológico mais utilizado para a produção de biodiesel, e pode ser aplicado tanto em pequena escala em laboratórios, como na indústria, produzindo milhões de litros do biocombustível. A esterificação também resulta na produção de biodiesel, e também é aplicada comercialmente em alguns processos, sendo especialmente recomendada quando a matéria-prima é composta de óleos ricos em ácidos graxos livres (FERRARI; PIGHINELLI; PARK, 2011).

### 2.3.1 Transesterificação

No processo de transesterificação de óleos e gorduras, também conhecido como alcoólise, o triglicerídeo reage com um álcool para formar uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol, conforme mostra a Figura 19. Para que a reação de transesterificação atinja conversão total, estequiometricamente, é necessária uma razão molar de três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Na prática, para que se obtenha o rendimento máximo de éster, esta relação molar deve ser maior que a relação estequiométrica. Isso ocorre porque a reação é reversível, e o excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado de formação dos produtos. Um catalisador é geralmente utilizado para melhorar a taxa e o rendimento da reação (URIARTE, 2010).

Figura 19 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.



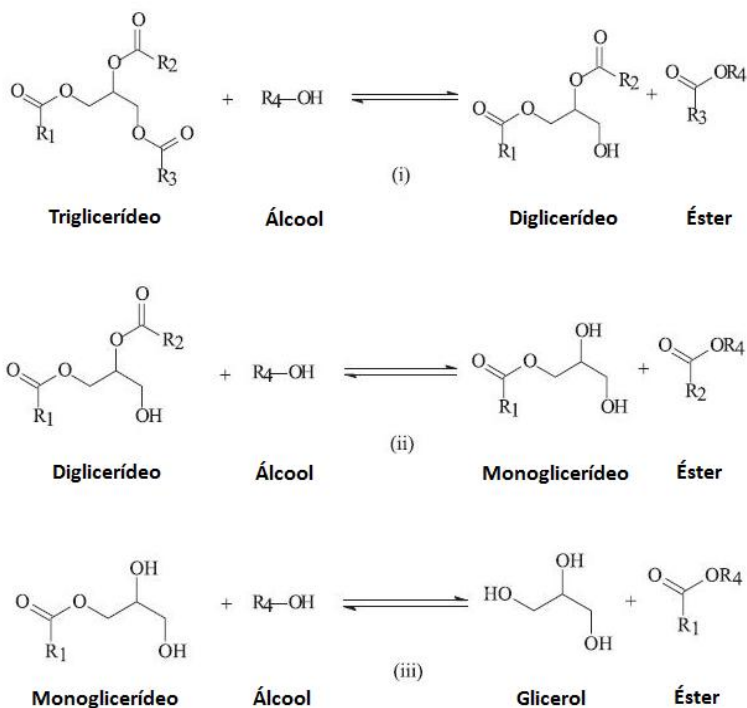
Fonte: Adaptado de NGAMPRASERTSITH; SAWANGKEAW, 2011.

Nota: R é grupo alquil e R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> são as cadeias de ácidos graxos.

Os ésteres alquílicos produzidos dependem do álcool utilizado durante o processo, sendo que os mais comuns são o metanol ( $R-CH_3$ ) e o etanol ( $R-CH_2CH_3$ ). Os catalisadores mais utilizados para a transesterificação básica incluem hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH), enquanto na ácida utiliza-se muito o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

A reação de transesterificação dos triglicerídeos é constituída por uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, como pode ser visto na Figura 20. A primeira etapa é a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo e um éster de ácido graxo (i). Em seguida, o diglicerídeo é convertido a monoglicerídeo, liberando um novo éster de ácido graxo (ii). Por fim, o monoglicerídeo é convertido para glicerol (iii), liberando o éster final (FERRARI; PIGHINELLI; PARK, 2011).

Figura 20 - Etapas envolvidas na reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de SUAREZ et al., 2007.

Nota:  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são as cadeias de ácidos graxos e  $R_4$  é o grupo alquil.

O excesso de álcool, juntamente com o catalisador adequado, geralmente força o equilíbrio da reação para a produção de ésteres de biodiesel e glicerina. No caso de óleos que contenham principalmente triglicerídeos, a relação estequiométrica exige três moles de álcool a cada mol de triglicerídeo. Por este motivo, geralmente utiliza-se uma quantidade em excesso de álcool, sendo que para catálise básica essa relação óleo/álcool varia entre 1/6 a 1/20, enquanto para reações catalisadas por ácido chega a 1/50 (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

O método utilizando catalisadores alcalinos é o mais empregado devido ao curto tempo de reação a temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas (50 °C) são frequentemente utilizadas para redução da viscosidade inicial de óleos, aumentando as taxas de reação (URIARTE, 2010). Reações de transesterificação catalisadas por ácidos geralmente são realizadas em temperaturas mais elevadas, logo abaixo do ponto de ebulição do álcool e em recipientes sob pressão (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

Os principais parâmetros que afetam a reação de transesterificação são a razão molar de álcool para óleo, tipo e quantidade de catalisador, o tempo e temperatura de reação, o conteúdo de ácidos graxos livres, a presença de água e também a intensidade de agitação da mistura durante a reação química (FERRARI; PIGHINELLI; PARK, 2011).

### **2.3.2 Esterificação**

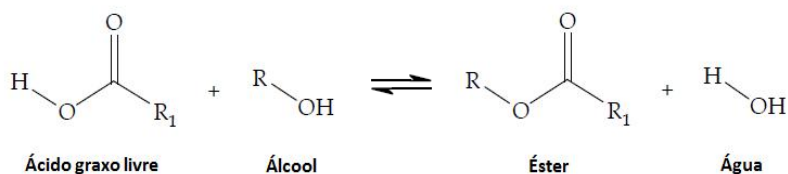
O processo de esterificação é uma reação reversível, onde os ácidos graxos livres (FFA) são convertidos em ésteres alquílicos por meio de catálise ácida com ácido clorídrico (HCl) ou mais comumente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

Quando os óleos são ricos em ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de cozinha usado, é necessário realizar simultaneamente a esterificação e a transesterificação via catálise ácida, potencializando a produção do biodiesel (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008). Da mesma forma, óleos que contenham teores de ácidos graxos livres maiores que 4% geralmente são pré-tratados pelo processo de esterificação ácida com o intuito de aumentar o rendimento de ésteres. Para tal, o óleo é inicialmente filtrado e, em seguida, é realizada a remoção da água e sólidos indesejáveis. Finalizado o processo de esterificação ácida, a amostra é desidratada e encaminhada para posterior transesterificação dos triglicerídeos (URIARTE, 2010).

O processo de esterificação segue um mecanismo de reação semelhante de transesterificação catalisada por um ácido. Os reagentes, incluindo ácido graxo livre e álcool, são catalisados por ácido para formar aquil ésteres e água, como mostrado na Figura 21 (NGAMPRASERTSITH; SAWANGKEAW, 2011).

A definição do melhor catalisador a ser empregado deve passar sempre por profunda avaliação econômica. Wang et al. (2007 apud DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008) descrevem o processo de esterificação, utilizando 2% de sulfato férrico como catalisador, como uma etapa de pré-tratamento antes de transesterificação. Foram obtidos 97% conversão do óleo de cozinha usado e com elevado conteúdo de ácido graxo livre. As vantagens de se utilizar o sulfato férrico como catalisador são que não gera nenhum efluente ácido e pode ser recuperado com facilidade.

Figura 21 - Esterificação de ácidos graxos livres.



Fonte: Adaptado de NGAMPRASERTSITH; SAWANGKEAW, 2011.

Nota: R é grupo alquil e R<sub>1</sub> é a cadeia de ácido graxo.

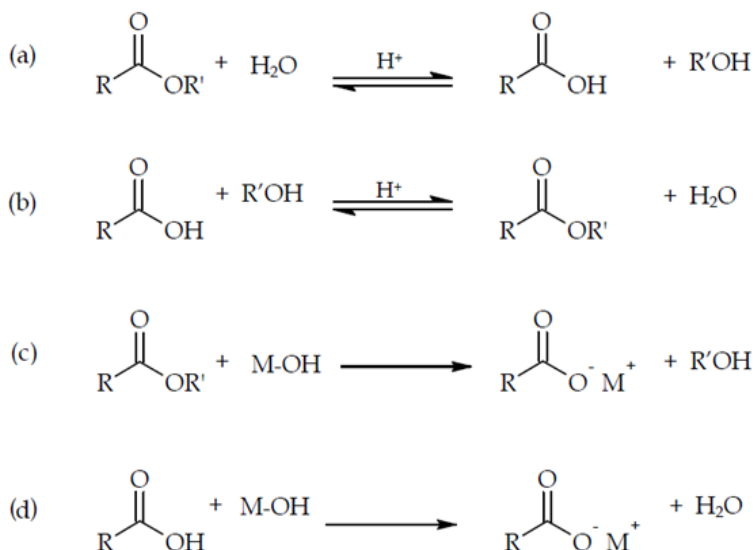
### 2.3.3 Processo catalítico

A transesterificação utilizando catalisadores, em especial a catálise básica, é empregada na grande maioria dos processos industriais para produção de biodiesel. Porém, o emprego de catalisadores pode gerar reações adversas, tais como saponificação e a hidrólise, as quais devem ser evitadas. Estas reações dependem da qualidade do óleo empregado. Matérias-primas de baixa qualidade, presença de água, e óleos não tratados, com grandes quantidades de ácidos graxos livres, comuns em óleo de cozinha usado ou gordura de origem animal, devido à oxidação e outras reações quando submetidos a temperaturas elevadas, potencializam reações indesejadas (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008). A Figura 22 mostra as principais reações indesejadas em processos de esterificação e transesterificação catalíticas.

Em processos empregando catálise ácida, a presença de água no meio reacional pode favorecer a hidrólise dos triglicerídeos, ou dos

ésteres formados, levando a formação de ácidos carboxílicos e consequentemente reduzindo o rendimento dos ésteres alquílicos (Figura 22a). Essa reação é reversível e dependente da quantidade de álcool e água no meio reacional (Figura 22b). Reações de transesterificação em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões e água, tanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres alquílicos formados (Figura 22c) quanto pela neutralização dos ácidos graxos livres (Figura 22d). Além disso, ainda pode ocorrer uma segunda reação de hidrólise, provocando a conversão dos ésteres de biodiesel, e libertando novos ácidos graxos livres. A reação adicional desses ácidos graxos com o catalisador irá resultar na formação de mais sabão e de água, até que o catalisador seja finalmente consumido e desativado. (GARCIA, 2006; FEDDERN et al., 2011).

Figura 22 - Reações indesejadas durante a produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de FEDDERN et al., 2011.

Nota: R' é grupo alquil, R é a cadeia de ácido graxo e M são Na ou K.

Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e

umentam a viscosidade da mistura reacional, formando géis e dificultando o processo de separação do glicerol, recuperação do catalisador e a purificação do biodiesel. Associado a tudo isso, tem o custo do catalisador utilizado e a necessidade de tratar o efluente gerado durante as etapas de separação, especialmente no processo de catálise ácida (FERRARI; PIGHINELLI; PARK, 2011).

### **2.3.4 Processo não catalítico**

Como visto anteriormente, a reação de transesterificação normalmente é realizada utilizando catalisadores, porém esses processos são relativamente demorados, além de existir a necessidade da separação do produto e recuperação do catalisador, resultando em elevados custos de produção e consumo de energia.

Nas transesterificações convencionais de gorduras animais e de óleos vegetais para a produção de biodiesel, a presença de ácidos graxos livres e da água produzem efeitos negativos no rendimento do processo, uma vez que facilitam a formação de sabão, consumindo o catalisador e reduzindo sua eficácia, resultando numa baixa conversão. Com o objetivo de superar esses problemas, desenvolveu-se um novo método, no qual o biodiesel foi obtido por transesterificação dos triglicerídeos empregando álcool em seu estado supercrítico, e sem utilização de catalisadores (SAKA; KUSDIANA, 2001; KUSDIANA; SAKA, 2001).

#### **2.3.4.1 Condição supercrítica**

A produção de biodiesel em condições supercríticas é uma reação química entre triglicerídeos, os quais são os principais componentes de óleos vegetais e/ou gorduras animais, e álcoois de baixo peso molecular, tais como metanol e etanol, na ausência de catalisador e a uma temperatura e pressão acima do ponto crítico da mistura (NGAMPRASERTSITH; SAWANGKEAW, 2011).

Transesterificações com o álcool no estado supercrítico e subcrítico também podem ser realizadas de forma eficaz sem a necessidade de catalisadores. Em condições subcríticas do álcool, a velocidade da reação é mais baixa, aumentando gradualmente, tanto com a elevação da pressão, como da temperatura (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008; DEMIRBAS, 2008).

Os principais fatores que influenciam o processo de transesterificação por meio supercrítico são os efeitos da temperatura, pressão e da razão molar entre o álcool e a amostra de óleo. A



temperatura é o fator mais importante entre todos os parâmetros que afetam a transesterificação não catalítica supercrítica (ÖZÇMEN; YÜCEL, 2011).

Segundo Kusdiana e Saka (2001), a conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos é relativamente baixa no estado subcrítico do metanol, em temperaturas de 200 °C e 230 °C. Nestas condições, a conversão dos ésteres metílicos formados foi de cerca de 70% em uma hora de tratamento. No entanto, no processamento de óleo de colza a 350 °C, obtiveram conversão elevada, com rendimento de metil ésteres em torno de 95%, após 4 minutos de reação. (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

A pressão é outro parâmetro importante na transesterificação, porém seu efeito normalmente está relacionado com a temperatura, já que aumentos nesta, conduzem a elevação da pressão e vice-versa. Altas pressões aumentam a solubilidade dos triglicerídeos e, conseqüentemente, proporciona maior contato a nível molecular entre álcool e o óleo (LEE; SAKA, 2010).

O efeito da razão molar entre o álcool e a amostra de óleo também exerce influência no rendimento dos processos conduzidos no estado supercrítico. Razões molares elevadas entre álcool e triglicerídeos favorecem a reação de transesterificação devido a maior possibilidade de contato entre os reagentes (ÖZÇMEN; YÜCEL, 2011). Kusdiana e Saka (2001) determinaram que o aumento da razão molar de metanol em relação ao óleo (42/1) aumentou significativamente as taxas de conversão. Nesta condição, os rendimentos de ésteres foram de aproximadamente 95% em comparação com a conversão de 60% para uma razão de 6/1, em reação conduzida a 350 °C durante 4 minutos.

O processo de transesterificação em condições supercrítica normalmente é realizado em reatores cilíndricos de aço inox, como autoclaves, em sistemas contínuos ou bateladas. O reator é alimentado com óleo e álcool, em razão molar definida e controlada, e operado submetendo a mistura reacional a elevada temperatura e pressão. (DEMIRBAS, 2008).

O processo de transesterificação em condições supercrítica reduz os problemas relacionados à separação das duas fases de misturas de óleo/álcool, devido à formação de uma única fase, em função da redução do valor da constante dielétrica do álcool supercrítico. Como consequência, é possível atingir a conversão completa em tempos muito curto de reação. Quando comparado com processos catalíticos sob pressão atmosférica, o processo supercrítico permite a redução do tempo de reação, não utiliza catalisador, a purificação dos produtos é muito

mais simples e com menor número de etapas, e o processo é mais ecológico, pois gera menos efluente e consome menos energia. Em contrapartida, a reação requer condições de temperatura e pressão elevadas, além de maior razão molar de óleo/álcool (DEMIRBAS, 2003 e KUSDIANA; SAKA, 2001).

A Tabela 2 mostra as comparações entre as condições reacionais do método catalítico e do método supercrítico na produção do biodiesel a partir de metanol e óleo vegetal. Conforme observado, o processo supercrítico é um método não catalítico, com tempo de reação menor e purificação simplificada, consumindo menos energia. Portanto, o método de transesterificação com álcool supercrítico pode ser mais eficaz e eficiente do que o processo comercial tradicional (KUSDIANA; SAKA, 2004).

Tabela 2 – Características do processo de produção do biodiesel catalítico e supercrítico.

<b>Condições de reação</b>	<b>Catalítica</b>	<b>Supercrítica</b>
Álcool	Metanol	Metanol
Catalisador	Alcalino	Ausente
Temperatura (°C)	30 a 65	250 a 300
Pressão (MPa)	0,1	10 a 25
Ésteres (%)	96,0	98,0
Purificação	Metanol, catalisador, glicerol e sabões	Metanol

Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, 2008.

A Tabela 3 mostra as temperaturas e pressões críticas de alguns álcoois utilizados na transesterificação supercrítica. Em geral, metanol ou etanol são os álcoois mais empregados (DEMIRBAS, 2008).

Tabela 3 - Propriedades críticas dos álcoois utilizados na transesterificação supercrítica.

<b>Álcool</b>	<b>Temperatura crítica (°C)</b>	<b>Pressão Crítica (MPa)</b>
Metanol	239,05	8,1
Etanol	243,05	6,4
1-Propanol	264,05	5,1
1-Butanol	287,05	4,9

Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, 2008.

Os ésteres obtidos durante a produção do biodiesel vão depender também do álcool empregado no processo. Quando se utiliza metanol, obtêm-se ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), já quando o álcool é o etanol, produzem-se ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE). Apesar do custo do metanol ser menor, tem a desvantagem de ter sua origem no petróleo, além de maior toxicidade. Por outro lado, o etanol é obtido a partir de fontes agrícolas renováveis, atingindo total independência de álcoois a base de petróleo, possibilitando assim realmente obter-se o biodiesel de forma sustentável. Propanol e butanol também podem ser usados como álcoois na produção de biodiesel (ÖZÇMEN; YÜCEL, 2011; CARELS, 2011).

O conteúdo de água é um fator importante na transesterificação catalítica convencional. Na transesterificação catalítica de óleos e gorduras, a presença de ácidos graxos livres e da água sempre produzem efeitos negativos na conversão e rendimento de ésteres, uma vez que favorecem a formação de sabão e, além de consumirem catalisador, também reduzem sua eficácia. No entanto, um estudo da transesterificação com metanol supercrítico indicou que a presença de água afeta positivamente a formação de ésteres metílicos (KUSDIANA; SAKA, 2004).

Segundo Silva e Oliveira (2014), a transesterificação não catalítica apresenta grandes vantagens quando comparada aos processos convencionais, no entanto, ainda são necessários estudos que considerem as limitações técnicas e econômicas do método, os quais devem levar em consideração: a identificação dos compostos formados a partir da decomposição dos constituintes do meio de reação e a influência sobre as características do biocombustível gerado; o estabelecimento de reatores operados em modo contínuo com o objetivo de aumentar o rendimento de éster sob condições mais brandas de exploração; e a investigação de diferentes matérias-primas para a reação de transesterificação sob condições supercríticas.

### **2.3.5 Transesterificação *in situ***

Transesterificação *in situ* é um método alternativo de produção de ésteres de biocombustível dirigido para utilização das sementes de oleaginosas ao invés do óleo pré-extraído e tratado, como na transesterificação convencional. Neste procedimento, faz-se a transesterificação direta do óleo contido na matriz vegetal, com álcool e,

se necessário, um catalisador, produzindo alquil ésteres de ácidos graxos (SAMUEL; DAIRO, 2012).

A partir da década de 80, quando Harrington e Evans (1985) investigaram a transesterificação *in situ* de óleo da semente de girassol, vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de avaliar o desempenho e a viabilidade de se obter biodiesel utilizando diretamente a semente como matéria-prima (ANI; ISHAK; ISMAIL, 2011; MARIANO, 2012; SILVEIRA, 2012).

Da mesma forma que nos procedimentos tradicionais, características do óleo, catalisador, umidade, álcool utilizado, vão influenciar no resultado do processo. Um parâmetro característico da transesterificação *in situ* é o tamanho das partículas. Vários autores têm investigado que, da mesma forma que em processos de extração, o tamanho de partícula pode influenciar o rendimento das reações. Segundo Kildiran, Yucel e Turkay (1996), sementes de soja com tamanhos de partículas menores que 0,5 mm, propiciaram maiores rendimentos quando comparados com partículas de até 1,0 mm. De maneira similar, Ren, Zakaria e Harvey (2009) observaram que na transesterificação *in situ* de colza, à medida que se aumenta o tamanho de partícula, de 300-500  $\mu\text{m}$ , 500-850  $\mu\text{m}$  e 1000-1400  $\mu\text{m}$ , o rendimento de ésteres obtidos diminui consideravelmente, sendo de 86,0%, 65,0% e 43,0%, respectivamente.

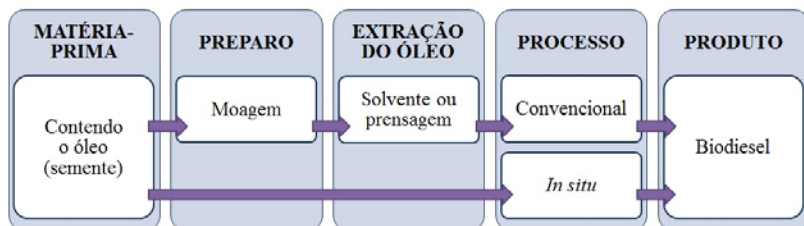
Outro parâmetro de grande relevância na transesterificação *in situ* é a razão molar óleo/álcool. Diversos autores apontam que, independentemente das outras condições de operação, a quantidade de álcool utilizada deve ser muito superior ao valor determinado pela estequiometria da reação. Diversos trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos aplicando a transesterificação catalítica *in situ* para obter biodiesel de diferentes fontes de matérias-primas utilizando razões molares de óleo/álcool que variam entre 1/100 e 1/1.400, ou seja, muito superiores até mesmo às utilizadas em processos convencionais (ZHANG; JIANG, 2008; MONDALA et al., 2009).

Na Figura 23 é possível visualizar um fluxograma com as principais etapas envolvidas na obtenção do biodiesel, comparando o processo de transesterificação *in situ*, a partir do óleo contido na semente, com os processos de transesterificação convencionais, os quais aplicam o óleo como matéria-prima.

Conforme demonstrado na Figura 23, a simplicidade do processo *in situ*, poderia eliminar a necessidade de etapas como a moagem e maceração das sementes de oleaginosas, assim como com a necessidade da extração do óleo utilizando solventes ou prensagem mecânica. Seria

possível imaginar que os produtores rurais pudessem produzir seu próprio combustível em sua propriedade. Por outro lado, o processo ainda apresenta grandes desafios, entre os quais a necessidade de reduzir o tempo de reação e o excesso de álcool utilizado, o qual acaba sendo a principal desvantagem do processo (SAMUEL; DAIRO, 2012).

Figura 23 - Processo de transesterificação *in situ* versus convencional.



Fonte: Próprio autor.

A transesterificação *in situ* é um método que apresenta algumas vantagens, porém em processos tradicionais existe a necessidade de grandes razões molares, inviabilizando seu emprego. Desta forma, a transesterificação não catalítica com álcool supercrítico pode ser uma alternativa mais adequada para desenvolvimento de processos *in situ*. A condição crítica do álcool melhora sua reatividade, bem como aumenta o contato com o óleo contido na semente e assim possibilita trabalhar com razões molares menores. Contudo é evidente que o processo não catalítico supercrítico aplicado para produção de biodiesel a partir do óleo *in situ* deve ser melhor investigado.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e as metodologias utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

#### 3.1 ÓLEO BRUTO E SEMENTES DE TUNGUE

As matérias-primas empregadas nos procedimentos de transesterificação não catalítica foram o óleo bruto e as sementes de tungue (Figura 24), ambos oriundos da espécie *Vernicia fordii* cultivada no estado do Rio Grande do Sul. O óleo bruto foi obtido por prensagem, sem qualquer tratamento prévio, na Indústria de Óleos Varela Ltda., localizada na cidade de Fagundes Varela. Os frutos contendo as sementes foram adquiridos diretamente com o produtor rural, em propriedade localizada no município de Marau.

Figura 24 - Óleo bruto e sementes de tungue (*Vernicia fordii*).

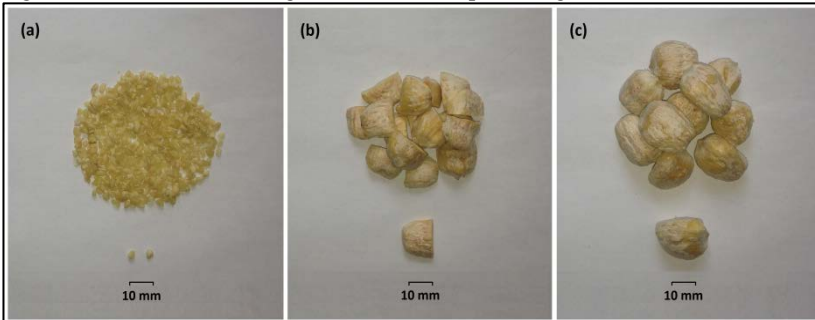


Fonte: Próprio autor.

O óleo bruto e as sementes foram armazenados em embalagens PET (politereftalato de etileno), sem acesso a luz e mantidos sob-refrigeração (7 °C) até a realização dos experimentos. O óleo bruto de tungue foi utilizado sem ter sido submetido a nenhum tratamento prévio.

Para o procedimento de transesterificação a partir do óleo de tungue *in situ* as sementes foram descascadas e classificadas quanto a granulometria. A Figura 25 mostra as amostras de tungue classificadas como: (a) “8-10 mesh”, (b) “4° parte” e (c) “inteira”.

Figura 25 - Amostras de tungue classificadas quanto a granulometria.



Fonte: Próprio autor.

As amêndoas “inteiras” foram mantidas intactas, em média com 20 mm de comprimento e 10 mm de espessura. Para a granulometria designada de “4ª parte”, as amêndoas foram submetidas a um corte no centro em ambos os sentidos, longitudinal e transversal, originando quatro pedaços com aproximadamente 10 mm comprimento e 5 mm de espessura. Por fim, parte das amêndoas foi triturada em moinho de facas Marconi MA580, e posteriormente classificada como “8-10 mesh” com o auxílio de peneiras da série Tyler. Neste caso, o tamanho de partícula variou entre 1,70 mm e 2,36 mm, pois a amostra de interesse ficou retida entre as peneiras de 8 mesh e 10 mesh.

O álcool reagente utilizado foi o etanol, com teor mínimo de 99,5%, produzido pela indústria Dinâmica Química Contemporânea Ltda., localizada em Diadema, no estado de São Paulo.

### 3.1.1 Determinação da umidade e teor de óleo nas sementes

O grau de umidade das sementes de tungue foi determinado em estufa com recirculação de ar Marconi MA035/5 a 105 °C/24 h. Para tal, uma quantidade de sementes, com massa previamente conhecida, foi submetida ao procedimento de secagem. A perda de peso ao final do processo representa o grau de umidade da amostra, expresso em porcentagem do peso da amostra original (% b.u.), ou seja, base úmida (BRASIL, 2009d).

A extração do óleo das sementes de tungue foi realizada no Laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) utilizando extrator soxhlet conforme descrito na metodologia AOCS Ad 3-52, considerando o fruto de tungue inteiro (AOCS, 2009).



Com o intuito de estimar a rendimento em massa das sementes e amêndoas que constituem o fruto do tungue, pesou-se 25 unidades do fruto inteiro e, posteriormente, suas respectivas sementes e amêndoas. O procedimento foi realizado com três conjuntos de amostras com 25 frutos (triplicata).

### **3.1.2 Determinação do perfil de ácidos graxos do óleo de tungue**

As características da matéria-prima utilizada no processo de transesterificação exercem grande influência sobre o perfil de ésteres obtidos no produto final. Desta forma, foram determinados por cromatografia gasosa os perfis de ácidos graxos presentes no óleo bruto, oriundo da Indústria de Óleos Varela Ltda., assim como do óleo extraído das sementes obtidas diretamente com o produtor rural.

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná seguindo a normalização europeia EN 14.103:2003 (CEN, 2003a).

### **3.1.3 Caracterização físico-química do óleo de tungue**

Com o objetivo de conhecer melhor as propriedades físico-químicas do óleo utilizado no processo de transesterificação, foram realizadas as análises de índice de acidez (ABNT, 2013b), viscosidade cinemática a 40 °C (ABNT, 2014), índice de iodo (CEN, 2003b) e massa específica a 15 °C (ABNT, 2013a). Todas essas análises foram realizadas no Laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná com amostras do óleo bruto.

## **3.2 DESENVOLVIMENTO DA UNIDADE EXPERIMENTAL**

As reações de transesterificação não catalítica em condições supercríticas do álcool são processos que envolvem temperaturas e pressões elevadas, normalmente superiores a 250 °C e 100 bar. Tais condições exigem atenção especial em relação à segurança operacional, sendo necessários cuidados redobrados na montagem e operação da unidade experimental.

O projeto e montagem da unidade de bancada foram desenvolvidos no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC. Partiu-se da ideia da confecção de um equipamento relativamente simples, onde a partir de um reator batelada contendo a amostra, utiliza-se uma

manta de aquecimento para que se atinjam as condições de temperatura e pressão desejadas.

Para tal, foi utilizado um reator batelada modelo Inconel 243HC5 da Parr Instrument (Figura 26) com volume de 500 mL, constituído por uma liga dura (basicamente composta por Cromo 70%, Níquel 17% e Ferro 9%) altamente resistente a oxidação e corrosão em condições de operação de até 800 °C de temperatura e 1.034 bar de pressão. Assim, o reator pode ser considerado adequado para o processo de transesterificação com álcool em seu estado supercrítico.

Figura 26 - Reator batelada Inconel 243HC5.



Fonte: Próprio autor.

Definido o reator, o desafio seguinte foi desenvolver a parte estrutural contendo os sensores de temperatura, pressão, tubulações e válvulas adequados para suportar as condições extremas de temperatura e pressão e, ao mesmo tempo, que possibilitem fácil manuseio. A etapa a seguir compreendeu a montagem da parte elétrica e eletrônica, com aquisição de indicadores, controladores, conversores de sinal, transdutores de pressão e temperatura, relé de estado sólido, manta cerâmica para aquecimento e placa de aquisição de dados, como apresentado na Figura 27.

Após toda estrutura física montada, desenvolveu-se no software Matlab versão 7.9.0 (R2009b) um algoritmo para o controle da temperatura do processo, bem como para interface gráfica, possibilitando monitoramento online das variáveis envolvidas (temperatura interna, externa, pressão e potência da manta de aquecimento) durante a transesterificação não catalítica com álcool supercrítico.

Figura 27 - Montagem da unidade experimental multipropósito.



Fonte: Próprio autor.

Encerrada a etapa de montagem e desenvolvimento da unidade experimental multipropósito, iniciaram-se os testes operacionais, possibilitando verificar tanto as condições do equipamento, como sua eficiência no processo de transesterificação não catalítica.

Com o intuito de avaliar a operacionalidade da unidade experimental desenvolvida, foram realizados alguns experimentos preliminares utilizando óleo de tungue bruto como matéria-prima. As corridas experimentais testes foram conduzidas em temperaturas entre 240 °C e 300 °C, tempos de reação de 5 min a 60 min e razões molares de óleo/álcool na faixa de 1/6 a 1/40. O álcool utilizado na transesterificação foi o etanol hidratado (Coperalcool) com 96,0%, produzido em Piracicaba. Os experimentos testes foram realizados sem agitação e sem aquecimento no fundo do reator. Ao final, as amostras foram levadas à estufa para evaporação do excesso de álcool e, posteriormente, colocadas em funil de decantação para separação de fases. A fase inferior foi descartada e a superior encaminhada para análise.

Realizou-se também um único experimento, na condição de 1/1 de razão massa/volume, 300 °C e 30 min, utilizando como matéria-prima a semente de tungue triturada em moinho de facas e sem classificação granulométrica. Neste caso, após a separação das fases no funil de decantação, tanto a fase superior, quanto a inferior, foram coletadas e analisadas.

Os rendimentos de ésteres, nas amostras dos testes preliminares realizados, foram determinados por cromatografia gasosa no Laboratório

de Tecnologias Verdes, (Greentec) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, conforme normalização europeia EN 14.103:2003.

### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A seguir são descritos os planejamentos experimentais propostos para a utilização do óleo bruto e *in situ* (semente) como fonte de matéria-prima.

#### 3.3.1 Planejamento experimental utilizando óleo bruto

Para avaliar a influência da razão molar óleo/etanol, temperatura e tempo de reação sobre o rendimento e perfil dos ésteres obtidos pelo processo de transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue, um planejamento fatorial  $2^3$  completo foi proposto.

Planejamentos como este, onde os fatores estão definidos em dois níveis (inferior e superior), implicitamente assumem que seu efeito sobre a variável dependente de interesse é linear. Apenas com dois níveis é impossível testar se existe ou não uma componente não linear em relação a algum dos fatores sobre a variável dependente, isso porque são apenas avaliados dois pontos. Para checar a existência de curvatura é necessário comparar os resultados obtidos para a variável dependente no ponto central com a média para o restante do planejamento. Nos casos onde as médias forem significativamente diferentes, a tese da linearidade não se sustenta. Desta forma, foi acrescida no plano experimental a condição de ponto central.

A Tabela 4 apresenta os níveis inferior e superior, assim como a condição central, para cada um dos fatores avaliados.

Tabela 4 – Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial utilizando óleo bruto como matéria-prima.

Fatores	Limite Inferior (-1)	Ponto Central (0)	Limite Superior (+1)
óleo/álcool (mol/mol)	1/18	1/30	1/42
Temperatura (°C)	290	310	330
tempo (min)	5	30	55

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Na Tabela 5 são apresentadas todas as corridas experimentais propostas no planejamento utilizando o óleo bruto como matéria-prima. O planejamento consiste de 11 corridas experimentais, as quais foram executadas em ordem aleatoriamente definida com o auxílio do software Statística versão 7.0.

Tabela 5 - Planejamento experimental aplicando óleo bruto de tungue como matéria-prima.

<b>Ordem Aleatória</b>	<b>Corrida</b>	<b>óleo/álcool (mol/mol)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>
02	01	-1	-1	-1
06	02	-1	-1	+1
11	03	-1	+1	-1
10	04	-1	+1	+1
07	05	+1	-1	-1
05	06	+1	-1	+1
08	07	+1	+1	-1
04	08	+1	+1	+1
09	09	0	0	0
03	10	0	0	0
01	11	0	0	0

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Conforme visualizado na Tabela 4, foram definidas razões molares de óleo/álcool de 1/18 e 1/42, com tempos de reação de 5 min a 55 min. Observa-se que tanto a condição de razão molar de 1/18 óleo/álcool, bem como o tempo de reação de 55 min, são condições usualmente investigadas em processos de transesterificações tradicionais utilizando catalisadores (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008). Por outro lado, em relação à temperatura, foram definidos os limites de 290 °C e 330 °C, bem acima dos valores empregados nos processos catalíticos, porém necessários para que se atinja a condição supercrítica do etanol (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

A condição do ponto central, com razão molar de 1/30 óleo/álcool, temperatura de 310 °C e tempo de reação de 30 min, foi incluída no plano experimental com o intuito de verificar a confiabilidade do procedimento operacional realizado e a possibilidade da existência de não linearidade na faixa experimental avaliada. Nesta condição, os experimentos foram realizados em triplicata.

### 3.3.2 Planejamento experimental utilizando óleo *in situ* (semente)

O planejamento fatorial  $2^3$  completo com ponto central também foi proposto para avaliar a influência das condições operacionais sobre o rendimento e perfil de ésteres produzidos por transesterificação não catalítica a partir do óleo *in situ* de tungue contido nas sementes. Os fatores avaliados foram a razão massa/volume de semente/álcool, temperatura e granulometria da semente. O tempo de reação foi mantido constante em 30 min.

Na Tabela 6 são apresentadas as condições experimentais definidas nos níveis inferior, superior e central, para cada um dos fatores avaliados.

Tabela 6 - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial utilizando óleo *in situ* como matéria-prima.

<b>Fatores</b>	<b>Limite Inferior (-1)</b>	<b>Ponto Central (0)</b>	<b>Limite Superior (+1)</b>
semente/álcool (g/ml)	1/10	1/20	1/30
Temperatura (°C)	270	290	310
Granulometria	8-10 mesh	4° parte	Inteira

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Observa-se na Tabela 6 que foram estabelecidas condições limites de 1/10 e 1/30 para a razão massa/volume de semente/álcool, com temperaturas de reação de 270 °C e 310 °C. Em relação a granulometria, as sementes foram classificadas como inteiras, no limite superior, e 8-10 mesh para o limite inferior. O ponto central foi estabelecido na condição de 1/20 para a razão massa/volume de semente/álcool, temperatura de 290 °C e granulometria da semente de “4° parte”. Todas as corridas do planejamento fatorial  $2^3$  completo com ponto central para o óleo *in situ* foram realizadas em duplicata.

Na Tabela 7 é possível visualizar as corridas experimentais propostas para transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*. O planejamento compreende 18 corridas experimentais, as quais também foram executadas em ordem aleatoriamente definida com o auxílio do software Statistica.

Tabela 7 - Planejamento experimental utilizando óleo de tungue *in situ* como matéria-prima.

<b>Ordem Aleatória</b>	<b>Corrida</b>	<b>semente/álcool (g/ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Granulometria</b>
14	12	-1	-1	-1
18	13	-1	-1	+1
28	14	-1	+1	-1
12	15	-1	+1	+1
23	16	+1	-1	-1
21	17	+1	-1	+1
15	18	+1	+1	-1
26	19	+1	+1	+1
29	20	0	0	0
25	21	0	0	0
19	22	-1	-1	-1
13	23	-1	-1	+1
17	24	-1	+1	-1
27	25	-1	+1	+1
16	26	+1	-1	-1
24	27	+1	-1	+1
22	28	+1	+1	-1
20	29	+1	+1	+1

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Além do planejamento proposto, foram realizadas mais algumas corridas experimentais utilizando o óleo de tungue *in situ* como matéria-prima. Para a realização destas, a condição experimental do ponto central foi utilizada como referência.

Com o objetivo de avaliar a possibilidade da transesterificação do óleo ocorrer durante a etapa de aquecimento, o rendimento de biodiesel foi determinado na condição do ponto central, porém com tempo de reação de 0 min, ou seja, quando atingiu a temperatura desejada o processo foi interrompido. Em outra avaliação, as sementes de tungue foram imersas em etanol por 48 h com o intuito de verificar a influência desse tempo de contato entre o álcool e a matriz vegetal sobre o rendimento de biodiesel. Por fim, foram realizadas corridas com razão massa/volume de apenas 1/1 semente/álcool com o intuito de avaliar a possibilidade de produção de biodiesel *in situ* utilizando menores razões molares.

Na Tabela 8 é possível visualizar as condições experimentais das corridas de transesterificação do óleo de tungue *in situ* desenvolvidas além do planejamento experimental.

Tabela 8 - Condições experimentais utilizando óleo de tungue *in situ* como matéria-prima.

<b>Ordem Aleatória</b>	<b>Corrida</b>	<b>semente/álcool (g/ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Granulometria</b>
33	30	1/20	290	0	4° parte
32	31	1/20	290	0	4° parte
35	32	1/20	290	30	4° parte*
34	33	1/20	290	30	4° parte*
31	34	1/1	290	30	4° parte
30	35	1/1	290	30	4° parte

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: \* amostra mantida imersa em etanol por 48 h.

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As reações de transesterificação foram realizadas na unidade experimental multipropósito montada no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, como mostra a Figura 28.

Os experimentos de transesterificação não catalítica foram realizados em batelada utilizando reator Inconel 243HC5 com volume interno de 500 ml. Em função da razão definida na condição experimental, carregou-se no reator a massa de matéria-prima (óleo bruto ou semente de tungue) desejada, assim como o volume de etanol (Dinâmica, 99,5%) utilizado. Na sequência o reator foi fechado e conectado a unidade, juntamente com os transmissores de temperatura e pressão. Como a pressão foi apenas monitorada, fez-se necessário variar a massa de óleo alimentada, a fim de reduzir ao máximo a variação de pressão entre as condições experimentais de diferentes razões molares. Por motivo de segurança operacional a soma dos volumes de matéria-prima e etanol nunca foi superior a 50% da capacidade do reator.

Com o reator carregado e conectado a unidade experimental, as válvulas de descarga foram fechadas e o agitador magnético, assim como o sistema de aquecimento, foram ligados. Simultaneamente, através da interface gráfica no computador, a temperatura de interesse foi fixada, dando início ao experimento. As temperaturas de reação



(interna), da manta de aquecimento e externa a manta de aquecimento, bem como a pressão do sistema, foram monitoradas durante a reação (Figura 29). Também foi possível acompanhar a ação do controle sobre a potência da manta até atingir e manter a temperatura desejada.

Figura 28 - Unidade experimental utilizada para transesterificação não catalítica com álcool supercrítico.



Fonte: Próprio autor.

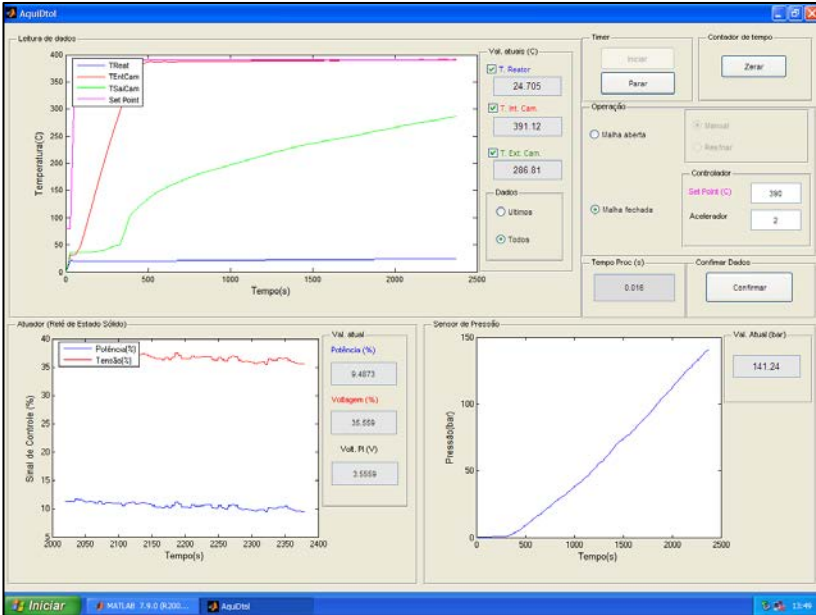
O tempo de reação foi contado após o meio reacional atingir a temperatura desejada. Ao final da reação, os sistemas de aquecimento e agitação foram desligados, e as válvulas para despressurização abertas. O recipiente contendo a amostra, a qual foi coletada após despressurizar o sistema, foi colocado em estufa com recirculação de ar a 60 °C até peso constante para que o álcool residual fosse evaporado.

As amostras obtidas a partir da transesterificação *in situ*, utilizando a semente como matéria-prima, foram submetidas a centrifugação na condição de 4.000 rpm por 10 min para separar o material particulado residual oriundo do processo.

Na sequência, a amostra foi transferida para funil de decantação para retirada da glicerina produzida durante a transesterificação. No funil ocorre a separação das fases (ésteres/glicerol), possibilitando a fácil remoção da fase inferior, rica em glicerina. Por fim, a amostra da

fase superior foi acondicionada em frascos âmbar (Figura 30) e armazenada sob refrigeração (7 °C) até o momento das análises.

Figura 29 - Interface gráfica utilizada para aquisição e controle.



Fonte: Próprio autor.

Notas: Algoritmo, para aquisição, controle e interface gráfica, desenvolvido por Carlos Alberto Claumann.

Figura 30 – Frascos utilizados no armazenamento das amostras.

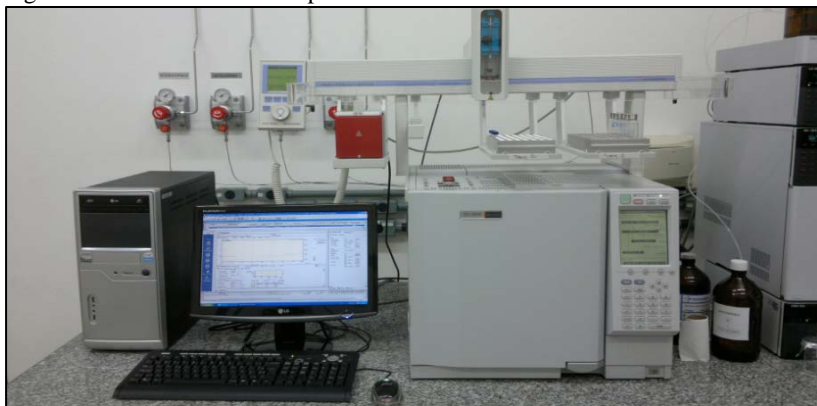


Fonte: Próprio autor.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS ÉSTERES

As análises químicas das amostras foram realizadas em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID), localizado no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, como mostra a Figura 31.

Figura 31 - GC-FID utilizado para análises das amostras.



Fonte: Próprio autor.

Para realização das análises de rendimento de biodiesel foram utilizados n-heptano grau analítico (Sigma Aldrich, >99,0%) como diluente e metil heptadecanoato padrão analítico (Sigma Aldrich, >99,0%) como padrão interno. Por outro lado, para determinar o perfil dos ésteres, foram utilizados padrões analíticos individuais (Cayman Chemical, >98,0%) para os seguintes ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE): etil dodecanoato, etil miristato, etil palmitato, etil palmitoleato, etil estearato, etil oleato, etil linoleato, etil linolenato e etil araquidônico. Não foi encontrado para aquisição o padrão analítico específico para o éster etílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico.

As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID 2010 Shimadzu) acoplado com auto amostrador (AOC-5000 Shimadzu), sempre em triplicatas. O volume de injeção foi de 1  $\mu$ l no modo de velocidade linear constante com 35 cm/s, split 1:50, temperatura do injetor de 250 °C. Nitrogênio/Ar foram empregados como gás de arraste. A coluna capilar polar utilizada foi a CP-Was 52CB (Varian Inc) com dimensões de 50 m, 0,25 mm e 20

µm. As condições de temperatura durante a corrida cromatográfica foram 150 °C por 1 min, com rampa de 5 °C/min até 240 °C, onde foi mantido por 6 min. O tempo total de cada análise foi de 25 min. A energia do detector foi de 1,0 kv.

### 3.5.1 Determinação do rendimento de éster na amostra

O rendimento de ésteres presente nas amostras foi determinado conforme a normatização EN 14.103:2003 (CEN, 2003a). Inicialmente preparou-se uma solução de n-heptano contendo o padrão interno (PI) na concentração de 10 mg/ml. Para tal, com auxílio de uma balança analítica Marte AY220 pesou-se 100 mg de metil heptadecanoato em um balão volumétrico de 10 ml, e posteriormente completando seu volume com n-heptano. Em seguida, pesou-se 250 mg de amostra num balão volumétrico de 5 ml, completando seu volume com a solução de metil heptadecanoato, preparada anteriormente. A solução contendo a amostra foi então transferida para os vials e encaminhada para análise.

O conteúdo de ésteres na amostra foi determinado, expresso em fração mássica percentual, conforme normatização europeia EN 14.103:2003 (CEN, 2003a), adaptada para os FAEE, conforme a Equação 1 a seguir:

$$FAEE(\%) = \frac{\sum A - A_{IS}}{A_{IS}} \cdot \frac{C_{IS} \cdot V_{IS}}{m} \cdot 100$$

Equação 1

Onde FAEE é o rendimento de etil ésteres de ácidos graxos (%);  $\sum A$  é a área total dos picos dos etil ésteres de ácidos graxos;  $A_{IS}$  é a área do pico correspondente ao padrão interno, metil heptadecanoato;  $C_{IS}$  é a concentração da solução de metil heptadecanoato em heptano (mg/ml);  $V_{IS}$  é o volume da solução de metil heptadecanoato (ml);  $m$  é a massa de amostra do biodiesel (mg).

### 3.5.2 Determinação do perfil de ésteres na amostra

Para o procedimento de análise quantitativa por padronização interna, fez-se necessário determinar as curvas analíticas para cada um dos compostos de interesse. Da mesma forma que no procedimento anterior, foi preparada solução de n-heptano contendo como padrão interno o metil heptadecanoato na concentração de 0,2 mg/ml. Em

seguida, com a solução de metil heptadecanoato, preparou-se a diluição da mistura de todos os padrões individuais na concentração de 5 mg/ml. A partir desta, foram realizadas as diluições dos padrões analíticos dos FAEE em 7 níveis de concentrações estabelecidas na faixa de 0,10 mg/ml a 1,0 mg/ml, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações utilizadas no desenvolvimento das curvas analíticas.

Níveis de concentrações (mg/ml)						
1	2	3	4	5	6	7
0,10	0,25	0,40	0,55	0,70	0,85	1,00

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

As soluções contendo a mistura dos padrões de FAEE nos diferentes níveis de concentração foram transferidas para seus respectivos vials (Figura 32) e em seguida, encaminhadas para análises. Para cada um dos níveis as amostras foram injetadas em triplicata.

Figura 32 - Vials contendo as misturas padrões de FAEE nas concentrações avaliadas.



Fonte: Próprio autor.

As curvas analíticas de cada um dos compostos foram obtidas após plotar a razão entre as áreas (área do éster/área do padrão interno) em função da razão das concentrações (concentração do éster/concentração do padrão interno). Desta forma, para cada éster etílico avaliado foi obtida uma relação linear, com a qual foi possível determinar sua quantidade na amostra investigada.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

O processo de transesterificação não catalítica *in situ* tem como resíduo sólido a biomassa de tungue utilizado como matéria-prima. Com

intuito de avaliar o poder de geração de energia da biomassa residual do processo, efetuou-se a determinação do poder calorífico superior (PCS). A análise de PCS foi realizada no Laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná conforme o estabelecido pela NBR 8.633:1984 (ABNT, 1984).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na sequência serão apresentados os resultados e discussão em função dos dados obtidos utilizando óleo de tungue, bruto e *in situ*, como matéria-prima para produção do biodiesel não catalítico com etanol supercrítico.

### 4.1 UMIDADE E TEOR DE ÓLEO NAS SEMENTES

As sementes avaliadas apresentaram baixo teor de umidade, com valor médio de  $(5,94 \pm 0,80)\%$  para a análise realizada em triplicata. O baixo teor de umidade contribui para garantir a estabilidade das sementes durante o armazenamento até a data da realização dos experimentos.

A análise do teor de óleo na semente foi realizada por soxhlet, conforme a metodologia da AOCS Ad 3-52 (AOCS, 2009). O rendimento mássico percentual do óleo de tungue foi de  $(23,2 \pm 0,98)\%$ .

A Tabela 10 apresenta os dados de rendimento em massa para a semente e amêndoa do tungue, em relação ao fruto, bem como a estimativa do rendimento do óleo considerando fruto inteiro e amêndoa. Para tal, pesaram-se três amostras de 25 unidades do fruto de tungue inteiro, dos quais posteriormente foram obtidas as sementes e amêndoas, determinando a média.

Tabela 10 - Rendimento do fruto de tungue.

<b>Tungue</b>	<b>25 unidades do fruto (g<sub>i</sub>)</b>	<b>Rendimento (g<sub>i</sub>/100g<sub>fruto</sub>)</b>	<b>Óleo (g<sub>óleo</sub>/100g<sub>i</sub>)</b>
Fruto inteiro	682,3	100,0	11,1
Semente	326,1	47,8	23,2
Amêndoa	203,3	29,8	37,3

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: i – fruto inteiro / semente / amêndoa.

Conforme observado na Tabela 10, aproximadamente 47,8% da massa do fruto do tungue é composta por sementes, as quais apresentaram teor de óleo de  $23,2 \text{ g}_{\text{óleo}}/100\text{g}_{\text{semente}}$ . As amêndoas constituem 29,8% do fruto inteiro e contém 37,3% de óleo.

Segundo Chen et al. (2010) o teor de óleo das sementes e amêndoas inteiras do tungue é de aproximadamente 21% e 41% em massa, respectivamente, sendo que a produtividade de óleo da cultura

fica entre 300 kg/ha e 450 kg/ha. O rendimento de óleo obtido das sementes cultivadas na propriedade rural em Marau, Rio Grande do Sul, são bem próximos aos descritos por Chen et al. (2010), porém inferiores a maioria dos valores encontrados na literatura. Isso pode ser explicado pela falta de investimento e cuidado com o cultivo, visto que o tungue é tratado como uma cultura secundária e a região de Marau não é considerada pelo IBGE como área produtora, o que demonstra o desinteresse do agricultor em investir na cultura.

Rendimentos de óleo superiores ao determinado neste trabalho foram relatados por Okuda et al. (1975) e Sharma et al. (2011). Segundo Okuda et al. (1975), o conteúdo de óleo presente nos frutos de tungue variou na faixa de 14% a 20%, enquanto nas sementes foram determinados teores entre 30% e 40% e nas amêndoas entre 53% a 60%. Sharma et al. (2011) determinaram as propriedades físicas, umidade e conteúdo do óleo de tungue em sementes produzidas no noroeste da Índia. O rendimento médio de óleo obtido por extração com soxhlet foi de  $(40,8 \pm 1,35)\%$ , enquanto a umidade média das sementes em base seca foi de  $(13,24 \pm 0,75)\%$ .

Também existem dados na literatura de pesquisadores que utilizaram sementes obtidas de cultivos localizados no estado do Rio Grande do Sul, em regiões próximas de onde foram obtidas as sementes avaliadas neste trabalho. Com sementes cedidas pela Embrapa Clima Temperado de Rio Grande, Kautz et al. (2008) pesquisaram o rendimento do óleo de tungue obtidos por extração com soxhlet e extração *in situ*, ambas com hexano. Foram obtidos rendimentos de óleo de 40,1% na extração *in situ* e 41,3% na extração por soxhlet. Ávila et al. (2010) avaliaram o rendimento de óleo em plantios de tungue com idade de 15 anos, localizados em Veranópolis, e com idade de 8 anos, cultivados em Fagundes Varela. O óleo de amostras de amêndoas secas e trituradas foi extraído por soxhlet, obtendo-se rendimento médio em torno de 47,0%, independente da idade e localização das plantas.

Fica evidente que quando comparamos o rendimento de óleo de tungue determinado nas sementes obtidas diretamente com o produtor rural em Marau (23,2%) com amostras de sementes que também foram cultivadas no estado do Rio Grande do Sul, e possivelmente sob condições climáticas muito semelhantes, o rendimento é muito inferior, chegando ser a metade do descrito por Ávila et al. (2010) (47,0%).

A produtividade média do fruto em plantações de tungue no Rio Grande do Sul, cultivadas sem poda e adubação, atingiram 9.236 kg/ha, com rendimento médio de óleo por hectare de aproximadamente 1.327 quilogramas (Ávila et al., 2010). Desta forma, assumindo o valor 11,1%



determinado para o teor de óleo presente nos frutos cultivados na propriedade rural em Marau, podemos estimar uma produção de óleo aproximada de 1.025 kg/ha, evidenciando o potencial da cultura na produção de óleo vegetal.

A elevada produtividade de óleo, mesmo com pouco manejo e baixo investimento na plantação é um dos principais fatores que justificam pesquisar essa matéria-prima. Atualmente no Brasil, em torno de 65% a 85% de todo biodiesel produzido no país utiliza como matéria-prima o óleo de soja (EPE, 2014). A produtividade do grão de soja em 2013 no Brasil foi de 2.938 kg/ha, sendo que o teor de óleo contido nas sementes varia de 18% a 22%, possibilitando estimar um rendimento médio de aproximadamente 587 kg de óleo por hectare (SANTOS et al., 2014; FERRARESI; VILLELA; AUMONDE, 2014; CONAB, 2014). A soja, além de ser importante matéria-prima do setor alimentício, tem produtividade e rendimento de óleo inferiores ao tungue, enquanto seu custo de produção é muito mais elevado.

Os resultados obtidos para o teor de óleo presente nas amêndoas do tungue, associados à elevada capacidade de produção da cultura, demonstram o grande potencial para que seja empregado como alternativa na obtenção de triglicerídeos, possibilitando grande quantidade de matéria-prima para a indústria de biocombustíveis.

#### 4.2 PERFIS DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO

A Tabela 11 apresenta o perfil de ácidos graxos presentes nas amostras do óleo bruto de tungue industrial e do óleo extraído das sementes obtidas com o produtor rural. O teor de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa, expresso em fração mássica percentual, conforme normatização EN 14.103:2003 (CEN, 2003a).

Os resultados apresentados na Tabela 11 foram similares para ambos os óleos investigados. Como já era esperado, o componente majoritário foi o ácido (9Z,11E,13E)- $\alpha$ -eleosteárico, estando presente em 80,7% do óleo bruto obtido da indústria e em 69,2% no óleo bruto contido nas sementes produzidas em Marau. Em menores quantidades, também fazem parte da composição de ambos os óleos, os ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico.

Os resultados para o perfil de ácidos graxos dos óleos avaliados concordam com os dados encontrados na literatura. De acordo com Firestone (2013) o óleo de tungue contém entre 3,6% a 4,1% de ácido palmítico, 1,3% a 2,7% de ácido esteárico, 8,0% a 14,9% de ácido oleico, 10,9% de ácido linoleico e aproximadamente 79,7% de ácido  $\alpha$ -

eleosteárico. Resultados similares também foram descritos por Wang et al. (2011), que investigaram por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (GC/MS) o perfil químico dos ácidos graxos presentes em amostras do óleo de tungue cultivado na China. Com 80,46%, o ácido  $\alpha$ -eleosteárico é o principal constituinte do óleo. Em quantidades muito inferiores, também foram determinados os ácidos palmítico (2,67%), esteárico (2,40%), oleico (7,88%) e linoleico (6,60%).

Tabela 11 - Perfil de ácidos graxos no óleo de tungue.

Ácido Graxo	Estrutura	Amostra (a) (%)	Amostra (b) (%)
Ácido Palmítico	16:0	2,74	4,63
Ácido Esteárico	18:0	2,48	3,87
Ácido Oleico	18:1n-9	6,55	10,89
Ácido Linoleico	18:2n-6	7,53	11,39
Ácido $\alpha$ -Eleosteárico	18:3n-5	80,71	69,22
Saturados		5,22	8,50
Insaturados		94,78	91,50

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: Amostra (a) – óleo bruto (Indústria de Óleos Varela Ltda.);

Amostra (b) – óleo extraído da semente (Produtor rural de Marau/RS).

Sabe-se que o perfil de ácidos graxos presente no óleo é um dos fatores que irá refletir nas características e qualidade do biodiesel produzido (RAMOS et al., 2009; LÔBO; FERREIRA, 2009; DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009). O óleo de soja, o qual é empregado com eficiência na produção do biodiesel, é composto por 12% a 14% de ácido palmítico, 2,0% a 4,0% de ácido esteárico, 24,0% de ácido oleico, 52,0% a 57,0% de ácido linoleico e de 4,0% a 6,0% de ácido linolênico (SINGH; SINGH, 2010; MEDINA; CARRILLO, 2011).

Observa-se na Tabela 11 que a quantidade de ácidos graxos insaturados é superior a 91,5% em ambos os óleos de tungue avaliados. Entretanto, apesar do elevado teor de ácidos graxos insaturados na constituição do óleo de tungue, tal característica por si só não impede que o mesmo seja empregado com sucesso na produção de biodiesel, visto que o óleo de soja, o qual também é altamente insaturado (aproximadamente 84,0%), é atualmente a principal matéria-prima para

produção deste biocombustível no Brasil (SINGH; SINGH, 2010; MEDINA; CARRILLO, 2011; EPE, 2014).

A composição química do óleo de tungue pode conferir vantagens e desvantagens em relação às propriedades do biodiesel produzido. O alto índice de insaturações pode ser prejudicial ao combustível, pois o aquecimento dos ácidos graxos insaturados resulta na polimerização dos glicerídeos. Isto pode levar à formação de depósitos ou de deterioração da lubrificação do motor. Em contra partida, grande número de insaturações melhoram as propriedades relacionadas ao ponto de névoa e de fluidez do biocombustível, diminuindo a tendência de solidificação em climas mais frios (GIAKOUMIS, 2013; RAMOS et al., 2009; GARCIA, 2006).

#### 4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO BRUTO

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas avaliadas a partir do óleo de tungue bruto oriundo das Indústrias de Óleos Varela Ltda.

Tabela 12 - Parâmetros físico-químicos do óleo bruto de tungue.

<b>Análises</b>	<b>Unidades</b>	<b>Resultados</b>
Índice de acidez	mg KOH/g	2,7
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	119,5
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100g	150,0
Massa específica a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	943,9

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Conforme visualizado na Tabela 12, o óleo de tungue tem densidade de 943,9 kg/m<sup>3</sup> e apresenta elevados valores de índice de iodo (150,0 g I<sub>2</sub>/100g) e viscosidade cinemática (119,5 mm<sup>2</sup>/s). Os resultados são consequência da presença em grande quantidade do ácido (9Z,11E,13E)- $\alpha$ -eleosteárico. Por outro lado, o índice de acidez foi de 2,7 mg KOH/g, o qual pode ser considerado baixo em se tratando do óleo bruto. Tal fato é indicativo da boa qualidade do óleo, e manuseio adequado durante colheita e armazenamento dos frutos.

O índice de iodo é empregado para determinar o número de insaturações presentes no óleo, as quais vão refletir sobre os valores de densidade, viscosidade, e na estabilidade oxidativa. O grande número de insaturações no mesmo ácido graxo e o elevado valor de índice de iodo conferem uma menor estabilidade oxidativa, sendo necessário, em

alguns casos, o acréscimo de agentes antioxidantes no biodiesel. Por outro lado, maior índice de iodo melhora as propriedades relacionadas a estabilidade a frio e a viscosidade cinemática, quando comparados a do biodiesel mais saturado. A viscosidade é elevada com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e do grau de saturação (RAMOS et al., 2009; GARCIA, 2006; LÓBO; FERREIRA, 2009; CHEN; CHEN; LUO, 2012).

Os resultados obtidos para densidade, viscosidade, acidez e índice de iodo do óleo de tungue estão de acordo com os descritos na literatura. Em análise do óleo de tungue industrial, Manh et al. (2011) determinaram valores de 1,4 mg KOH/g para a acidez, 97,6 mm<sup>2</sup>/s de viscosidade cinemática a 40 °C e 933,8 kg/m<sup>3</sup> densidade a 15 °C. Chen et al. (2010) avaliaram algumas propriedades do óleo obtido de frutos cultivados em Taiwan. Os resultados indicaram índice de acidez do óleo de aproximadamente 1,45 mg KOH/g, viscosidade cinemática a 40°C de 102,7 mm<sup>2</sup>/s, índice de iodo de 161,3 g I<sub>2</sub>/100g, enquanto que a densidade a 15 °C foi de 941,0 kg/m<sup>3</sup>.

Em relação ao óleo de soja, o qual é a principal matéria-prima do biodiesel produzido no Brasil, os dados da literatura apontam para o elevado valor do índice de iodo, porém com baixa viscosidade. Filho (2009) investigou as propriedades do óleo de soja refinado encontrando 127,42 g I<sub>2</sub>/100g para o índice de iodo, 58,2 mm<sup>2</sup>/s para viscosidade cinemática a 25 °C e 0,07 mg KOH/g de ácidos graxos livres no óleo. Da mesma forma, porém utilizando óleo bruto, Da Silva et al. (2011) obtiveram 126,2 g I<sub>2</sub>/100g de índice de iodo e, 38,2 mm<sup>2</sup>/s e 0,981 g/cm<sup>3</sup>, para a viscosidade cinemática e densidade a 40 °C, respectivamente. A densidade do óleo de soja determinada a 20 °C se encontra na faixa de 0,9165 kg/m<sup>3</sup> a 0,9261 kg/m<sup>3</sup> (HAMMOND et al., 2005).

Percebe-se que ambos, óleo de soja e de tungue, possuem elevados valores de índice de iodo, resultado do grande número de insaturações existentes nos ácidos graxos que os constituem. Por outro lado, a 40 °C, a viscosidade cinemática do óleo de tungue é cerca de três vezes maior quando comparada ao óleo de soja. Os dois óleos vegetais possuem valores semelhantes para a massa específica.

#### 4.4 TESTES PRELIMINARES DA UNIDADE EXPERIMENTAL

A operacionalidade da unidade experimental desenvolvida foi avaliada após a realização de experimentos preliminares utilizando óleo de tungue bruto como matéria-prima. Os rendimentos de ésteres foram

determinados por cromatografia gasosa no Laboratório de Tecnologias Verdes, (Greentec) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, conforme normalização europeia EN 14.103:2003.

A Tabela 13 apresenta os teores de ésteres obtidos em cada uma das condições experimentais testes executadas durante o desenvolvimento da unidade experimental.

Tabela 13 – Corridas realizadas durante os testes da unidade experimental.

<b>Corrida</b>	<b>óleo/álcool (mol/mol)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
01T	1/40	240	30	.*-
02T	1/40	260	30	.*-
03T	1/40	280	30	14,3
04T	1/40	300	30	18,5
05T	1/40	280	5	9,5
06T	1/40	280	60	18,9
07T	1/6	300	30	12,7
08T	1/30	300	30	21,0

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: .\*- ocorreu polimerização do óleo.

Observa-se na Tabela 13 que, nos experimentos realizados nas temperaturas de 240 °C (corrida 01T) e 260 °C (corrida 02T), o processo de transesterificação foi inviabilizado devido a polimerização de grande parte do óleo contido no reator. Por outro lado, a partir de 280 °C foi possível detectar a produção de ésteres etílicos. Foram obtidos rendimentos de biodiesel na faixa de 9,5% (corrida 05T) a 21,0% (corrida 08T). Os baixos rendimentos obtidos na transesterificação do óleo bruto de tungue evidenciaram a necessidade de melhoria do processo.

A Tabela 14 mostra o rendimento de ésteres obtido em cada uma das fases (inferior e superior) após o teste de transesterificação utilizando óleo de tungue *in situ*. Como já era de se esperar, a amostra da fase inferior coletada no funil de decantação praticamente não contém ésteres (2,3%), podendo ser descartada. Na amostra da fase superior foi atingido o rendimento de 30,5%, o qual apesar de ser considerado baixo, foi muito superior quando comparado ao rendimento de 18,5% obtido no experimento realizado nas mesmas condições operacionais (corrida 04T) utilizando óleo bruto de tungue como matéria-prima. Este resultado foi uma indicação positiva para a

continuidade dos estudos com o intuito de avaliar a possibilidade da transesterificação não catalítica supercrítica *in situ*, utilizando a semente de tungue como matéria-prima.

Tabela 14 – Corrida experimental teste com óleo de tungue *in situ* (semente) como matéria-prima.

Corrida	semente/álcool (g/ml)	T (°C)	t (min)	Separação de fases	Rendimento (%)
09T	1/1	300	30	superior inferior	30,5 2,3

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

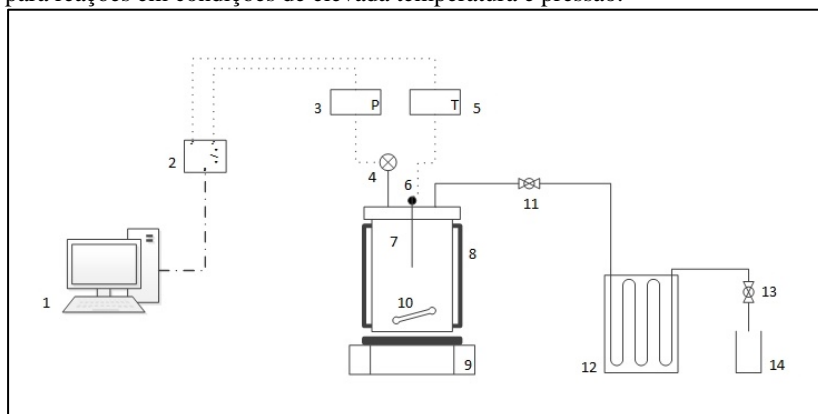
Os resultados dos testes preliminares para transesterificação do óleo de tungue indicaram a necessidade de melhorias no procedimento experimental. Como consequência, adotou-se a utilização da chapa de agitação magnética com aquecimento Ika C-MAG HS7, com o objetivo de, além de homogeneizar o meio reacional, também proporcionar o aquecimento no fundo do reator. Associado a isto, utilizou-se lã de rocha para realizar o isolamento das partes do reator que estavam expostas, sem cobertura do sistema de aquecimento. Desta forma, foi possível aumentar a taxa de aquecimento, mantendo a homogeneização do meio reacional durante a execução das reações.

O aparato experimental multipropósito empregado para os procedimentos de transesterificação não catalítica utilizando álcool supercrítico é apresentado na Figura 33.

Como visualizado no diagrama da Figura 33, ao final dos testes, a unidade experimental multipropósito montada ficou composta por um computador (1), placa de aquisição de dados Data Translation DT9812-10V (2), indicador de pressão Contemp ITM44 (3), transmissor de pressão Velki (4), indicador de temperatura Sensym CT48 Plus (5), termopares Contemp Tipo J (6), reator Parr Instrument Inconel 243HC5 (7), manta cerâmica para aquecimento Technoheat 2.800 W (8), agitador magnético com aquecimento Ika C-MAG HS7 (9), barra magnética Advantec Hard Glass B (10), válvulas de esfera Swagelok (11 e 13), banho de refrigeração (12) e frasco coletor de amostra (14).

Ressalta-se que a possibilidade de utilização da unidade experimental desenvolvida não é restrita aos processos de transesterificação não catalítica, podendo ser empregada para executar outras reações, as quais necessitam serem executadas sob condições de elevadas temperaturas e pressões.

Figura 33 - Diagrama do aparato experimental multipropósito desenvolvido para reações em condições de elevada temperatura e pressão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

#### 4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO CATALÍTICA

Sabe-se que os processos de transesterificação não catalíticos, envolvendo elevadas temperaturas e pressões, podem ocorrer em condições reacionais sub ou supercrítica da mistura óleo/álcool, as quais exercem influencia sobre as constantes de reação.

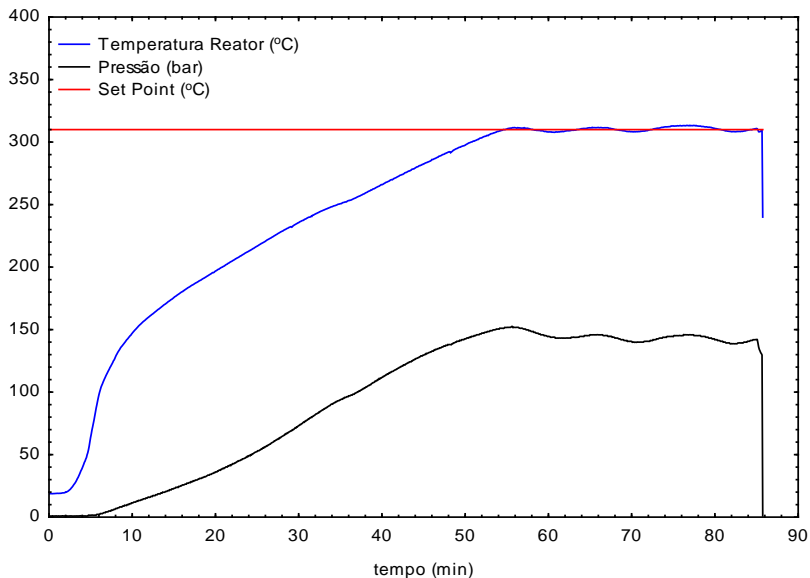
Todas as corridas experimentais foram executadas em temperaturas acima de 270 °C, independentemente da matéria-prima utilizada. Nas reações a partir do óleo bruto de tungue a pressão variou entre 117 bar e 160 bar, enquanto que nos processos de transesterificação do óleo de tungue *in situ*, a pressão variou entre 118 bar e 187 bar. Desta forma, todos os experimentos foram conduzidos em condições de temperatura e pressão sempre superiores as propriedades críticas do etanol ( $T_c = 243,2$  °C e  $P_c = 63,8$  bar).

A Figura 34 mostra o acompanhamento da temperatura e pressão de reação ao longo de toda a corrida experimental utilizando óleo bruto como matéria-prima na condição do ponto central (1/30, 310 °C e 30 min). Observa-se que ao atingir a temperatura de 310 °C desejada, a pressão se manteve oscilando em torno de 150 bar.

Nas corridas experimentais utilizando óleo bruto como matéria-prima a taxa média de aquecimento foi de aproximadamente 6,0 °C/min, sendo que a duração desta etapa variou entre 48 min a 55 min, de acordo com a temperatura desejada. Já para as corridas de transesterificação a

partir do óleo contido nas amêndoas de tungue (*in situ*), a etapa de aquecimento durou entre 43 min e 50 min em função da temperatura utilizada, sendo que a taxa média foi de 6,2 °C/min.

Figura 34 - Acompanhamento da condição operacional (corrida experimental 09).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nos Apêndices A e B, são disponibilizados os gráficos das condições operacionais de todas as corridas experimentais executadas conforme descrito nos planejamentos utilizando como matéria-prima óleo bruto e *in situ*, respectivamente.

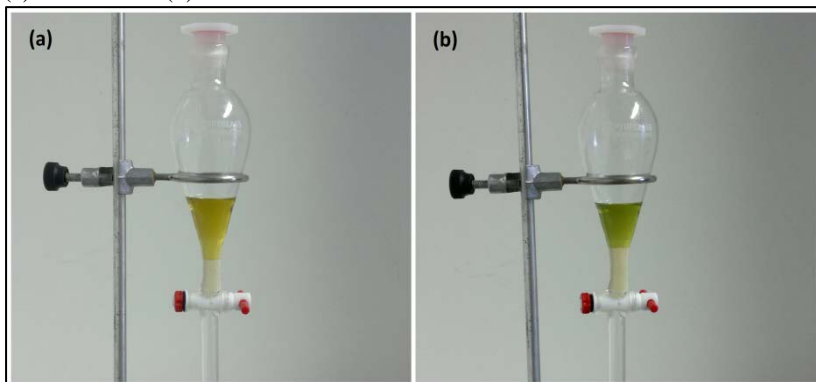
Ani, Ishak e Ismail (2011) realizaram transesterificação de *Jatropha curcas* L. *in situ*, em reator batelada, empregando metanol supercrítico na faixa de temperatura de 180 °C a 300 °C, obtendo elevado rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos. Para tal, a taxa média de aquecimento foi de 5 °C/min, sendo que na condição experimental de 300 °C foram necessários aproximadamente 60 min para atingir a temperatura desejada. Desta forma, a taxa de aquecimento empregada nos experimentos deste trabalho pode ser considerada satisfatória.



No processo de transesterificação, cada três mols de ésteres formados dão origem a um mol de glicerol, o qual deve ser separado. Ao fim das corridas experimentais com óleo de tungue bruto, o excesso de etanol foi evaporado a 60 °C em estufa e posteriormente a amostra foi transferida ao funil de decantação para separação da glicerina.

Na Figura 35 observam-se as amostras da corrida 07 (a) e corrida 09 (b) colocadas em funil de decantação para separação das fases.

Figura 35 - Separação de fases após transesterificação do óleo bruto de tungue: (a) corrida 07 e (b) corrida 09.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 35 claramente se observa que a amostra separou em duas fases, uma rica em ésteres (superior), e outra rica em glicerina (inferior), indicando que ocorreu a transesterificação do óleo. Em todos os experimentos utilizando óleo bruto como matéria-prima, a fase inferior foi descartada, e a fase superior foi encaminhada para análise do teor de ésteres.

Da mesma forma, também foi possível observar a separação de fases na amostra obtida a partir da transesterificação do óleo de tungue *in situ*, como mostra a Figura 36.

Na corrida 09T, as duas fases visualizadas na Figura 36 foram analisadas, confirmando que a fase superior é rica em ésteres (30,5%), enquanto a inferior (2,3%) pode ser descartada. Desta forma, amostras oriundas do processo de transesterificação utilizando óleo *in situ*, após a evaporação do etanol, foram submetidas à centrifugação, eliminando na fase inferior a glicerina, bem como as partículas sólidas suspensas.

Figura 36 - Separação de fases após transesterificação do óleo *in situ* de tungue: corrida 09T.



Fonte: Próprio autor.

Fica claro que na transesterificação não catalítica do óleo de tungue com etanol supercrítico, o processo de separação da fase éster foi extremamente simples, mesmo quando utilizada a semente como matéria-prima, diferente dos processos catalíticos tradicionais, os quais precisam de um grande número de etapas para separação e purificação do biodiesel, gerando efluentes e elevando os custos de produção, além da necessidade de recuperação do catalisador (ZUHAIR, 2007).

#### 4.6 ANÁLISES CROMATOGRÁFICA DAS AMOSTRAS

Na sequência do trabalho foram realizadas a caracterização química das amostras e a determinação das curvas analíticas, possibilitando a quantificação dos ésteres etílicos de ácidos graxos avaliados.

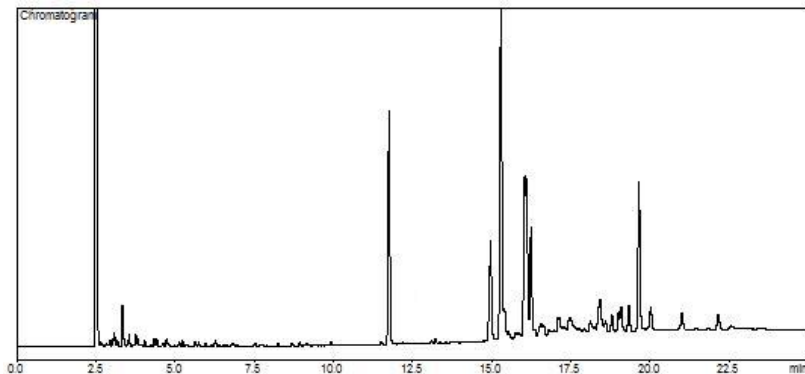
##### 4.6.1 Cromatograma característico do biodiesel de tungue

A Figura 37 mostra o cromatograma característico do biodiesel etílico de tungue obtido por processo não catalítico em condições supercríticas do álcool.

No biodiesel de tungue produzido empregando álcool supercrítico, destacam-se basicamente seis ésteres etílicos, os quais são derivados dos ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1n-9), linoleico (18:2n-6), linolênico (18:3n-3) e  $\alpha$ -eleosteárico (18:3n-5). Com

exceção do éster etílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico, os outros foram identificados e quantificados na sequência.

Figura 37 - Cromatograma do biodiesel de tungue obtido com etanol supercrítico.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Normalmente a composição dos ésteres do biodiesel reflete o perfil químico dos ácidos graxos presente no óleo utilizado como matéria-prima, porém em processos envolvendo temperaturas acima 300 °C pode ocorrer variações.

Resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho foram apresentados por Pardo et al. (2012) para o biodiesel metílico de tungue produzido por transesterificação alcalina. Neste caso, as análises foram realizadas por GC-MS pelo método de padronização interna, identificando os FAME derivados do ácido palmítico, linoleico, oleico, linolênico, esteárico,  $\alpha$ -eleosteárico e eicosenóico.

#### 4.6.2 Curva analítica para os ésteres avaliados

Com o objetivo de conhecer o perfil dos ésteres presentes na amostra, fez-se necessário determinar as curvas analíticas para cada um dos FAEE avaliados. Desta forma, realizou-se a mistura dos padrões analíticos de ésteres etílicos individuais em sete níveis de concentrações diferentes, sempre acompanhados da adição do metil heptadecanoato como padrão interno.

Na Tabela 15 é possível identificar os ésteres empregados na análise cromatográfica, bem como seus tempos de retenção ( $t_r$ ) e desvios

padrões relativos (DP). Na determinação das curvas analíticas, a mistura de padrões foi analisada sempre em triplicata.

Tabela 15 – Tempos de retenção dos padrões analíticos dos ésteres utilizados.

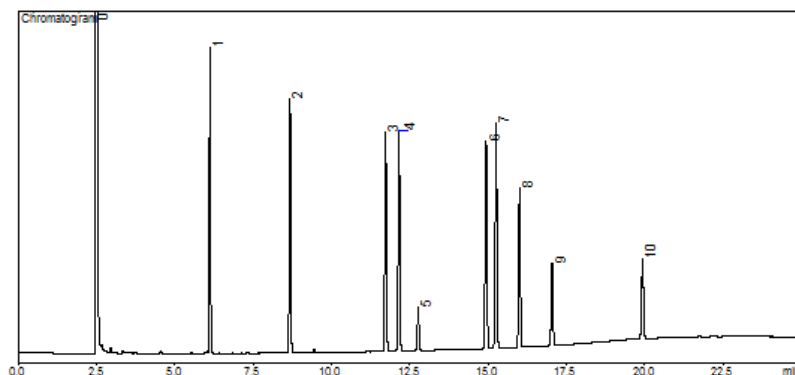
ID	Éster Etilico	Fórmula	$t_r$ (min)	DP (%)
1	Etil dodecanoato	$C_{14}H_{28}O_2$	6,12	0,0002
2	Etil miristato	$C_{16}H_{32}O_2$	8,67	0,0004
3	Etil palmitato	$C_{18}H_{36}O_2$	11,72	0,0007
4	Etil palmitoleato	$C_{18}H_{34}O_2$	12,15	0,0006
5	Metil heptadecanoato	$C_{18}H_{36}O_2$	12,77	0,0004
6	Etil estearato	$C_{20}H_{40}O_2$	14,93	0,0009
7	Etil oleato	$C_{20}H_{38}O_2$	15,25	0,0009
8	Etil linoleato	$C_{20}H_{36}O_2$	15,99	0,0007
9	Etil linolenato	$C_{20}H_{34}O_2$	17,04	0,0005
10	Etil araquidonato	$C_{22}H_{36}O_2$	19,93	0,0006

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Avaliando os tempos de retenção apresentados na Tabela 15 comprova-se que a metodologia cromatográfica desenvolvida se mostrou eficiente para separação dos FAEE avaliados.

O cromatograma apresentado na Figura 38 mostra a separação dos ésteres etílicos contidos na mistura dos padrões analíticos individuais. A identificação (ID) de cada um dos picos é descrita na Tabela 15.

Figura 38 - Cromatograma contendo os padrões de ésteres etílicos de ácidos graxos e padrão interno.



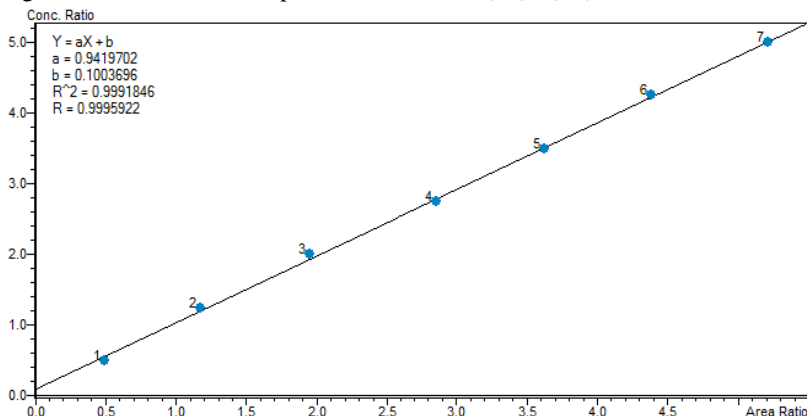
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No cromatograma da Figura 38 é possível visualizar os picos de cada um dos ésteres etílicos presentes na mistura na concentração de 1,0 mg/ml, juntamente com o padrão interno, metil heptadecanoato, na concentração de 0,2 mg/ml. Nota-se que, apesar da concentração ser igual para todos os ésteres etílicos, a área dos picos variou consideravelmente, evidenciando a resposta diferencial do detector e justificando a utilização da metodologia de padronização interna para quantificação correta dos FAEE.

Como as concentrações do éster etílico (7 níveis avaliados) e do padrão interno (0,2 mg/ml) eram conhecidas, após obter os dados das áreas dos seus respectivos picos, foi possível obter a curva analítica plotando a razão entre as áreas (área do éster/área do padrão interno) em função da razão das concentrações (concentração do éster/concentração do padrão interno).

A Figura 39 mostra a curva analítica determinada para o etil estearato na faixa de concentração entre 0,1 mg/ml e 1,0 mg/ml. As curvas analíticas dos demais ésteres se encontram no Apêndice C.

Figura 39 - Curva analítica para o etil estearato ( $C_{20}H_{40}O_2$ ).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros das curvas analíticas para cada um dos padrões de ésteres etílicos de ácidos graxos avaliados na faixa de concentração entre 0,100 mg/ml e 1,0 mg/ml.

É possível observar na Tabela 16 que, dentro da faixa de concentração de 0,1 mg/ml a 1,0 mg/ml, o modelo de regressão linear se mostrou adequado para representar os dados dos FAEE avaliados, visto

que os coeficientes de correlação ( $r$ ) obtidos foram superiores a 0,995. Segundo as orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), os coeficientes de correlação devem ser superiores a 0,900 (INMETRO, 2010). Para a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), coeficientes de correlação acima de 0,990 já podem ser considerados satisfatórios (BRASIL, 2003). Como visto os resultados obtidos para as curvas analíticas dos ésteres etílicos atendem as recomendações do INMETRO e da ANVISA.

Tabela 16 – Parâmetros da curva analítica para os ésteres etílicos de ácidos graxos avaliados.

Éster Etílico	Linearidade (mg/ml)	$r$	Curva Analítica
Etil dodecanoato	0,100 – 1,0	0,995	$y = 0,978x + 0,253$
Etil miristato	0,100 – 1,0	0,998	$y = 0,978x + 0,198$
Etil palmitato	0,100 – 1,0	0,998	$y = 0,989x + 0,175$
Etil palmitoleato	0,100 – 1,0	0,996	$y = 1,006x + 0,210$
Etil estearato	0,100 – 1,0	0,999	$y = 0,942x + 0,100$
Etil oleato	0,100 – 1,0	0,996	$y = 0,917x + 0,218$
Etil linoleato	0,100 – 1,0	0,998	$y = 1,313x + 0,140$
Etil linolenato	0,100 – 1,0	0,996	$y = 2,481x + 0,164$
Etil araquidonato	0,100 – 1,0	0,995	$y = 2,327x + 3,992$

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

## 4.7 RENDIMENTO DE BODIESEL

Na sequência, foram determinados os rendimentos de biodiesel etílico de tungue obtidos a partir da transesterificação não catalítica do óleo bruto e do óleo *in situ* contido nas sementes do fruto. As análises de rendimento do biodiesel foram realizadas em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID) conforme metodologia adaptada da normatização europeia EN 14.103:2003 (CEN, 2003a). Todas as análises cromatográficas foram realizadas em triplicata.

### 4.7.1 Rendimentos de biodiesel obtidos a partir do óleo bruto

Na Tabela 17 podem ser visualizados os rendimentos de ésteres etílicos obtidos após execução do plano experimental proposto para a transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue.

Tabela 17 - Rendimento de biodiesel obtido a partir do planejamento experimental proposto utilizando o óleo bruto de tungue como matéria-prima.

<b>Condição experimental</b>	<b>óleo/álcool (mol/mol)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
01	1/18	290	5	83,5
02	1/18	290	55	83,7
03	1/18	330	5	80,6
04	1/18	330	55	81,6
05	1/42	290	5	67,9
06	1/42	290	55	87,6
07	1/42	330	5	79,6
08	1/42	330	55	26,4
09	1/30	310	30	93,2±3,3

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: condição experimental 09 – valor médio no ponto central.

Observando a Tabela 17 percebe-se que as condições experimentais na faixa operacional avaliada exerceram grande influência sobre o rendimento de biodiesel. O rendimento máximo de (93,2±3,3)% foi obtido na condição do ponto central, com razão molar de 1/30, temperatura de 310 °C e 30 min de reação (condição experimental 09). Nesta condição, os experimentos foram realizados em triplicata, sendo que o erro experimental determinado foi de 3,3%. Por outro lado, o experimento realizado com razão molar de 1/42, temperatura de 330 °C e tempo de 55 min (condição experimental 08), resultou na drástica redução do rendimento (26,4%) quando comparado as outras condições operacionais.

Todas as corridas experimentais foram conduzidas acima das condições supercríticas do etanol, porém na condição de nível superior da razão molar (1/42) e temperatura (330 °C), é possível que se tenha atingido o estado supercrítico da mistura, aumentando a velocidade de reação. Este fato, associado ao longo tempo reação, pode ter conduzido a um valor ótimo de rendimento muito rapidamente com posterior degradação dos ésteres, justificando o baixo rendimento obtido na condição experimental 08. Nessa condição extrema dos fatores, também pode ocorrer a degradação dos triglicerídeos, concorrendo com o processo de transesterificação.

Bunyakiat et al. (2006) realizaram a transesterificação não catalítica e estimaram as propriedades críticas para a mistura de metanol e óleo de coco em diferentes condições de razão molar. A temperatura e pressão crítica estimada para a mistura na razão molar de 1/42 foram de 282,2 °C e 69,3 bar, respectivamente. Nessa mesma condição de razão molar, e em temperaturas superiores as críticas estimadas (300 °C e 350 °C), após apenas 8,3 min de reação foram atingidas conversões de até 95,0%. Em contra partida, na temperatura de 270 °C, a qual é inferior a temperatura crítica estimada para a mistura, a conversão de ésteres metílicos foi de 50,0%. Resultados similares também foram obtidos por Bunyakiat et al. (2006) para o óleo de palma, indicando que elevados rendimentos de ésteres podem ser obtidos em pouco tempo de reação se a transesterificação ocorrer em condições superiores as críticas da mistura óleo/álcool. Desta forma, quando atingido a condição supercrítica da mistura óleo/álcool, longos tempos de reação expõem os ésteres, os quais foram rapidamente produzidos, a condições ideais para degradação, reduzindo o rendimento de biodiesel na amostra final.

Na Tabela 17 também é possível observar que na condição de razão molar óleo/etanol de 1/18, independente da temperatura e tempo de reação aplicado, a variação do rendimento foi muito pequena, de 80,6% a 83,7%, sendo que o valor médio obtido foi de  $(82,3 \pm 1,5)\%$ . Por outro lado, nos experimentos realizados com razão molar de 1/42 observa-se que alterações na temperatura e no tempo de reação ocasionam uma variação de aproximadamente 3,32 vezes entre o rendimento mínimo (condição experimental 08) e máximo (condição experimental 06) obtidos.

Estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de avaliar a influência das condições operacionais sobre a degradação dos triglicerídeos e ésteres produzidos. Carrillo e Medina (2011) relataram que na temperatura de 325 °C a degradação térmica dos ácidos graxos do óleo de soja é evidenciada a partir de 30 min de reação. De forma similar, Shin et al. (2011) investigaram a decomposição térmica e a estabilidade de metil ésteres de ácidos graxos em metanol supercrítico. Eles detectaram que a degradação térmica começa a ocorrer a partir de 325 °C e 20 min de reação, com a formação de cis/trans isomerização, hidrogenação e pirólise dos ésteres.

Os dados apresentados neste trabalho corroboram com os observados por Carrillo e Medina (2011) e Shin et al. (2011), visto que na condição experimental 07, realizada com razão molar 1/42, temperatura de 330 °C e tempo de reação de 5 min, o rendimento de biodiesel foi de 79,6%, enquanto que na condição experimental 08,



quando tempo de reação foi de 55 min, o rendimento foi de apenas 26,4%. A partir desta evidência, fica claro que as condições de temperatura e tempo de reação na faixa investigada simultaneamente em seus níveis superiores proporcionam as condições ideais para degradação dos ácidos graxos e ésteres, consequentemente reduzindo o rendimento de biodiesel. Como visto anteriormente, o maior rendimento da transesterificação não catalítica do óleo de tungue com etanol supercrítico foi alcançado na condição intermediária para temperatura e tempo de reação. Vieitez et al. (2009) também descreveram a forte influência da temperatura, em processo de transesterificação do óleo de soja com etanol supercrítico, sobre a conversão de ésteres, degradação e trans-isomerização dos ácidos graxos.

Os resultados obtidos indicaram que o processo não catalítico com etanol supercrítico se mostrou eficiente na transesterificação do óleo de tungue, visto que a matéria-prima utilizada foi o óleo bruto sem qualquer tratamento e o processo de purificação contemplou apenas a evaporação do excesso de álcool e separação da glicerina por decantação.

O processo transesterificação de óleos e gorduras em condições supercríticas vem sendo estudado desde que Saka e Kusdiana (2001) mostraram ser possível obter elevado rendimento de ésteres metílicos sem a utilização de catalisadores, facilitando assim o processo de separação dos produtos e reduzindo custos, bem como a quantidade de efluentes gerados. Em termos de rendimento máximo de biodiesel, os dados apresentados para transesterificação do óleo de tungue por meio supercrítico são similares aos descritos na literatura para outras fontes de matérias-primas (TAN et al, 2010; NGAMPRASERTSITH; SAWANGKEAW, 2011). Pelisson (2013) investigou a influência da temperatura, razão molar óleo/álcool e tempo de reação, na transesterificação não catalítica do biodiesel etílico de soja em reator batelada. Rendimentos máximos de 93,5% foram obtidos na condição de 300 °C, razão molar de 1/10 e após 60 min de reação. Segundo Pelisson (2013) a temperatura exerceu grande influência na eficiência do processo de transesterificação, assim como evidenciado neste trabalho.

Alguns pesquisadores têm avaliado a transesterificação do óleo de tungue empregando diferentes rotas catalíticas. O processo de catálise enzimática do óleo de tungue foi investigado por Wang et al. (2011). Após a transesterificação do óleo com lipase imobilizada por 24 h, foram obtidas conversões de 40,0% em ésteres metílicos, e de apenas 18,0%, quando o álcool utilizado foi o etanol. Tais resultados foram muito inferiores aos obtidos no presente trabalho, evidenciando que o

processo não catalítico com etanol supercrítico foi eficiente para transesterificação do óleo de tungue.

Manh et al. (2011) utilizaram o processo de transesterificação alcalina via ultrassom com hidróxido de potássio (KOH) obtendo rendimentos de até 91,1% após as etapas de purificação. Da mesma forma, Shang et al. (2012) realizaram transesterificação alcalina tradicional com KOH e após os processos de lavagem e separação, alcançaram o rendimento máximo de 88,9%. Os rendimentos obtidos por Manh et al. (2011) e Shang et al. (2012) empregando catálise alcalina do óleo de tungue são similares aos apresentados neste trabalho, porém o número de etapas empregadas no processo de purificação dos ésteres é muito superior, com a necessidade de eliminar os sabões formados, recuperar o catalisador, reduzir o conteúdo de água e separar a glicerina, tornando o processo bastante oneroso, quando comparado ao método de transesterificação não catalítica com álcool supercrítico.

Outra desvantagem dos processos de transesterificação catalítica é a necessidade que o óleo utilizado como fonte de matéria-prima seja de boa qualidade, caso contrário, torna-se necessário realizar a esterificação como etapa preliminar. Park et al. (2008) atingiram 90,2% de rendimento na produção do biodiesel obtido do óleo de tungue por esterificação ácida e posterior transesterificação alcalina com KOH. Diante do exposto, fica claro que os resultados obtidos neste trabalho contribuem para fortalecer o emprego da transesterificação supercrítica não catalítica, pois além do processo de separação simplificado, elevados rendimentos foram obtidos com a utilização do óleo bruto de tungue, sem a necessidade de qualquer pré-tratamento. Díaz et al. (2014) investigaram o óleo bruto de macaúba como uma nova fonte de matéria-prima para produção de biodiesel não catalítico com etanol supercrítico atingindo 69,6% de ésteres etílicos.

Os dados disponíveis na literatura corroboram com os resultados obtidos. O rendimento máximo de 93,2% atingido na transesterificação do óleo bruto de tungue sob condições supercríticas do etanol pode ser considerado satisfatório, uma vez que diversos autores, com uso de diferentes rotas tecnológicas, atingiram rendimentos no máximo similares, porém em processos empregando catalisadores, os quais exigem uma matéria-prima de boa qualidade e grande número de etapas para purificação do biodiesel, elevando os custos de produção.

#### 4.7.1.1 Análise estatística dos dados obtidos a partir do óleo bruto

O planejamento fatorial  $2^3$  completo com ponto central possibilitou avaliar se a relação entre os fatores e a variável dependente possui comportamento não linear. Para tal, foram comparadas as médias dos valores de rendimento obtido no ponto central com a média obtida de todas as outras corridas experimentais. O rendimento médio atingiu 93,2% na condição de ponto central, enquanto que a média no restante do plano experimental foi de 73,9%. A diferença considerável entre as médias é sinal claro de que a suposição de que os fatores são linearmente relacionados com a variável dependente não se sustenta. Sendo assim, fica claro que dentro das faixas investigadas para os fatores vai existir um ponto ótimo para o rendimento, no qual a partir dele ocorre a degradação dos ésteres produzidos.

Com os dados obtidos após a execução do planejamento experimental foi possível realizar a análise estatística através do software Statistica versão 7.0. A análise de variância (ANOVA) foi aplicada com o intuito de avaliar a significância dos fatores e de suas interações sobre o rendimento de biodiesel obtido na faixa experimental investigada.

A Tabela 18 mostra os dados da análise de variância, considerando a não linearidade (curvatura) e um nível de 95% de confiança, para o rendimento de biodiesel obtido a partir do óleo bruto de tungue.

Tabela 18 – Análise de variância em relação ao rendimento obtido utilizando óleo bruto como matéria-prima.

<b>Fatores</b>	<b><i>SQ</i></b>	<b><i>GL</i></b>	<b><i>MQ</i></b>	<b><i>F</i></b>	<b><i>p</i></b>
Curvatura	816,62	1	816,62	72,58	0,0134
(1) Razão molar	576,74	1	576,74	51,26	0,0189
(2) Temperatura	371,46	1	371,46	33,01	0,0289
(3) tempo	129,89	1	129,89	11,54	0,0767
1 por 2	246,80	1	246,80	21,93	0,0426
1 por 3	151,63	1	151,63	13,47	0,0668
2 por 3	649,71	1	649,71	57,74	0,0168
1*2*3	678,94	1	679,94	60,35	0,0162
Erro puro	22,50	2	11,25		
Total	3.644,32	10			

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: *SQ* – soma dos quadrados; *GL* – grau de liberdade; *MQ* - média dos quadrados; *F* – teste F; *p* – valor-p.

Valores de p inferiores a 0,0500 indicam que os termos do modelo empregado na análise de variância são significativos. Analisando a Tabela 18 conclui-se que, tanto o fator tempo (3), quanto à interação entre razão molar e tempo (1 por 3), não apresentaram influência estatística significativa sobre o rendimento do biodiesel, uma vez que o valor-p para os dois coeficientes não atendem ao nível de 5% de probabilidade estabelecida. Por outro lado, os fatores individuais razão molar (1) e temperatura (2), assim como a curvatura e todas as outras interações entre os fatores, são significativos.

A Tabela 19 apresenta os coeficientes e o efeito de cada uma das variáveis investigadas, bem como de suas interações, sobre o rendimento de biodiesel etílico de tungue obtido por processo não catalítico em condições supercrítica do etanol.

Tabela 19 - Estimativa do efeito das variáveis e suas interações no rendimento do biodiesel de tungue obtido a partir do óleo bruto.

Fatores	Efeito	dp <sup>1</sup>	t'(2)	p	c	dp <sup>2</sup>
Média	73,86	1,18	62,29	0,0002	73,86	1,18
Curvatura	38,69	4,54	8,52	0,0134	19,34	2,27
(1) Razão molar	-16,98	2,37	-7,16	0,0189	-8,49	1,18
(2) Temperatura	-13,62	2,37	-5,75	0,0289	-6,81	1,18
(3) tempo	-8,05	2,37	-3,40	0,0767	-4,02	1,18
1 por 2	-11,10	2,37	-4,68	0,0426	-5,55	1,18
1 por 3	-8,70	2,37	-3,67	0,0668	-4,35	1,18
2 por 3	-18,02	2,37	-7,60	0,0168	-9,01	1,18
1*2*3	-18,42	2,37	-7,77	0,0162	-9,21	1,18

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

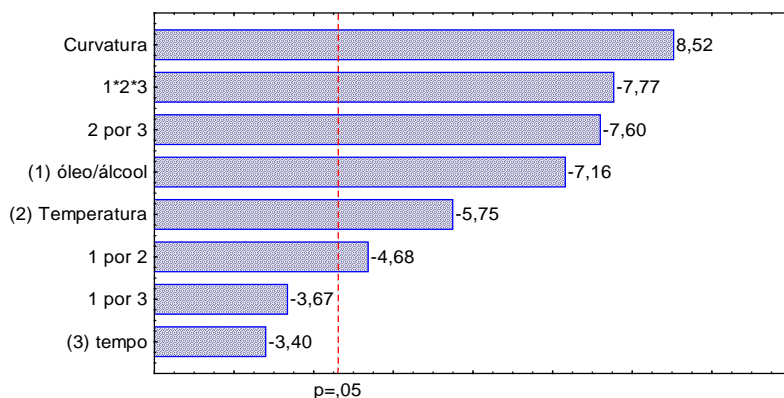
Nota: dp<sup>1</sup> – erro padrão do erro puro; t' – teste t; p – valor-p; c – coeficiente estimado; dp<sup>2</sup> – erro padrão do coeficiente estimado.

Na Tabela 19 observam-se as estimativas dos efeitos, as quais são determinadas através dos desvios da média dos valores negativos (nível -1) em relação à média dos valores positivos (nível +1) para o respectivo fator. Conforme visualizado, o aumento no nível da condição operacional de qualquer um dos três fatores investigados produziu efeito negativo no rendimento de biodiesel, da mesma forma que as suas interações de segunda ou terceiras ordens. Entre os fatores avaliados individualmente a razão molar é o de maior efeito, sendo que seu aumento para condição do nível superior (1/42) conduz a uma diminuição de 16,98% no rendimento, enquanto que alterando a

temperatura de 290 °C para 330 °C o rendimento é reduzido em cerca de 13,62%. A interação tripla entre os fatores produz uma redução de 18,42% no rendimento de biodiesel. Por outro lado, a curvatura foi a única a exercer efeito positivo sobre a variável dependente. Esse resultado indica que as melhores condições operacionais, para que se obtenha um maior rendimento, não são as condições limites investigadas. Como já havíamos detectado comparando a média das condições experimentais com o resultado obtido na condição do ponto central, existe um ponto de ótimo para o rendimento entre os limites operacionais avaliados.

O Diagrama de Pareto visualizado na Figura 40 apresenta uma análise das estimativas de efeitos da ANOVA ao nível de 95% de confiança, classificadas a partir do maior valor absoluto, para os fatores avaliados na transesterificação do óleo bruto de tungue.

Figura 40 - Diagrama de Pareto para os fatores avaliados na transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue.

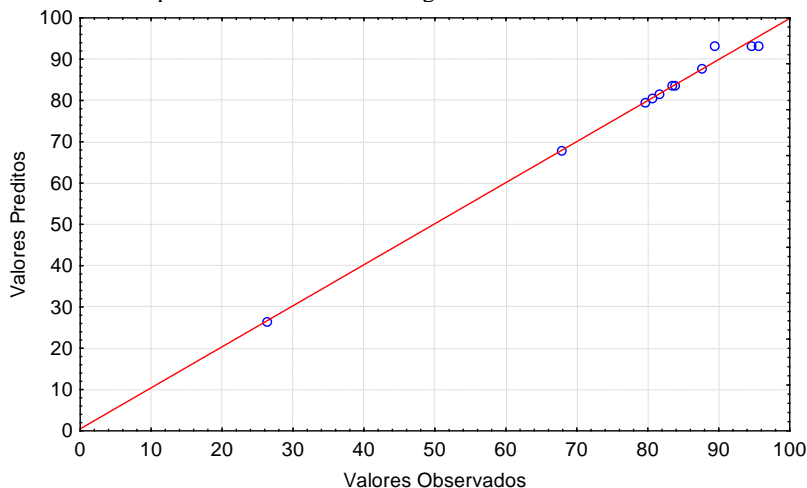


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Visualizando a Figura 40 fica claro que o principal efeito, e único positivo, sobre o rendimento é a representação da não linearidade. Na sequência, porém com efeito negativo, a interação entre os três fatores, interação entre temperatura e tempo de reação, a razão molar, a temperatura e, com menor peso, a interação entre a razão molar e a temperatura. O fator tempo e a sua interação com a razão molar não exercem efeitos significativos.

Na Figura 41 foram plotados os valores preditos pelo modelo estatístico em função dos valores observados para a variável dependente com o objetivo de verificar a dispersão dos dados.

Figura 41 - Valores preditos em função dos valores de rendimento de biodiesel etílico obtido a partir do óleo bruto de tungue.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Conforme visualizado na Figura 41, o modelo estatístico empregado mostrou-se adequado, pois se verifica pouca dispersão dos dados obtidos para o rendimento de biodiesel. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,9938, portanto, o modelo aplicado para análise estatística está adequado e a variação em torno da média pode ser explicada pela regressão utilizada.

Após a análise de variância a relação empírica entre o rendimento de biodiesel obtido a partir do óleo bruto de tungue e os fatores na faixa experimental investigada resultou na seguinte equação de regressão:

$$Y = 73,86 - 8,49X_1 - 6,81X_2 - 4,02X_3 - 5,55X_1X_2 - 4,35X_1X_3 - 9,01X_2X_3 - 9,21X_1X_2X_3$$

Equação 2

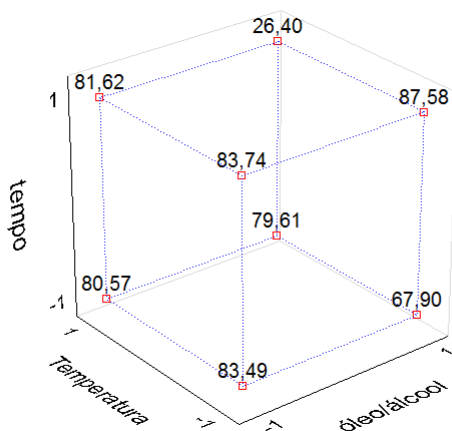
Onde  $Y$  é a variável resposta rendimento de biodiesel, e  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são os fatores razão molar óleo/álcool, temperatura e tempo de

reação, respectivamente. O coeficiente de determinação ajustado ( $R_{Adj}^2$ ) para o modelo foi de 0.96913.

Devido a influencia significativa da curvatura, para que fosse possível otimizar e definir a melhor condição de reação na faixa experimental investigada, seria necessário a realização de um novo planejamento experimental incluindo níveis intermediários para cada um dos fatores avaliados (Planejamento Fatorial Composto Central).

Na Figura 42 é possível visualizar um cubo no qual nas arestas estão representados os valores previstos para o rendimento de biodiesel etílico de tungue obtido a partir da transesterificação do óleo bruto nos níveis superior (+1) e inferior (-1), para cada um dos fatores investigados.

Figura 42 - Valores previstos para o rendimento de biodiesel obtido a partir da transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Vizualizando a Figura 42, e admitindo apenas as condições limites investigadas, maiores rendimentos são obtidos na região de elevada razão molar (1/42) e tempo de reação (55 min), porém no nível inferior para a temperatura (290 °C). Nestas mesmas condições de razão molar e tempo, a temperatura de 330 °C deve ser evitada, pois conduz a uma grande redução no rendimento, inviabilizando o processo.

Foram plotados os gráficos de superfície de resposta (Figura 43, Figura 44 e Figura 45) com a finalidade de explicitar o efeito estimado

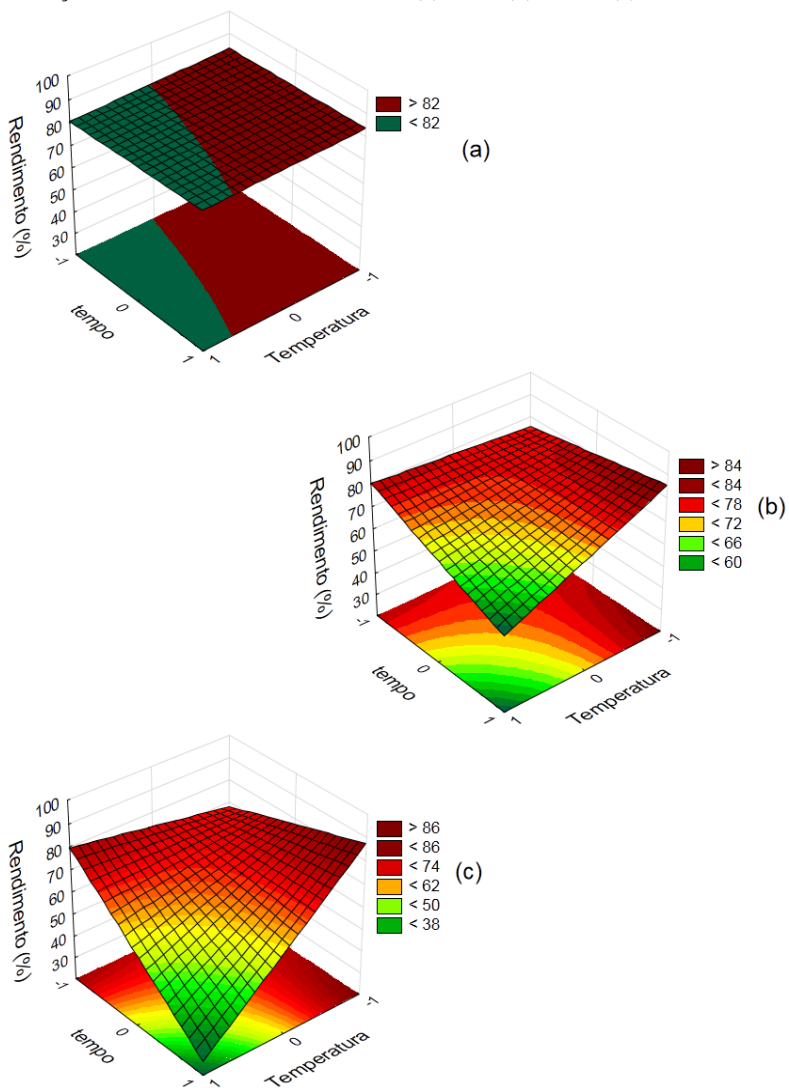
das interações entre os fatores sobre a variável dependente (rendimento de biodiesel).

A Figura 43 apresenta o comportamento predito nas faixas de temperatura (290 °C a 330 °C) e tempo (5 min a 55 min), para cada uma das condições de razão molar investigadas. Observa-se que na condição de razão molar de 1/18 (Figura 43a), o rendimento de biodiesel praticamente não sofre alterações em função da temperatura e tempo de reação, atingindo valor médio em torno de 82,0%. Na Figura 43b (razão molar de 1/30) nota-se que o rendimento é maximizado na condição de 290 °C (-1) e 55 min (+1), sendo que o aumento da temperatura conduz a sua redução, enquanto a diminuição do tempo de reação provoca pouca influência. Comportamento similar foi observado na razão molar de 1/42 (Figura 43c), porém neste caso, a influência negativa do aumento da temperatura sobre o rendimento é muito maior. Os dados da superfície de resposta em função da razão molar apontam que maiores tempo e temperatura conduzem a redução no rendimento de biodiesel, com exceção na condição de 1/18, onde praticamente não existe influencia.

Na Figura 44 são apresentadas as superfícies de respostas estimadas para o tempo de reação nas condições avaliadas de temperatura (290 °C a 330 °C) e razão molar (1/18 a 1/42). Reações realizadas por 5 min (Figura 44a) possibilitam rendimentos entre 80,0% e 85,0% em condição de baixa razão molar (1/18), e independentemente da temperatura empregada. À medida que se acresce a razão molar, o rendimento começa a diminuir, ocorrendo de forma mais pronunciada quando se diminui a temperatura de operação. A Figura 44b mostra que em reações de 30 min, níveis inferiores de temperatura e razão molar permitem obter os maiores rendimentos do biodiesel etílico de tungue. Nesta condição, tanto o aumento da razão molar, como da temperatura, propicia a redução no rendimento, sendo que quando ambos nos limite superiores (1/42 e 330 °C) se atinge o nível mínimo, próximo a 50,0%. Da mesma forma, em tempos de reações de 55 min (Figura 44c), o aumento da temperatura e razão molar afeta negativamente o rendimento. Desta maneira, através das superfícies de resposta estimadas em função do tempo de reação conclui-se que a razão molar de óleo/etanol e temperatura em seus níveis superiores devem ser evitadas com o intuito de obter melhores resultados.

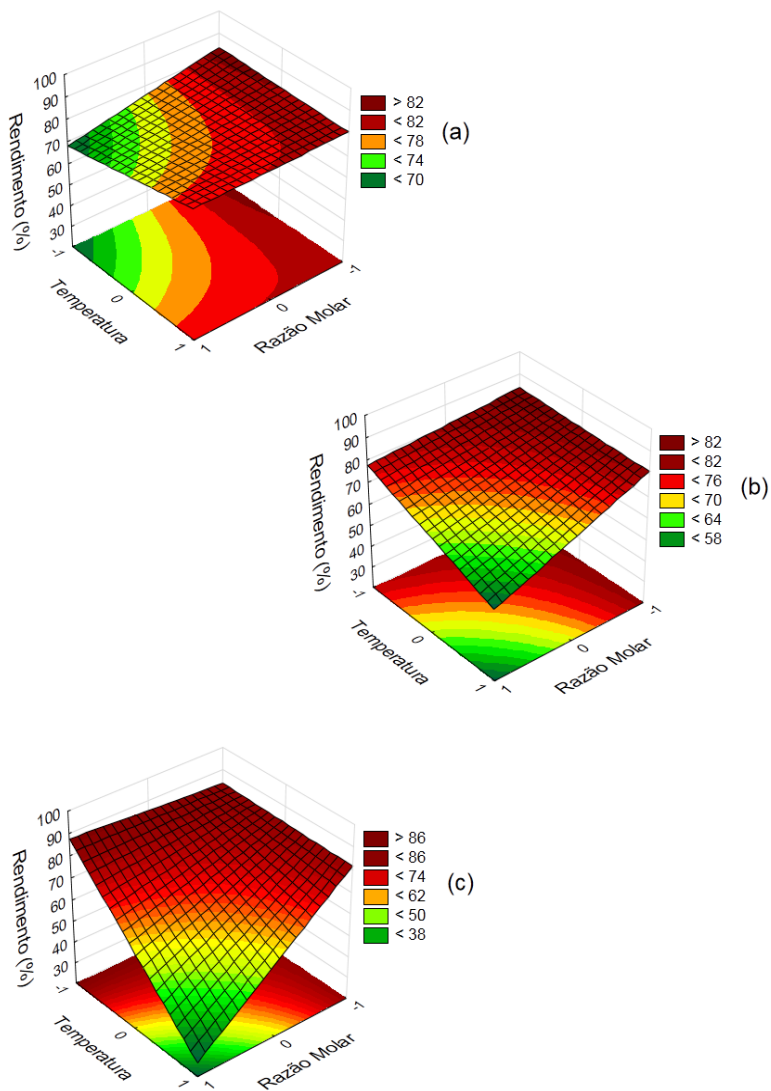


Figura 43 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função da razão molar de óleo/álcool: (a) 1/18, (b) 1/30 e (c) 1/42.



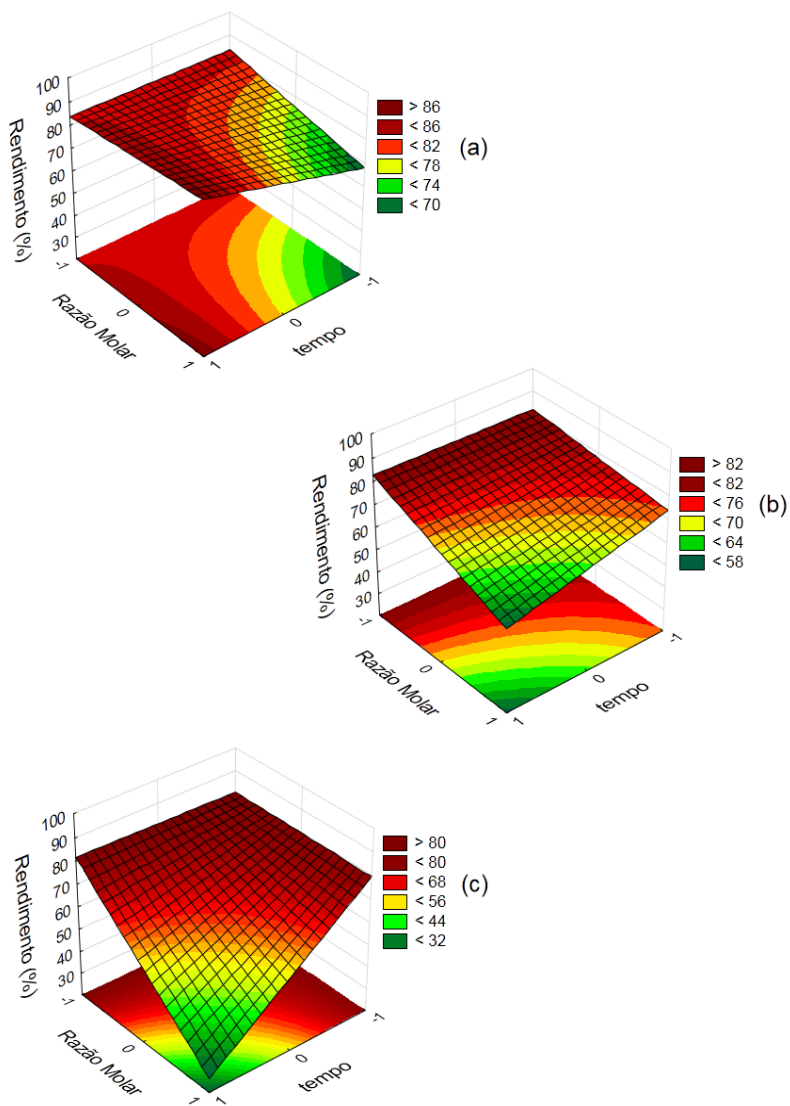
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 44 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função do tempo de reação: (a) 5 min, (b) 30 min e (c) 55 min.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 45 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo bruto em função da temperatura: (a) 290 °C, (b) 310 °C e (c) 330 °C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os gráficos na Figura 45 apresentam as superfícies de resposta estimadas para as condições de temperaturas em função da razão molar e tempo. Reações realizadas a 290 °C (Figura 45a), são influenciadas negativamente pela redução do tempo reacional. Rendimentos em torno de 86,0% podem ser obtidos em condições de elevada razão molar e tempo. A Figura 45b apresenta a condição experimental de 310 °C onde melhores resultados podem ser obtidos na razão molar de 1/18, independente do tempo de reação. O aumento da razão molar reduz o rendimento, sendo essa queda mais pronunciada associada à elevação do tempo. Na Figura 45c, estimada em condições de 330 °C, maiores rendimentos são alcançados nos limites inferior para tempo (5 min) e/ou razão molar (1/18). O simples aumento de um dos fatores não influencia no rendimento, porém se os dois forem elevados simultaneamente conduzirão a rendimentos inferiores a 30,0%. Os dados da superfície de resposta em função da temperatura demonstram que o rendimento da reação sofre influências de forma distinta em cada uma das condições avaliadas para o fator.

#### 4.7.2 Rendimentos de biodiesel obtidos a partir do óleo *in situ*

Na Tabela 20 são apresentados os rendimentos de biodiesel obtidos após execução do plano experimental proposto para a transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*.

Tabela 20 - Rendimento de biodiesel obtido a partir do planejamento experimental proposto utilizando o óleo de tungue *in situ* como matéria-prima.

Condição Experimental	semente/álcool (g/ml)	T (°C)	Granulometria	Rendimento (%)
10	1/10	270	8-10 mesh	8,9±0,2
11	1/10	270	Inteira	7,0±2,1
12	1/10	310	8-10 mesh	94,0±3,8
13	1/10	310	Inteira	91,9±2,6
14	1/30	270	8-10 mesh	2,8±0,9
15	1/30	270	Inteira	10,5±4,7
16	1/30	310	8-10 mesh	4,7±0,3
17	1/30	310	Inteira	10,3±8,2
18	1/20	290	4° parte	6,1±4,1

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Os dados de rendimentos visualizados na Tabela 20 representam as médias das corridas experimentais realizadas em duplicatas, sempre mantendo o tempo de reação em 30 min. Nota-se que o rendimento de biodiesel é fortemente influenciado pelas condições experimentais na faixa operacional avaliada. Rendimentos máximos foram obtidos operando na condição de menor razão de massa por volume de semente/álcool (1/10) e maior temperatura (310 °C), atingindo (94,0±3,8)% quando empregada granulometria de 8-10 mesh (condição experimental 12) e (91,9±2,6)% quando utilizada a amêndoa inteira como matéria-prima (condição experimental 13).

Por outro lado, todas as condições experimentais executadas com razão de semente/álcool de 1/30, assim como as corridas realizadas com razão de 1/10 e temperatura de 270 °C, propiciaram rendimentos extremamente baixos, inferiores a 10,5%. O menor rendimento de biodiesel (2,8%) foi obtido na condição operacional de razão em 1/30, temperatura de 270 °C e granulometria de 8-10 mesh (condição experimental 14).

Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de avaliar a possibilidade de obtenção do biodiesel por processos de transesterificação convencionais, empregando catalisadores, a partir do óleo *in situ*. Kasim, Harvey e Zacaria (2010) reuniram resultados da conversão de biodiesel por processos de transesterificação catalítica *in situ* descritos por diversos pesquisadores, os quais utilizaram diferentes fontes de matérias-primas e condições operacionais, conforme pode ser visualizado na Tabela 21.

Como visto na Tabela 21, é possível obter-se elevada conversão de biodiesel a partir de processos de transesterificação convencionais utilizando o óleo *in situ* como matéria-prima, porém para tal, normalmente são necessárias condições de elevada razão molar e/ou tempo de reação. Além disto, ainda persiste o uso do catalisador, o qual deve ser recuperado ao final do processo, tornando ainda mais onerosa a etapa de purificação dos ésteres. Por outro lado, o processo de transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ* proporcionou elevado rendimento de ésteres etílicos em um curto tempo de reação (30 min) e com a etapa de purificação bastante simplificada, consistindo apenas na evaporação do excesso de etanol e centrifugação para separação da glicerina e material sólido suspenso.

Apesar da transesterificação *in situ* convencional utilizando catalisadores já estar sendo investigada a alguns anos, ainda é muito recente a aplicação de processos não catalíticos com álcool supercrítico com o intuito de promover a síntese do biodiesel a partir do óleo contido

no interior da matéria-prima. Desta forma, são poucos os dados disponíveis na literatura referentes a aplicação desta tecnologia.

Tabela 21 – Dados disponíveis na literatura sobre a produção de biodiesel a partir do óleo *in situ* obtido por transesterificação catalítica convencional.

Matéria-prima	Álcool	Razão molar óleo/álcool	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	Conversão (%)
<b>Catálise Ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>					
Girassol	Metanol	1/532	5	65	93,0
<i>Jatropha curcas</i>	Metanol	1/300	24	60	99,8
Soja	Metanol	1/281	10	65	23,3
Soja	Metanol	1/150	3	121	83,0
<i>Lipomyces starkeyi</i>	Metanol	1/830	20	70	96,8
<b>Catálise Alcalina (NaOH)</b>					
Soja	Metanol	1/543	8	23	88,0
Algodão	Etanol	1/613	0,7	80	98,0
<i>Jatropha curcas</i>	Metanol	1/100	1	60	70,0
Girassol	Etanol	1/434	0,7	80	98,0
Girassol	Metanol	1/476	0,7	60	97,0

Fonte: Adaptado de KASIM; HARVEY; ZACARIA, 2010.

Nota: Conversão - em relação à massa inicial estimada de óleo.

Com intuito de avaliar o potencial de uso da borra do café moído na produção de biodiesel, Calixto et al. (2011) realizaram a extração e transesterificação direta *in situ* com metanol supercrítico em condições de temperatura entre 200 °C e 330 °C. A condição ótima para a obtenção de metil ésteres de ácidos graxos foi na maior temperatura avaliada, quando foi obtido rendimento de 84,9%. A influência positiva da temperatura sobre o rendimento de biodiesel também foi verificada no presente trabalho a partir de 270 °C, onde rendimentos de até 94,0% foram obtidos na temperatura máxima investigada de 310 °C.

De maneira semelhante, Ani, Ishak e Ismail (2011) utilizaram reator batelada para avaliar a influência das condições operacionais sobre o rendimento da transesterificação metílica não catalítica do óleo contido em sementes de *Jatropha curcas* L. Rendimento máximo de 97,9% foi obtido na temperatura de 280 °C, pressão de 120 bar, 30 min de reação e razão de massa por volume de semente/álcool de 1/40. Vale destacar que para a faixa de pressão pesquisada por Ani, Ishak e Ismail

(2011), entre 60 bar e 180 bar, o rendimento de biodiesel variou apenas 5,2%, sendo o máximo de 97,9% obtido a 120 bar e o mínimo de 92,5% a 180 bar. Esse resultado é de especial interesse, pois dá credibilidade aos dados obtidos na transesterificação *in situ* do óleo de tungue onde a pressão, a qual foi apenas monitorada, variou entre 118 bar e 187 bar, e desta forma, possivelmente não exerceu grande influência sobre o rendimento de biodiesel.

Lim e Lee (2013) também utilizaram *Jatropha curcas* L. como matéria-prima para transesterificação supercrítica *in situ*, alcançando rendimentos de 99,65% de FAME utilizando razão de semente (g) por metanol (ml) de 1/5, temperatura de 300 °C, pressão de 95 bar e tempo de reação de 30 min, sem uso de agitação.

O processo de transesterificação não catalítica com etanol supercrítico também foi empregado por Mariano et al. (2014) para produzir biodiesel utilizando a semente de soja como matéria-prima. Da mesma forma que no presente trabalho, o rendimento variou muito em função das condições operacionais, sendo que o mínimo e o máximo rendimentos obtidos para o biodiesel de soja *in situ* foram de 2,47% e 94,87%, respectivamente. Essa grande variação no rendimento de biodiesel em função das condições operacionais também foi observada nos resultados obtidos na transesterificação do óleo de tungue *in situ*.

Observando a Tabela 20 também é possível evidenciar que na condição de razão de massa da semente por volume de álcool de 1/30, além do rendimento de biodiesel ser baixo, sofre pouca influencia em função da granulometria e temperatura empregadas na reação. Comportamento semelhante se observa nas reações conduzidas na temperatura de 270 °C quando se altera a granulometria e a razão da massa por volume de semente/álcool. Em contra partida, na razão de 1/10, variações de até 13,1 vezes podem ser observadas elevando-se a temperatura de 270 °C (condição experimental 11) para 310 °C (condição experimental 13). Nas corridas experimentais realizadas a 310 °C, a variação no rendimento é ainda mais pronunciada, atingindo redução de aproximadamente 20,0 vezes quando se eleva a razão de semente/álcool do seu nível inferior (condição experimental 12) ao superior (condição experimental 16).

Com os dados apresentados na Tabela 20 fica evidente que a granulometria, assumindo as amêndoas inteiras e classificadas como 8-10 mesh, não exerce influencia relevante sobre o rendimento de biodiesel. Este resultado pode estar relacionado às condições elevadas de temperatura em que os experimentos foram conduzidos, associado ao fato da reação ser mantida sob agitação durante todo o processo. Ao

final da reação, independente da granulometria utilizada, o resíduo das amêndoas de tungue se apresentava como uma torta pastosa.

Além do planejamento experimental proposto, a condição operacional do ponto central foi utilizada como referência para realização de algumas avaliações pontuais sobre o rendimento de biodiesel. Nesta condição operacional foram avaliadas as seguintes variáveis:

- i. A possibilidade de que a transesterificação ocorra ainda durante o período de aquecimento;
- ii. A influencia do tempo de contato entre o álcool e matriz vegetal contendo o óleo antes da reação;
- iii. A possibilidade de promover a transesterificação não catalítica com etanol supercrítico empregando razão da massa de semente por volume de álcool de apenas 1/1.

Na Tabela 22 visualizam-se os resultados obtidos para o rendimento de biodiesel após as corridas de transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*, tomando como referencia a condição do ponto central. Todas as corridas experimentais foram executadas em duplicata, sendo que os dados representam a média e desvio padrão para o rendimento.

Tabela 22 - Rendimento de biodiesel obtido na transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*.

<b>Condição Experimental</b>	<b>semente/álcool (g/ml)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Granulometria</b>	<b>Rendimento (%)</b>
19	1/20	290	0	4° parte	50,5±5,3
20	1/20	290	30	4° parte*	54,4±4,2
21	1/1	290	30	4° parte	88,9±6,3

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: \* amostra mantida imersa por 48 h em etanol.

Observa-se na Tabela 22 que interrompendo a corrida experimental após a etapa de aquecimento, ou seja, quando o tempo de reação é definido como igual a zero, foi obtido rendimento médio de 50,5%, evidenciando que a transesterificação ocorre de forma pronunciada antes mesmo de atingir a temperatura desejada (condição experimental 19). A necessidade de se avaliar melhor a etapa de aquecimento é destacada pelo fato de que nesta mesma condição operacional (razão de 1/20, temperatura de 290 °C e granulometria de 4°



parte) após 30 min de reação o rendimento obtido foi de apenas 6,1% (condição experimental 18). Conclui-se que na faixa operacional avaliada, o tempo de reação de 30 min é muito longo e inadequado para o processo de transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*, permitindo que ocorra a degradação dos ésteres etílicos produzidos. Vale ressaltar que valores máximos de rendimentos obtidos a partir da transesterificação *in situ* utilizando álcool supercrítico foram relatados por Ani, Ishak e Ismail (2011), Lim e Lee (2013) e Mariano et al. (2014) após 30 min de reação, os quais serviram de referência para o presente trabalho, se mostrando inadequados para transesterificação *in situ* do óleo de tungue na faixa experimental investigada.

Com o intuito de avaliar a influencia do tempo de contato, entre o álcool e a matriz vegetal contendo o óleo *in situ*, amostras de amêndoas classificadas como 4º parte foram deixadas imersas em etanol por um período de 48 h.

Conforme observado na Tabela 22, a imersão em álcool proporcionou rendimento médio de 54,4% (condição experimental 20), muito superior quando comparado ao rendimento de 6,1% obtido na mesma condição operacional, porém sem submeter a amostra a imersão em álcool (condição experimental 18). É explícito o efeito positivo, sobre o rendimento de biodiesel, do pré contato entre o álcool e a amostra contendo o óleo *in situ*. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da hidratação e dilatação do tecido celular da matriz vegetal, aumentando sua permeabilidade e tamanho dos poros, desta forma melhorando o processo de difusão e transferencia de massa responsáveis pela eficiência da extração do óleo do interior das amêndoas (BENELLI, 2010).

Corridas experimentais foram realizadas utilizando a razão da massa de semente por volume de álcool de 1/1, mantendo as condições de reação em 290 °C por 30 min e com granulometria de 4º parte (condição experimental 21). Nesta condição, foram obtidos em média rendimentos de biodiesel de 88,9% (Tabela 22). O resultado indicou que para as condições de temperatura e tempo de reação empregados, a utilização da razão de semente/álcool em 1/1 se mostrou adequada, diferentemente de quando a razão de 1/20 foi aplicada e o rendimento inexpressivo de 6,1% foi obtido (condição experimental 18).

Para as amostras de tungue, a razão da massa por volume de etanol de 1/1 (condição experimental que propiciou rendimento de biodiesel de 88,9%), é equivalente à razão molar de óleo/etanol de aproximadamente 1/40, a qual foi estimada levando-se em conta o teor de óleo determinado nas amêndoas utilizadas. Este é um resultado

bastante relevante já que, conforme relatado por Kasim, Harvey e Zacaria (2010), a necessidade de razões molares extremamente elevadas (em alguns casos superiores a 1/1.000) é um dos principais empecilhos da aplicação da técnica de transesterificação *in situ* convencional.

#### 4.7.2.1 Análise estatística dos dados obtidos a partir do óleo *in situ*

Da mesma forma que visto anteriormente para o óleo bruto de tungue, o planejamento fatorial  $2^3$  completo com ponto central possibilitou avaliar a significância dos fatores sobre o rendimento de biodiesel na faixa experimental investigada, bem como verificar se a relação entre estes e a variável dependente possui comportamento linear.

Na condição experimental do ponto central (1/20, 290 °C e 4° parte) foram obtidos rendimentos extremamente baixos, em torno de 6,1%, enquanto que o valor médio do rendimento de biodiesel determinado considerando todas as outras corridas experimentais foi de 28,8%. Desta forma, a diferença entre a o rendimento médio das corridas e o valor determinado no ponto central permite concluir que os fatores avaliados não são linearmente relacionados com a variável dependente na faixa experimental investigada.

A análise estatística dos dados obtidos após a execução do planejamento experimental utilizando óleo de tungue *in situ* como matéria-prima foi realizada através do software Statistica versão 7.0. A significância dos fatores e de suas interações sobre o rendimento de biodiesel obtido na faixa experimental investigada foi avaliada aplicando a análise de variância.

A Tabela 23 mostra os dados da análise de variância, considerando a não linearidade e um nível de 95% de confiança, para o rendimento de biodiesel obtido a partir do óleo contido nas amêndoas de tungue (*in situ*).

Na Tabela 23 é possível visualizar que a temperatura e a razão de massa por volume de semente/álcool, assim como a interação entre eles, e a curvatura na faixa operacional investigada, exercem influência significativa sobre o rendimento, pois os valores determinados para o valor-p são inferiores a 0,0500. Por outro lado, a granulometria, e suas interações de segunda e terceira ordem, não possuem influencia significativa sobre o rendimento de biodiesel obtido a partir do óleo de tungue *in situ*.

Tabela 23 – Análise de variância em relação ao rendimento obtido utilizando óleo *in situ* como matéria-prima.

Fatores	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Curvatura	911,00	1	911,00	60,24	0,0000
(1) semente/álcool	7523,52	1	7523,52	497,53	0,0000
(2) Temperatura	7367,74	1	7367,74	487,23	0,0000
(3) Granulometria	21,32	1	21,32	1,41	0,2654
1 por 2	7080,10	1	7080,10	468,21	0,0000
1 por 3	75,97	1	75,97	5,02	0,0517
2 por 3	1,16	1	1,16	0,07	0,7879
1*2*3	0,87	1	0,87	0,05	0,8160
Erro puro	136,09	9	15,12		
Total	23117,78	17			

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: *SQ* – soma dos quadrados; *GL* – grau de liberdade; *MQ* - média dos quadrados; *F* – teste F; *p* – valor-p.

A Tabela 24 apresenta os coeficientes e o efeito de cada uma das variáveis investigadas, bem como de suas interações, sobre o rendimento de biodiesel etílico de tungue obtido por processo não catalítico a partir do óleo *in situ*.

Tabela 24 - Estimativa do efeito das variáveis e suas interações no rendimento do biodiesel de tungue obtido a partir do óleo *in situ*.

Fatores	Efeito	$dp^1$	$t'(9)$	<i>p</i>	<i>c</i>	$dp^2$
Média	28,77	0,97	29,59	0,0000	28,77	0,97
Curvatura	-45,27	5,83	-7,76	0,0000	-22,64	2,92
(1) semente/álcool	-43,37	1,94	-22,31	0,0000	-21,68	0,97
(2) Temperatura	42,92	1,94	22,07	0,0000	21,46	0,97
(3) Granulometria	2,31	1,94	1,19	0,2654	1,15	0,97
1 por 2	-42,07	1,94	-21,64	0,0000	-21,04	0,97
1 por 3	4,36	1,94	2,24	0,0517	2,18	0,97
2 por 3	-0,54	1,94	-0,28	0,7880	-0,27	0,97
1*2*3	-0,47	1,94	-0,24	0,8161	-0,23	0,97

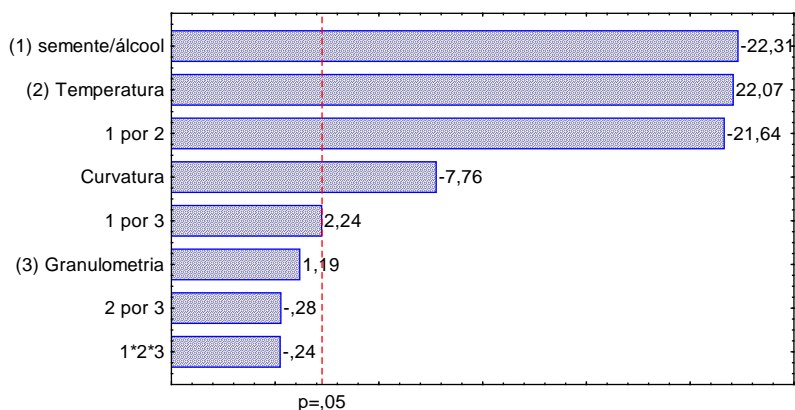
Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota:  $dp^1$  – erro padrão do erro puro;  $t'$  – teste t; *p* – valor-p; *c* – coeficiente estimado;  $dp^2$  – erro padrão do coeficiente estimado.

Conforme visualizado na Tabela 24, a temperatura e a granulometria propiciaram efeitos positivos sobre o rendimento, sempre que o nível do fator era alterado de inferior (-1) ao superior (+1). Mesmo comportamento observado para interação entre a razão semente/álcool e a granulometria. Por outro lado, efeitos negativos sobre o rendimento são verificados para a razão semente/álcool, curvatura, interação de terceira ordem e para as interações de segunda ordem entre a razão semente/álcool e a temperatura e entre a temperatura e a granulometria.

O Diagrama de Pareto da Figura 46 apresenta uma análise das estimativas de efeitos da ANOVA ao nível de 95% de confiança, classificadas a partir do maior valor absoluto, para os fatores avaliados na transesterificação do óleo contido nas amêndoas de tungue (*in situ*).

Figura 46 - Diagrama de Pareto para os fatores avaliados na transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*.

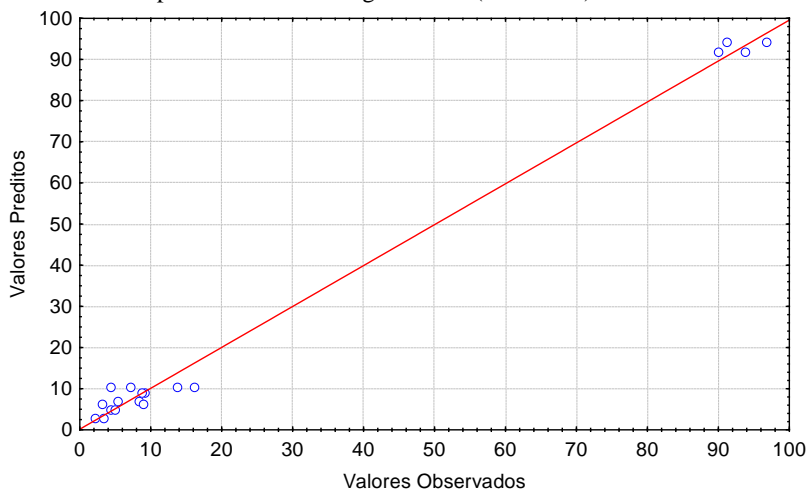


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Visualizando a Figura 46 fica evidente que os principais efeitos sobre o rendimento são a razão de massa por volume de semente/álcool, a temperatura e a interação entre os dois fatores. Porém, enquanto a temperatura exerce influência positiva, a razão de semente/álcool e a interação entre os dois fatores influenciam negativamente o rendimento. A granulometria e suas interações de segunda e terceira ordem praticamente não exercem influência sobre a variável dependente, desta forma não são consideradas significativas.

Na Figura 47 foram plotados os valores preditos pelo modelo estatístico em função dos valores observados para o rendimento obtido a partir do óleo contido nas amêndoas de tungue, com o objetivo de verificar a dispersão dos dados possibilitando avaliar se o modelo estatístico empregado é adequado.

Figura 47 - Valores preditos em função dos valores de rendimento de biodiesel etílico obtido a partir do óleo de tungue *in situ* (amêndoas).



Fonte: Desenvolvida pelo autor.

No gráfico apresentado na Figura 47 verifica-se que é pequena a dispersão dos dados, quando plotados os valores preditos em função dos valores observados para o rendimento de biodiesel. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo estatístico foi de 0,9941. Desta forma, o modelo empregado para análise estatística pode ser considerado adequado, pois a variação em torno da média pode ser explicada pela regressão utilizada.

Após a análise de variância a relação empírica entre o rendimento de biodiesel obtido a partir do óleo de tungue *in situ* (contido nas amêndoas) e os fatores na faixa experimental investigada resultou na seguinte equação de regressão:

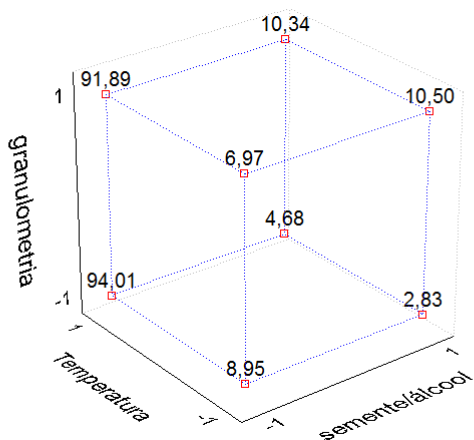
$$y = 28,77 - 21,68x_1 + 21,46x_2 + 1,15x_3 - 21,04x_1x_2 + 2,18x_1x_3 - 0,27x_2x_3 - 0,23x_1x_2x_3$$

Equação 3

Onde  $y$  é a variável resposta rendimento de biodiesel  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são os fatores razão massa por volume de semente/álcool, temperatura e granulometria, respectivamente. O coeficiente de determinação ajustado ( $R_{Adj}^2$ ) para o modelo foi de 0,9889.

Na Figura 48 possível visualizar um cubo no qual nas aristas estão representados os valores preditos para o rendimento de biodiesel etílico de tungue obtido a partir da transesterificação do óleo *in situ* nos níveis superior (+1) e inferior (-1), para cada um dos fatores investigados.

Figura 48 - Valores previstos para o rendimento de biodiesel obtido a partir da transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*.

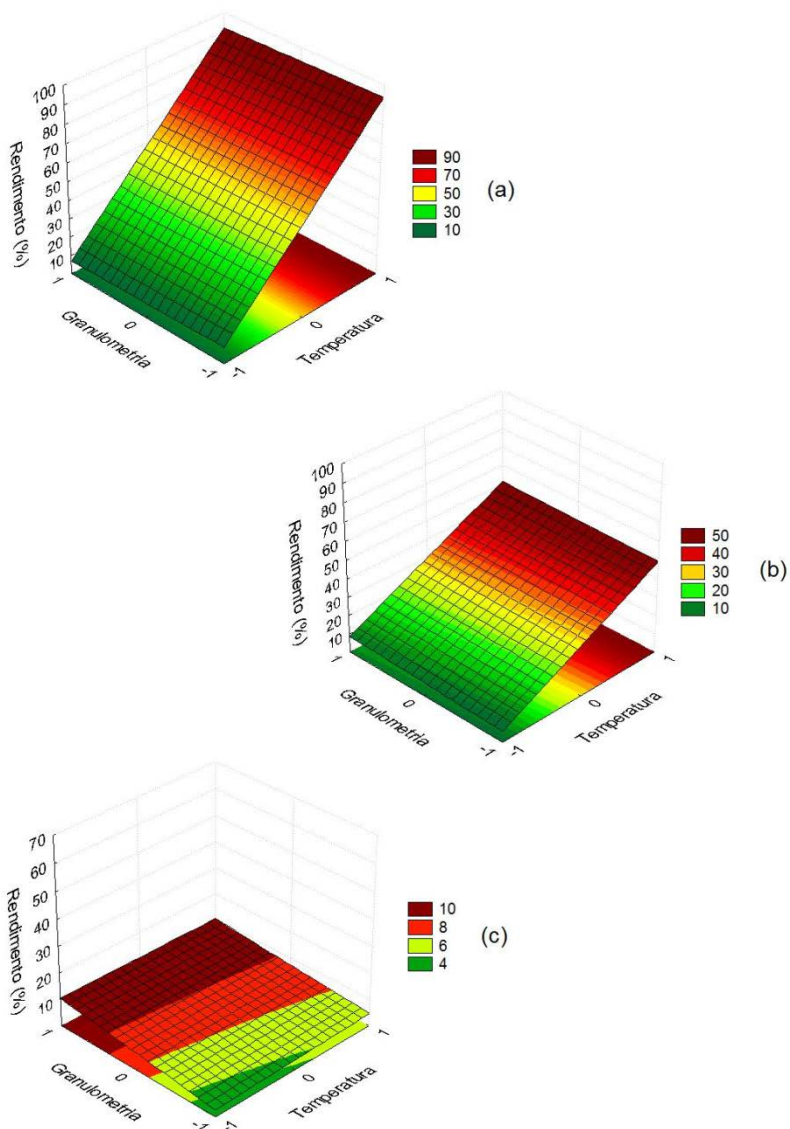


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Vizualizando a Figura 48 é possível avaliar o comportamento do rendimento nas condições limites para os fatores investigados. Observam-se que maiores rendimentos são atingidos na condição de nível superior para a temperatura (310 °C) e inferior da razão massa por volume de semente/álcool (1/10), independente do nível de granulometria utilizado. Em qualquer outra combinação para condição experimental o rendimento de biodiesel obtido é inexpressivo, abaixo de 10,5%, tornando-se inadequada sua utilização.

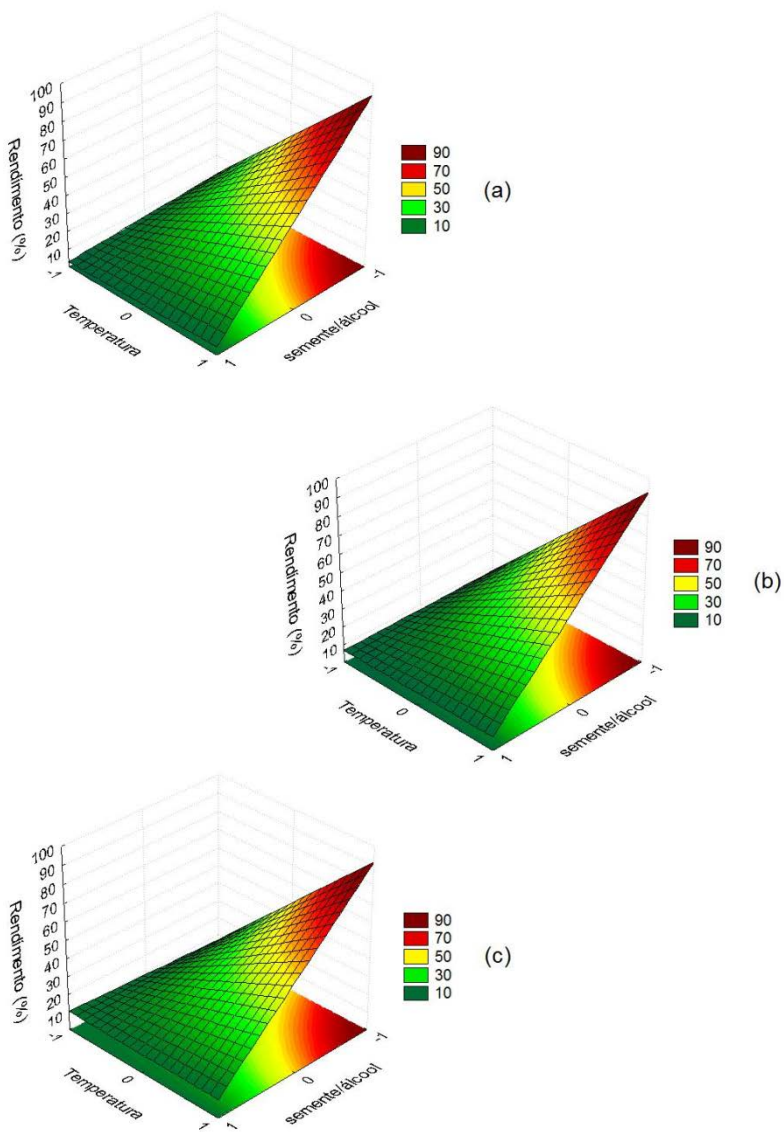
Foram desenvolvidos os gráficos de superfície de resposta (Figura 49, Figura 50 e Figura 51) com a finalidade de explicitar os efeitos das interações entre os fatores sobre a variável dependente.

Figura 49 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo *in situ* em função da razão de semente/álcool: (a) 1/10, (b) 1/20 e (c) 1/30.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

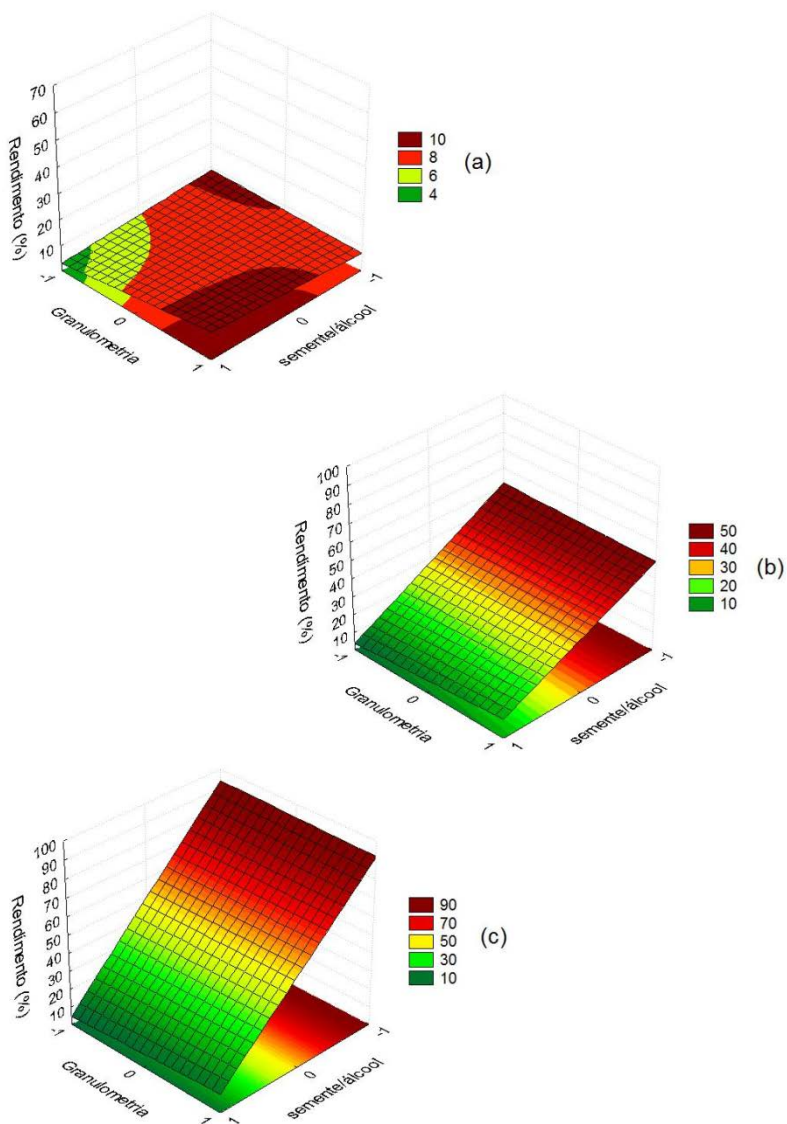
Figura 50 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo *in situ* em função da granulometria: (a) 8-10 mesh, (b) 4° parte e (c) inteira.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.



Figura 51 - Superfície de resposta estimada para transesterificação do óleo *in situ* em função da temperatura: (a) 270 °C, (b) 290 °C e (c) 310 °C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Figura 49 visualizam-se o comportamento predito para o rendimento de biodiesel em função da interação entre a granulometria e temperatura em cada uma das condições de razão de semente/álcool. Percebe-se na Figura 49 que a granulometria não exerce influência sobre o rendimento em nenhuma das condições de razão semente/álcool avaliadas. Na condição de 1/10 para a razão de massa da semente por volume de álcool (Figura 49a) rendimentos superiores a 90,0% podem ser obtidos na temperatura de 310 °C, enquanto que a 270 °C o rendimento se mantém em torno de 10,0%. Quando a razão de semente/álcool avaliada é 1/20, comportamento similar pode ser observado (Figura 49b), porém com rendimentos máximos em torno de 50,0% obtidos na temperatura de 310 °C. Por fim, a condição de razão semente/álcool de 1/30 (Figura 49c) se mostrou ineficiente para transesterificação do óleo de tungue *in situ*, pois independente da granulometria e temperatura utilizadas, o rendimento de biodiesel não superou 10,0%. Os dados da superfície de resposta para razão da massa de amostra por volume de álcool indicaram que, além da granulometria não exercer influencia sobre o rendimento, é desejável operar no nível superior para temperatura e inferior para razão semente/álcool para obter um rendimento satisfatório.

A Figura 50 mostra o comportamento predito para o rendimento de biodiesel, obtido a partir do óleo de tungue *in situ*, em função da interação entre a razão de semente/álcool e a temperatura de reação para cada uma das condições de granulometria avaliadas. Observa-se na Figura 50 que o comportamento da variável dependente foi extremamente similar para granulometria de 8-10 mesh (Figura 50a), 4ª parte (Figura 50b) e inteira (Figura 50c). Rendimentos superiores a 90,0% somente foram obtidos na condição de razão de semente/álcool de 1/10 e temperatura de 310 °C. Para esta mesma condição de razão semente/álcool, porém temperatura de 270 °C, o rendimento não passou de 10,0%, da mesma forma que quando utilizado o nível superior para a razão de semente/álcool (1/30), independentemente da condição de temperatura avaliada. Os dados da superfície de resposta demonstram que, independentemente da granulometria utilizada, apenas na condição operacional de nível inferior para razão de semente/álcool e superior para temperatura é possível obter elevado rendimento de biodiesel.

Visualiza-se na Figura 51 o comportamento predito para o rendimento de biodiesel, obtido a partir do óleo de tungue *in situ*, em função da interação entre a razão de semente/álcool e granulometria para cada uma das condições de temperatura avaliadas. A Figura 51a mostra

que na temperatura de 270 °C o rendimento sempre será inferior a 10,0%, independentemente da granulometria e razão semente/álcool utilizadas. Rendimentos superiores a 90,0% podem ser obtidos na temperatura de 310 °C (Figura 51c) e no nível inferior de razão semente/álcool de 1/10, independentemente da granulometria. Já na condição de nível superior para a razão da massa de amostra por volume de álcool o rendimento se mantém baixo, próximo a 10,0%. Comportamento similar é observado na temperatura de 290 °C (Figura 51b), porém com rendimentos máximos em torno de 50,0%. Os dados da superfície de resposta em função da temperatura demonstram que rendimentos satisfatórios obtidos a partir do óleo de tungue *in situ* são atingidos na temperatura de 310 °C e razão de semente/álcool de 1/10, independente da granulometria.

#### 4.8 PERFIS DE ÉSTERES NAS AMOSTRAS

Conforme descrito por Silva e Oliveira (2014), é de suma importância a identificação dos compostos formados após o processo de transesterificação não catalítico, pois sob condições elevadas de temperatura os ácidos graxos e ésteres estão sujeitos a degradação, influenciando as características do biocombustível gerado.

Desta forma, após definidas as curvas analíticas para os ésteres etílicos obtidos do ácido láurico (12:0), mirístico (14:0), palmítico (16:0), palmitoleico (16:1n-7), esteárico (18:0), oleico (18:1n-9), linoleico (18:2n-6), linolênico (18:3n-3) e araquidônico (20:4n-6), foi possível identificar e quantificar cada um dos quais estavam presentes nas amostras oriundas da transesterificação do óleo de tungue bruto e *in situ*. As análises foram realizadas em triplicata utilizando cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID 2010 Shimadzu) acoplado com auto amostrador (AOC-5000 Shimadzu).

##### 4.8.1 Perfis de FAEE obtidos a partir do óleo bruto

A Tabela 25 apresenta as médias e desvios padrões para os teores dos ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos por transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue. O teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade foi utilizado para avaliar se existe diferença significativa entre as médias, sendo que em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Tabela 25 – Perfil de FAEE e desvio padrão obtidos na transesterificação não catalítica do óleo bruto de tungue.

CE	Ésteres eólicos de ácidos graxos (%)									
	12:0	14:0	16:0	16:1n-7	18:0	18:1n-9	18:2n-6	18:3n-3	20:4n-6	Outros
01	0,70 <sup>b</sup> ±0,03	1,13 <sup>bc</sup> ±0,05	5,26 <sup>ab</sup> ±0,18	1,00 <sup>ab</sup> ±0,30	5,26 <sup>b</sup> ±0,17	10,92 <sup>b</sup> ±0,12	12,78 <sup>bc</sup> ±0,16	19,71 <sup>a</sup> ±0,06	4,46 <sup>b</sup> ±0,14	38,78 <sup>bcd</sup> ±1,00
02	0,64 <sup>b</sup> ±0,01	1,10 <sup>bc</sup> ±0,01	6,62 <sup>ab</sup> ±0,05	1,11 <sup>a</sup> ±0,01	7,05 <sup>bcd</sup> ±0,03	12,45 <sup>ab</sup> ±0,08	15,00 <sup>ab</sup> ±0,02	20,50 <sup>a</sup> ±0,08	4,18 <sup>b</sup> ±0,13	31,27 <sup>a</sup> ±0,19
03	0,72 <sup>b</sup> ±0,05	1,18 <sup>b</sup> ±0,08	6,44 <sup>ab</sup> ±0,42	1,19 <sup>a</sup> ±0,07	7,72 <sup>b</sup> ±0,40	13,07 <sup>ab</sup> ±0,87	13,78 <sup>abc</sup> ±0,55	13,51 <sup>bcd</sup> ±0,31	5,18 <sup>b</sup> ±0,54	37,33 <sup>abc</sup> ±2,13
04	0,76 <sup>b</sup> ±0,02	0,67 <sup>d</sup> ±0,02	5,96 <sup>ab</sup> ±0,14	1,24 <sup>a</sup> ±0,04	7,87 <sup>b</sup> ±0,12	12,81 <sup>ab</sup> ±0,12	11,30 <sup>bc</sup> ±0,19	8,77 <sup>de</sup> ±0,06	5,88 <sup>b</sup> ±0,13	44,74 <sup>d</sup> ±0,61
05	nd <sup>c</sup>	1,38 <sup>ab</sup> ±0,06	5,46 <sup>ab</sup> ±0,27	0,70 <sup>b</sup> ±0,03	6,37 <sup>bcd</sup> ±0,22	10,77 <sup>b</sup> ±0,45	14,08 <sup>abc</sup> ±0,33	16,45 <sup>abc</sup> ±0,45	4,58 <sup>b</sup> ±0,23	40,22 <sup>bcd</sup> ±1,82
06	0,68 <sup>b</sup> ±0,02	1,17 <sup>bcd</sup> ±0,03	5,82 <sup>ab</sup> ±0,16	1,13 <sup>a</sup> ±0,03	7,25 <sup>bc</sup> ±0,15	12,76 <sup>ab</sup> ±0,56	14,00 <sup>abc</sup> ±0,06	19,26 <sup>ab</sup> ±0,72	4,25 <sup>b</sup> ±0,14	33,77 <sup>ab</sup> ±1,44
07	0,67 <sup>b</sup> ±0,02	1,12 <sup>bc</sup> ±0,03	3,95 <sup>b</sup> ±0,08	1,13 <sup>a</sup> ±0,03	5,87 <sup>cd</sup> ±0,12	9,64 <sup>b</sup> ±0,34	11,87 <sup>bc</sup> ±0,20	21,03 <sup>a</sup> ±0,43	5,73 <sup>b</sup> ±0,20	38,99 <sup>bcd</sup> ±0,75
08	2,20 <sup>a</sup> ±0,33	1,73 <sup>a</sup> ±0,25	5,47 <sup>ab</sup> ±0,79	nd <sup>c</sup>	10,45 <sup>a</sup> ±1,48	11,60 <sup>ab</sup> ±1,75	10,24 <sup>c</sup> ±0,88	6,35 <sup>c</sup> ±0,59	9,41 <sup>a</sup> ±1,76	42,55 <sup>cd</sup> ±2,49
09	0,48 <sup>b</sup> ±0,26	0,71 <sup>cd</sup> ±0,22	8,20 <sup>a</sup> ±2,30	1,04 <sup>ab</sup> ±0,06	5,42 <sup>cd</sup> ±0,14	15,91 <sup>a</sup> ±3,21	17,24 <sup>a</sup> ±3,10	10,87 <sup>cde</sup> ±4,98	5,00 <sup>b</sup> ±0,42	35,19 <sup>ab</sup> ±3,62

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: CE – condição experimental; nd – não detectado; Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Ao visualizar a Tabela 25 percebe-se que entre 55,26% (condição experimental 04) e 68,63% (condição experimental 02) do total de ésteres etílicos foram identificados. Vale ressaltar que não foi possível identificar por CG-FID o éster etílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico, o qual é bem provável que seja o composto majoritário na composição do biodiesel de tungue.

Todos os 9 ésteres etílicos avaliados foram identificados como constituintes do biodiesel do tungue, porém os teores de etil dodecanoato, etil miristato e etil palmitoleato estão presentes em quantidades bastante reduzidas, sempre inferiores a 2,2%. Também é possível verificar que a condição do ponto central (condição experimental 09), na qual foi obtido o maior rendimento de biodiesel, potencializou ao máximo os teores de etil palmitato, etil oleato e etil linoleato.

A análise do perfil de FAEE do biodiesel de tungue demonstrou que os ésteres etílicos insaturados, como o etil oleato, etil linoleato e etil linolenato estão presentes em quantidades superiores quando comparados aos ésteres saturados. Foram determinados valores máximos de 21,0% para etil linolenato, 17,2% para etil linoleato, 15,9% para etil oleato e 9,4% para etil araquidônico. Por outro lado, para os ésteres etílicos de ácidos graxos saturados, determinaram-se valores de até 10,4% para o etil estearato e 8,2% para etil palmitato.

Geralmente, características como tamanho da cadeia e número de insaturações dos ácidos graxos presentes no óleo vão refletir sobre o perfil de ésteres obtidos após o processo de transesterificação e consequentemente sobre as propriedades do biodiesel produzido (HOEKMAN et al., 2012; BELLO; ANJORIN, 2012). Como visto anteriormente, o óleo de tungue é majoritariamente composto de ácidos graxos poli-insaturados, os quais fazem com que os ésteres constituintes do biodiesel sejam compostos por um grande número de insaturações. Porém, no caso particular da transesterificação com álcool supercrítico, a reação muitas vezes é realizada em temperaturas superiores a 300 °C, e devido a alta instabilidade dos poli-insaturados, torna-se necessário avaliar a influencia das condições operacionais sobre o perfil dos ésteres produzidos, o qual pode sofrer alterações.

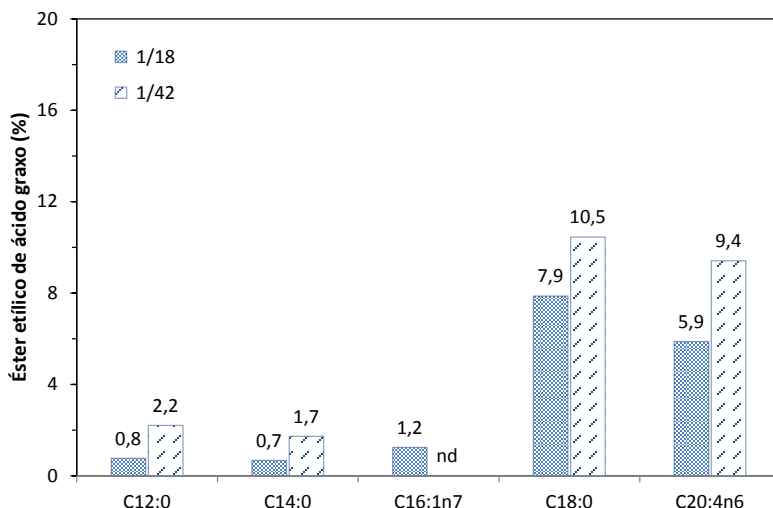
Park et al. (2008) avaliaram o óleo de tungue submetido a esterificação e posterior transesterificação com hidróxido de potássio e após processo de lavagem e separação, determinaram que o biodiesel era constituído por 14,0% de ésteres de ácidos graxos saturados e 84,6% de insaturados. Na sequência, com intuito de promover uma melhor purificação dos ésteres, submeteram a amostra analisada ao processo de

destilação em temperaturas superiores a 300 °C, avaliando novamente sua composição. Os ésteres insaturados passaram a representar 76,3% do total (redução de 9,8%), enquanto que os saturados atingiram 19,3% (acréscimo de 37,3%), evidenciando a influência da temperatura sobre o perfil de ésteres contido na amostra de biodiesel.

O teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade demonstra que as condições operacionais de razão molar, temperatura e o tempo de reação, podem exercer influência significativa sobre a composição química do biodiesel. Para os dados de perfil de FAEE apresentados, a influência significativa é fortemente evidenciada quando dois dos fatores são mantidos em seus níveis superiores (+). Nesta condição, alterações na razão molar (Figura 52), temperatura (Figura 53) e tempo de reação (Figura 54), propiciaram variações significativas em 55,6%, 66,7% e 66,7%, respectivamente, dos ésteres etílicos de ácidos graxos avaliados.

Nos gráficos da Figura 52, Figura 53 e Figura 54, são apresentadas apenas as médias dos teores de FAEE avaliados que diferem significativamente em função da alteração dos níveis dos fatores experimentais para razão molar, temperatura e tempo de reação.

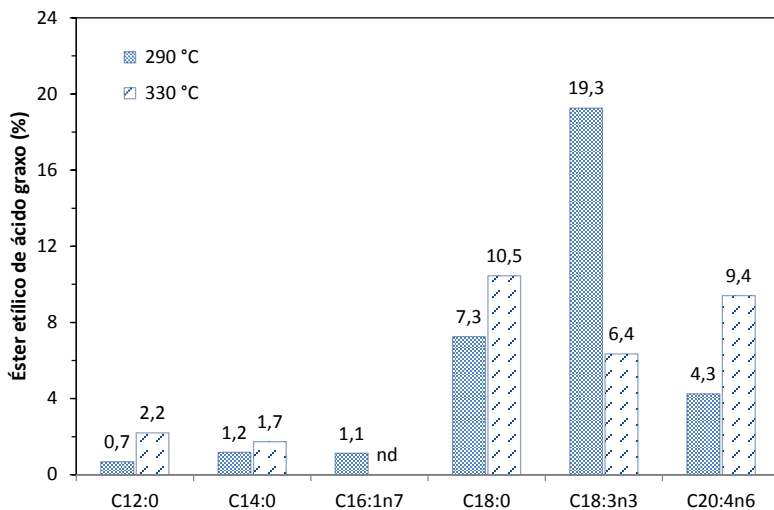
Figura 52 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função da razão molar na condição de 55 min e 330 °C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota: nd – não detectado.

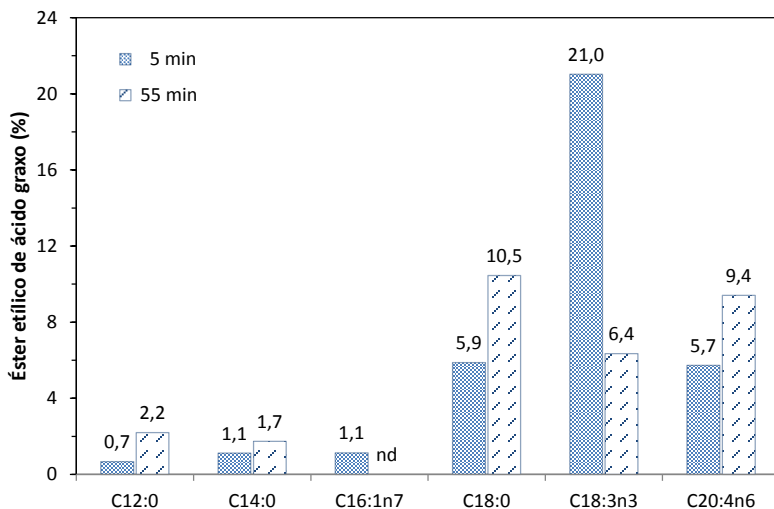
Figura 53 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função da temperatura na condição de 55 min e razão molar de 1/42.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota: nd – não detectado.

Figura 54 - Diferença significativa entre as médias de FAEE em função do tempo de reação na condição de 330 °C e razão molar de 1/42.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota: nd – não detectado.

Normalmente, ésteres etílicos de ácidos graxos saturados são influenciados positivamente pelo aumento da temperatura e tempo de reação, enquanto os teores dos insaturados decrescem com exceção ao etil araquidônico. Tal comportamento é esperado devido a maior instabilidade dos ácidos insaturados quando submetidos a elevadas temperaturas e longos períodos de tempo. Verificou-se também que o teor do éster etílico do ácido linolênico foi o mais afetado negativamente por aumentos na temperatura e/ou tempo de reação, atingindo reduções de até 69,5%, quando comparados os valores obtidos na condição experimental 07 (21,0%) e condição experimental 08 (6,4%).

Segundo Medina e Carrillo (2011), ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados começam a decompor-se termicamente acima de 300 °C, enquanto que ésteres metílicos saturados degradam-se a partir de 350 °C. Desta forma, a decomposição térmica ocorre nas condições experimentais supercríticas ideais para a síntese de biodiesel, justificando a necessidade de investigar a influência das condições operacionais sobre o perfil de ésteres obtidos.

Os resultados descritos por Park et al. (2008) e Medina e Carrillo (2011) corroboram com os dados apresentados no trabalho, onde após submeter o óleo bruto de tungue a transesterificação com etanol supercrítico em temperaturas superiores a 290 °C, também foi evidenciado o acréscimo de ésteres saturados e redução dos insaturados, em especial os poli-insaturados, os quais são mais instáveis e susceptível a degradação.

Na faixa experimental investigada, a temperatura e o tempo de reação foram os fatores que propiciaram as maiores diferenças entre as médias dos ésteres etílicos avaliados. A instabilidade de ésteres etílicos submetidos a temperaturas entre 250 °C e 375 °C foi avaliada por Vieitez et al. (2011), os quais comprovaram que a degradação ocorre a medida que a temperatura aumenta e a velocidade de decomposição dependente do grau de instauração da cadeia.

Na Tabela 26 são apresentados dados para o perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos determinados por alguns autores empregando processo de catálise química (ácida e/ou básica) do óleo de tungue.

Quando se utilizam métodos de transesterificação catalítica tradicionais, os quais empregam temperaturas inferiores a 100 °C, o perfil de ésteres obtidos normalmente é reflexo da composição de ácidos graxos presentes no óleo utilizado como matéria-prima.



Tabela 26 – Perfil de FAME obtidos por diferentes pesquisadores após transesterificação catalítica do óleo de tungue.

Ácido Graxo	FAME (%)				
	1	2	3	4	5
Palmítico (16:0)	2,30	4,46	1,93	1,92	3,64
Estearico (18:0)	2,40	3,19	2,49	2,59	2,55
Oléico (18:1n-9)	5,60	10,02	6,89	7,76	10,10
Linoléico (18:2n-6)	6,30	12,42	4,09	3,51	13,75
Linolênico (18:3n-3)	0,10	nd	3,85	nd	nd
$\alpha$ -eleosteárico (18:3n-5)	82,20	68,25	79,89	82,75	51,64
Araquídico (20:0)	0,20	0,37	0,86	nd	nd
Gondóico (20:1n-9)	0,90	1,03	nd	0,88	0,81
Eicosadienóico (20:2n6)	nd	0,26	nd	nd	nd
Heneicosanóico (21:0)	nd	nd	nd	nd	1,02
Behênico (22:0)	nd	nd	nd	nd	12,12
Lignocérico (24:0)	0,10	nd	nd	nd	nd

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: nd – não detectado; <sup>1</sup>Chen et al. (2010); <sup>2</sup>Shang et al. (2012); <sup>3</sup>Fagundes (2011); <sup>4</sup>Pardo et al. (2012); <sup>5</sup>Park et al. (2008).

Conforme visualizado na Tabela 26, no biodiesel catalítico de tungue destaca-se a grande quantidade de éster metílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico, o qual, segundo dados obtidos por Pardo et al. (2012), chega a ser 4,8 vezes maior que a soma dos outros constituintes. Apesar do éster etílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico não ter sido determinado neste trabalho, é evidente que está em quantidade bastante inferior quando comparado aos valores observados na Tabela 25, na qual se percebe que o total de ésteres etílicos não identificados variou entre 31,37% (condição experimental 02) e 44,74% (condição experimental 04). Desta forma, é provável que o éster etílico do ácido  $\alpha$ -eleosteárico também seja o composto majoritário no trabalho atual, porém em quantidade inferior à soma dos outros ésteres, diferente dos dados relatados na literatura após a transesterificação catalítica.

Nota-se na Tabela 26 que os dados descritos por Park et al. (2008) possuem características distintas aos relatados pelos outros pesquisadores. Conforme visto anteriormente, Park et al. (2008) obtiveram o biodiesel por processo catalítico, porém, posteriormente submeteram a amostra ao processo de destilação em temperaturas superiores a 300 °C. Desta forma, além do éster metílico do ácido  $\alpha$ -

eleosteárico ter sido obtido em quantidade inferior (51,64%), também foram quantificados os ésteres dos ácidos heneicosanóico (1,02%) e behênico (12,12%), os quais não foram identificados por outros autores, além do que, estes ácidos graxos não são relatados como constituintes do óleo de tungue.

Da mesma forma que no trabalho de Park et al. (2008), após a transesterificação do óleo bruto de tungue com etanol supercrítico, foram identificados e quantificados ésteres derivados de ácidos graxos os quais não foram detectados no óleo utilizado como matéria-prima (etil dodecanoato, etil miristato, etil palmitoleato, etil linolenato e etil araquidônico).

#### **4.8.2 Perfis de FAEE obtidos a partir do óleo *in situ***

Na Tabela 27 são apresentadas as médias e os desvios padrões para os teores dos ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos na transesterificação não catalítica a partir do óleo de tungue contido nas amêndoas (*in situ*). Para as condições experimentais onde o rendimento de biodiesel foi inferior a 15,0% as análises dos teores de ésteres etílicos não foram realizadas, já que não tem sentido conhecer o perfil da amostra se o rendimento do processo não é expressivo. O teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade foi utilizado para avaliar a existência de diferença significativa entre as médias. Em cada coluna da Tabela 27 as médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

O perfil de ésteres etílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de tungue *in situ* é bastante similar ao obtido a partir do óleo de tungue bruto. Conforme visualizado na Tabela 27, os 9 ésteres etílicos foram identificados como constituintes do biodiesel, porém os teores de etil dodecanoato, etil miristato e etil palmitoleato estão presentes em quantidades reduzidas quando comparados a outros ésteres. A análise do perfil de FAEE demonstrou também que os ésteres etílicos insaturados, como o etil oleato, etil linoleato e etil linolenato, se apresentam em quantidades superiores.

Aplicando o teste Tukey ao nível de 5% constatou-se que nas condições avaliadas não foram identificadas diferenças significativas entre as médias para os ésteres do ácido láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico e linoleico. Quando avaliadas as condições experimentais 12 e 13, nas quais foram obtidos os maiores rendimentos de biodiesel (94,0% e 91,9%, respectivamente), observa-se que não existe diferença significativa ao nível de 95% de confiança para o perfil de ésteres etílicos.

Tabela 27 – Perfil de FAEE e desvio padrão obtidos na transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*.

CE	Ésteres efílicos de ácidos graxos (%)									
	12:0	14:0	16:0	16:1n-7	18:0	18:1n-9	18:2n-6	18:3n-3	20:4n-6	Outros
12	1,38 <sup>a</sup> ±1,40	0,20 <sup>a</sup> ±0,20	3,49 <sup>a</sup> ±0,51	nd <sup>b</sup>	3,70 <sup>a</sup> ±0,95	9,75 <sup>a</sup> ±0,39	14,48 <sup>a</sup> ±3,93	30,63 <sup>a</sup> ±3,29	3,34 <sup>ab</sup> ±1,21	33,04 <sup>a</sup> ±6,25
13	3,86 <sup>a</sup> ±3,89	0,24 <sup>a</sup> ±0,24	4,45 <sup>a</sup> ±1,47	0,30 <sup>ab</sup> ±0,30	4,01 <sup>a</sup> ±0,41	12,26 <sup>a</sup> ±2,43	11,32 <sup>a</sup> ±3,96	29,14 <sup>a</sup> ±12,86	2,18 <sup>b</sup> ±1,36	32,25 <sup>a</sup> ±11,41
19	0,69 <sup>a</sup> ±0,01	0,55 <sup>a</sup> ±0,01	3,25 <sup>a</sup> ±0,05	0,67 <sup>a</sup> ±0,01	5,60 <sup>a</sup> ±0,10	9,75 <sup>a</sup> ±0,20	17,43 <sup>a</sup> ±0,20	4,20 <sup>b</sup> ±0,60	7,52 <sup>a</sup> ±0,70	50,35 <sup>a</sup> ±0,50
20	0,32 <sup>a</sup> ±0,32	0,25 <sup>a</sup> ±0,25	4,07 <sup>a</sup> ±1,07	0,30 <sup>ab</sup> ±0,30	3,26 <sup>a</sup> ±2,02	8,38 <sup>a</sup> ±1,90	13,13 <sup>a</sup> ±3,06	9,49 <sup>b</sup> ±2,31	4,02 <sup>ab</sup> ±2,62	56,78 <sup>a</sup> ±10,80
21	0,53 <sup>a</sup> ±0,11	0,44 <sup>a</sup> ±0,10	4,24 <sup>a</sup> ±1,78	0,74 <sup>a</sup> ±0,40	6,91 <sup>a</sup> ±2,90	11,72 <sup>a</sup> ±4,19	20,51 <sup>a</sup> ±8,77	4,52 <sup>b</sup> ±3,21	7,61 <sup>a</sup> ±2,57	42,79 <sup>a</sup> ±23,93

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: CE – condição experimental; nd – não detectado; Em cada coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Devido ao inexpressivo rendimento obtido na maioria das corridas experimentais desenvolvidas no planejamento experimental para transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*, não foi possível avaliar a significância da influência das variáveis operacionais (razão semente/álcool, temperatura e granulometria) sobre o perfil dos ésteres etílicos. A princípio, pode-se concluir através do perfil de ésteres determinado para as condições operacionais 12 e 13, que a granulometria não exerceu influência na composição do biodiesel.

As condições experimentais de maiores rendimentos proporcionaram um biodiesel com aproximadamente 84,2% dos ésteres etílicos identificados como sendo insaturados ou poli-insaturados. Assim, é provável que o biodiesel tenha baixa estabilidade oxidativa, porém melhores propriedades de escoamento e ignição a frio.

É evidente a necessidade de se investigar as propriedades do biodiesel obtido a partir do óleo de tungue. De qualquer maneira, conhecendo o perfil dos ésteres obtidos nas condições de elevado rendimento de biodiesel é possível promover a mistura com o biodiesel de soja, melhorando suas propriedades e reduzindo o custo da matéria-prima.

#### 4.9 PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO SÓLIDO DE TUNGUE

O poder calorífico é um parâmetro adequado para que se possa avaliar a potencialidade energética da biomassa residual do tungue. É definido pela quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa do material combustível.

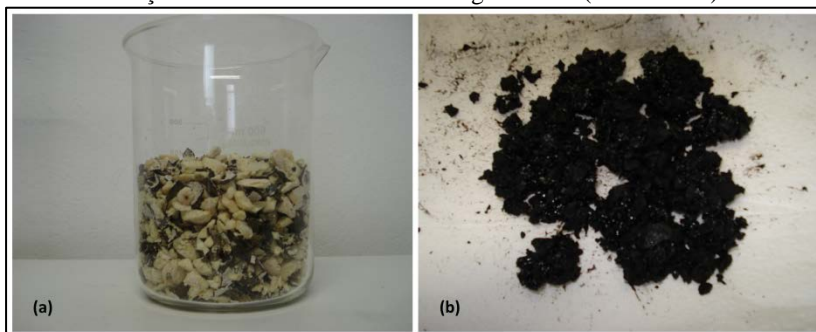
Após a transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ*, contido na semente, foi possível avaliar o potencial energético da amostra de biomassa residual do processo de obtenção do biodiesel.

A Figura 55 mostra a amostra da semente de tungue triturada (a) utilizada como matéria-prima no processo de transesterificação *in situ*, bem como a biomassa residual (b) obtida após o término da reação.

A biomassa residual de tungue, visualizada na Figura 55(b), apresentou poder calorífico superior de 8.124,0 kcal/kg. O poder calorífico é chamado de superior (PCS) quando a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante o processo é condensada e o calor latente do vapor d'água não é perdido.

A Tabela 28 apresenta os valores do poder calorífico superior determinado para diferentes fontes de biomassa, possibilitando comparar a capacidade do resíduo de tungue gerar energia, frente aos outros materiais lignocelulósicos.

Figura 55 – Amostra da semente de tungue moída antes (a) e depois (b) da transesterificação não catalítica do óleo de tungue *in situ* (corrida 09T).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 28 - Poder calorífico superior em diferentes fontes de biomassa.

<b>Materiais Lignocelulósicos</b>	<b>PCS (kcal/kg)</b>
<b>Biomassa residual de tungue<sup>a</sup></b>	<b>8.124,0</b>
Bagaço de cana-de-açúcar <sup>2</sup>	4.511,8
Briquete (resíduo de madeira e casca de arroz) <sup>1</sup>	4.545,0
Carvão vegetal <sup>3</sup>	7.827,5
Casca de arroz <sup>2</sup>	3.863,8
Maravalhas de cedro <sup>2</sup>	4.756,2
Maravalhas de eucalipto <sup>2</sup>	4.572,2
Maravalhas de pinus <sup>2</sup>	4.864,2
Polpa de bambu <sup>2</sup>	4.192,4
Resíduo da colheita do milho (palha, sabugo, caule e folhas) <sup>2</sup>	4.515,4
Resíduo de compensado <sup>1</sup>	4.424,0
Resíduo de pó de serra <sup>1</sup>	4.880,0
Resíduo do processamento do café (casca e pergaminho) <sup>2</sup>	4.606,4

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

Nota: <sup>a</sup> – biomassa de tungue após transesterificação não catalítica com etanol supercrítico; <sup>1</sup>QUIRINO et al. (2004); <sup>2</sup>PROTÁSIO et al. (2011); <sup>3</sup>ROSA et al. (2012).

Observando os dados da Tabela 28, percebe-se uma grande variação do PCS em função da biomassa avaliada, porém todos os valores são inferiores ao determinado para o resíduo de tungue. Fica evidente que o resultado determinado para o PCS do resíduo de tungue indica que a biomassa resultante do processo de transesterificação *in situ* das sementes tem grande capacidade energética.

Quando comparado com outros materiais lignocelulósicos, o PCS do resíduo de tungue supera o do carvão vegetal e chega a ser 110,0% superior ao valor descrito na literatura para a casca de arroz (3.863,8 kcal/kg), 76,4% em relação ao resíduo do processamento do café (4.606,4 kcal/kg) e 67,0% em relação às maravalhas de pinus (4.864,2 kcal/kg).

Segundo Soares (2011 apud PEREIRA, 2012), o PCS do carvão vegetal é superior ao da madeira porque a maior parte dos componentes que possuem ligações menos estáveis na madeira é degradada durante o processo de carbonização, prevalecendo os compostos que possuem ligações mais resistentes à ação do calor. Isso explica o fato do valor obtido para o PCS do resíduo do tungue ser bem superior aos apresentados na Tabela 28, porém semelhante ao descrito para o carvão vegetal. O processo de transesterificação supercrítica *in situ* caracteriza-se pelo emprego da semente de tungue, contendo o óleo, sob condições de elevada temperatura (muitas vezes acima de 300 °C) por certo período de tempo. Tal fato conduz a carbonização da matéria vegetal, propiciando obter um resíduo com elevado valor energético, o qual pode ser utilizado com sucesso na geração de energia.

A biomassa residual de tungue apresentou poder calorífico aproximadamente 3,8% superior ao descrito na literatura para o carvão vegetal (7.827,5 kcal/kg). Desta forma, a biomassa de tungue é um resíduo de alto valor agregado, o qual dá subsídios para que a metodologia de obtenção do biodiesel a partir do óleo *in situ* utilizando álcool supercrítico continue sendo investigada.

Vale ressaltar que segundo Santos e Hatakeyama (2012), a produção brasileira de carvão vegetal chega a representar 1/3 do total produzido mundialmente. Dados do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2014) apontam que a estimativa da eficiência de transformação da madeira anidra em carvão vegetal é baixa, algo em torno de 26,0%, além de que, na grande maioria dos casos, o carvão ainda é produzido de forma artesanal, gerando emissão de grande quantidade de gases tóxicos na atmosfera. Associado a isso, a produção de carvão vegetal também contribui para a degradação das florestas, visto que 33,0% do que se produz é obtido a partir do desmatamento de

áreas nativas. Fica evidente que, apesar dos prejuízos ambientais, a importância do carvão vegetal como fonte de energia esta diretamente relacionada ao seu elevado poder energético, o que demonstra o quanto deve ser valorizado o resultado determinado para o PCS do resíduo da biomassa de tungue. Desta forma, constata-se que o processo de transesterificação *in situ* empregando etanol supercrítico além de possibilitar obter elevado rendimento de biodiesel, fornece uma biomassa residual altamente energética, podendo substituir com satisfação o carvão vegetal obtido da lenha extraída de matas nativas, contribuindo de maneira sustentável para preservação do meio ambiente.





## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tungue (*Vernicia fordii*) se mostrou uma cultura com grande potencial para produção de triglicerídeos. O teor de óleo determinado nas sementes cultivadas na propriedade rural localizada em Marau foi de 23,2%, com produção estimada de até 1.025 kg/ha. Desta forma, o teor de óleo nas sementes, associado à elevada capacidade produtiva a baixo custo, possibilita ao tungue tornar-se grande fornecedor de matéria-prima para indústria de biocombustível.

A caracterização do perfil dos ácidos graxos presentes nas amostras utilizadas como matéria-prima evidenciou o ácido  $\alpha$ -eleosteárico (18:3n-5) como composto majoritário, estando presente em 80,7% do óleo bruto com origem industrial, e 69,2% do óleo obtido diretamente da semente (*in situ*). Os teores dos ésteres saturados presentes nas amostras dos óleos de tungue são inferiores a 9% do total. Tal fato faz com que o óleo tenha estabilidade reduzida quando submetido a elevadas temperaturas.

O óleo bruto de tungue tem densidade de 943,9 kg/m<sup>3</sup> e elevado valor de índice de iodo e viscosidade cinemática. Essas propriedades podem conferir melhores características ao biodiesel do ponto de vista da estabilidade a frio, mas por outro lado, reduzem muito a estabilidade do biocombustível. Uma alternativa seria a blenda com outros biocombustíveis compostos por maior número de ésteres saturados, melhorando as propriedades do biodiesel. O baixo índice de acidez do óleo bruto (2,7 mg KOH/g) indica boa qualidade e manuseio adequado durante a colheita e armazenamento dos frutos.

De forma simples e eficiente, a unidade experimental desenvolvida possibilitou a realização do processo de transesterificação não catalítica com álcool em condições supercríticas. O sistema de aquisição desenvolvido permitiu o controle da temperatura no reator, bem como o monitoramento da pressão, durante todo período de reação.

A metodologia desenvolvida para análise química dos ésteres em cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chamas (GC-FID) com uso da coluna polar CP-Was 52CB foi eficiente. As curvas analíticas para os 9 ésteres etílicos foram definidas por padronização interna com metil heptadecanoato e os coeficientes de correlação (r) obtidos em sete níveis de concentração sempre foram superiores a 0,995.

A transesterificação com etanol supercrítico a partir do óleo de tungue bruto propiciou rendimentos de biodiesel que variaram de 26,4% a 93,2%. Maiores teores de ésteres foram obtidos na condição do ponto central (1/30, 310 °C e 30 min), enquanto que na condição de elevada

razão molar, temperatura e tempo de reação (1/42, 330 °C e 55 min) obteve-se o menor rendimento. A análise de variância a um nível de 95% de confiança evidenciou que o rendimento de ésteres não é linearmente relacionado com os fatores. O tempo de reação foi o único fator que não apresentou efeito estatisticamente significativo sobre o rendimento na faixa investigada. Em relação ao perfil de FAEE, os nove ésteres avaliados representaram entre 55% e 69% do total obtido. O teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade apontou que as médias da maioria dos ésteres etílicos investigados sofrem influência significativa tanto da temperatura, quanto do tempo de reação. Etil ésteres de ácidos graxos saturados são influenciados positivamente com o aumento destes fatores, enquanto que os teores de insaturados decrescem. A análise estatística indicou ainda que o aumento da razão molar propiciou acréscimos significativos na maioria dos FAEE avaliados.

O processo de transesterificação *in situ* possibilitou rendimentos de até 94,0% na condição de temperatura de 310 °C, independente da granulometria empregada. A análise de variância a um nível de 5% de probabilidade evidenciou que o rendimento de ésteres não é linearmente relacionado com os fatores. A granulometria foi o único fator que não apresentou efeito significativo sobre o rendimento na faixa investigada. Em relação ao perfil de FAEE, foi possível concluir apenas que a granulometria não exerce influência sobre a sua composição. O rendimento de biodiesel aumentou quando foi promovido o contato entre amêndoa/etanol por 48 h antes da transesterificação *in situ*. A redução da razão de semente/etanol para 1/1 também proporcionou aumento no rendimento. Também foi possível observar que a síntese de biodiesel pode ocorrer na etapa de aquecimento, antes de se atingir à temperatura de reação desejada.

Por fim, a análise energética da biomassa residual do tungue oriunda do processo de transesterificação *in situ*, evidenciou elevado poder calorífico superior (8.124,0 kcal/kg). Desta forma, além da possibilidade de obter-se alto rendimento de biodiesel a partir da transesterificação *in situ*, a biomassa residual tem potencial energético similar ao carvão vegetal, tornando-se de grande interesse comercial.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões de pesquisa que venham a dar sequência ao trabalho desenvolvido:

- a. Avaliar as propriedades físicas do biodiesel produzido a partir do óleo de tungue, investigando se atende os parâmetros de qualidade descritos no Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 (Anexo A);
- b. Avaliar a influência do tempo de reação na transesterificação não catalítica com etanol supercrítico a partir do óleo de tungue *in situ*;
- c. Verificar a potencialidade da mistura do biodiesel não catalítico de tungue com o biodiesel de soja, investigando se os parâmetros de qualidade atendem o Regulamento Técnico ANP N° 3/2014 (Anexo A);
- d. Avaliar outras fontes de matérias-primas para transesterificação não catalítica com álcool supercrítico a partir do óleo *in situ*;
- e. Utilizar a unidade experimental multipropósito, a qual foi desenvolvida para a transesterificação supercrítica, para outras finalidades que necessitem condições de elevada temperatura e pressões (reações de polimerização, processos de extração, avaliação de estabilidade de compostos, entre outros);



## REFERÊNCIAS

ABIOVE. Análise Mensal do Mercado de Biodiesel. **Relatório ABIOVE com análise mensal do mercado de biodiesel brasileiro**. Edição nº 23: Dezembro de 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8.633:1984: Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio**. Primeira edição. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 13 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 7.148:2013: Petróleo e derivados de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro**. Segunda edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2013a. 11 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 14.448:2013: Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel - Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica**. Terceira edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2013b. 22 p.

\_\_\_\_\_. **NBR 10.441:2014: Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica**. Terceira edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 22 p.

ALMEIDA, I.R.; SILVA, S.D.A.; WREGE, M.S. **Zoneamento agroclimático da cultura do tungue na região sul do Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2012, 20 p. (Documento 358).

ANI, A.Y.; ISHAK, M.A.M.; ISMAIL, K. Production of biodiesel via *in-situ* supercritical methanol transesterification. In: Stoytcheva, M.; Montero, G. **Biodiesel: Feedstocks and Processing Technologies**. First edition, Rijeka: InTech, 2011. p. 229-246.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Boletim Julho de 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acessado: 14 ago. 2014.

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Ad 3-52: This method determines the substances extracted by petroleum ether under the**

**conditions of the test - Applicable to whole tung fruit.** Urbana: AOCS, 2009.

ARMSTRONG, W.P. **Tung Oil Tree, Candlenuts & Kukui Nuts.** Tung oil tree. 2014. Disponível em: <<http://waynesword.palomar.edu/tungoil1.htm>>. Acessado: 10 ago. 2014.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **D6751: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.** 2002.

ÁVILA, D.T. **A cultura do tungue (*Aleurites fordii*) no Rio Grande do Sul: caracterização de populações, propagação e desempenho agrônômico.** 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

BALA, B.K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. **Energy Education Science and Technology**, Volume 15, Issue 1-2, p. 1-45, Jun./Sept. 2005.

BARROSO, G.M.; MORIM, M.P.; PEIXOTO, A.L.; ICHASO, C.L.F. **Frutos e sementes: morfologia aplicada á sistemática de dicotiledôneas.** Viçosa: Editora UFV, 1999. 443 p.

BELLO, E.I.; ANJORIN, S.A. Fatty acid compositions of six Nigeria's vegetable oils and their methyl esters. **Research Journal in Engineering and Applied Sciences**, Volume 1, p. 166-170, 2012.

BENELLI, P. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração.** 2010. 233 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

BIANCHI, C.L.; PIROLA, C.; BOFFITO, D.C.; DI FRONZO, A.; CARVOLI, G.; BARNABÈ, D.; BUCCHI, R.; RISPOLI, A. Non edible oils: raw materials for sustainable biodiesel. In: Stoytcheva, M.;

Montero, G. **Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies**. Rijeka: InTech, 2011. p. 3-22.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.

BOCKISCH, M. Nonedible oils and fats. In: AOCs Books and Special Publications. **Fats and Oils Handbook**. Second edition. Illinois: AOCs Press, 1998. p. 311-316.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. **Determinar a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos"**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 56, 02 jun. 2003.

\_\_\_\_\_. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 8, 14 jan. 2005a.

\_\_\_\_\_. Ministério do Desenvolvimento Agrário, Instrução Normativa nº 01, de 05 de julho de 2005. **Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos à concessão de uso do selo combustível social**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 65, 07 jul. 2005b.

\_\_\_\_\_. Ministério do Desenvolvimento Agrário, Instrução Normativa nº 02, de 28 de Setembro de 2005. **Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao selo combustível social**. Diário Oficial da União, Seção 3, p. 125, 30 set. 2005c.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Política Energética, Resolução nº 02, de 13 de março de 2008. **Estabelece em 3% o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 82, 14 mar. 2008.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Política Energética, Resolução CNPE nº 02, de 27 de abril de 2009. **Estabelece em 4% o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 90, 18 maio 2009a.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Política Energética, Resolução CNPE nº 03, de 23 de setembro de 2005. **Reduzir o prazo para o atendimento do percentual mínimo intermediário de 2%, em volume, cuja obrigatoriedade se restringirá ao volume de biodiesel produzido por detentores do selo “Combustível Social”**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 20, 28 set. 2009b.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Política Energética, Resolução CNPE nº 06, de 16 de setembro de 2009. **Estabelece em 5% o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 99, 26 out. 2009c.

\_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Primeira edição. Brasília: Mapa/ACS, 2009d. 399 p.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Aprova Regulamento Técnico ANP nº 03/2014**. Diário Oficial União, Seção 1, p. 68, 26 agosto 2014.

\_\_\_\_\_. Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014. **Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 1, 29 maio 2014.

BROWN, K.; KEELER, W. The history of tung oil. **Wildland Weeds**, Volume 9, Issue 1, p. 4-6, Winter 2005.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. **Energy Fuels**, Volume 20, Issue 2, p. 812–817, Feb. 2006.

CALIXTO, F.; FERNANDES, J.; COUTO, R.; HERNANDEZ, E.J.; VILSAK, V.N.; SIMOES, P.C. Synthesis of fatty acid methyl esters via direct transesterification with methanol/carbon dioxide mixtures from spent coffee grounds feedstock. **Green Chemistry**, Volume 13, Issue 5, p. 1196-1202, 2011.



CAO, H.; ZHANG, L.; TAN, X.; LONG, H; SHOCKEY, J.M. Identification, classification and differential expression of oleosin genes in tung tree (*Vernicia fordii*). **Plos One**, Volume 9, Issue 2, Feb. 2014.

CARELS, N. The challenge of bioenergies: an Overview. In: Bernardes, M.A.D.S. **Biofuel's Engineering Process Technology**. First edition. Rijeka: InTech, 2011. p. 23-54.

CARRILLO, P.O.; MEDINA, J.Q. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, Volume 58, Issue 3, p. 378–384, Oct. 2011.

CARTER, C.; HOUSE, L.; LITTLE, R. Tung oil: a revival. **Applied Economic Perspectives and Policy**, Volume 20, Issue 2, p. 666-673, Fall/Winter 1998.

CEN. European Committee for Standardization. **EN 14.103:2003: Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. 2003a.

\_\_\_\_\_. **EN 14.111:2003: Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value**. 2003b.

\_\_\_\_\_. **EN 14.214:2003: Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods**. 2003c.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Subsídios 2014 ao Plano-Siderurgia do MDIC: **Modernização da produção de carvão vegetal**. Brasília: CGEE, 2014. 99 p.

CHANG, C.C.; WAN, S.W. China's motor fuels from tung oil. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, Volume. 39, nº 12, p. 1543-1548, Dec. 1947.

CHEMSPIDER. **Chemical Structure Database**.  $\alpha$ -Eleostearic acid. 2014. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444560.html>>. Acessado: 10 ago. 2014.

CHEN, Y.H.; CHEN, J.H.; CHANG, C.Y.; CHANG, C.C. Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties in different fatty acid compositions. **Bioresource Technology**, Volume 101, Issue 24, p. 9521-9526, Dec. 2010.

CHEN, Y.H.; CHEN, J.H.; LUO, Y.M. Complementary biodiesel combination from tung and medium-chain fatty acid oils. **Renewable Energy**, Volume 44, p. 305–310, Aug. 2012.

CONAB. Cooperativa Nacional de Abastecimento. **Safras: Séries Históricas**. Soja. 2014. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acessado: 01 out. 2014.

COSTA, A.E.; MACHADO, M.P.; VENZO, M. Toigo: architecto – constructor licenciado. **Métis: história & cultura**, Volume 7, n° 13, p. 169-191, Jan./Jun. 2008.

DA SILVA, N.L.; BATISTELLA, C.B.; FILHO, R.M.; MACIEL, M.R.W. Investigation of biofuels properties. In: **14<sup>th</sup> Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction**, Florence, May 2011.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.B.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: uma visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, Volume 32, n° 3, p. 776-792, abr. 2009.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, Volume 44, Issue 13, p. 2093-210, Aug. 2003.

\_\_\_\_\_. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. London: Springer, 2008. 208 p.

DÍAZ, H.J.N.; GONZALEZ, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, Volume 93, p. 130–137, Sept. 2014.

DRAPCHO, C.M.; NHUAN, N.P.; WALKER, T.H. **Biofuels Engineering Process Technology**, Frist edition, New York: McGraw-Hill, 2008. 371 p.

DUKE, J.A. *Aleurites fordii*. **Handbook of energy crops**, Center for New Crops and Plant Products, Purdue University. West Lafayette, 1983. Disponível em: <<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/default.html>>. Acessado: 06 ago. 2014.

EICHOLZ, M.D. **Caracterização de populações de tungue (*Aleurites fordii* Hemsl.) no Rio Grande do Sul**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestre em Agronomia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Desempenho agrônômico de plantios comerciais de tungue no Rio Grande do Sul. In: **Boletim de pesquisa e desenvolvimento 186**, Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2013.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Balço Energético Nacional: ano base 2013**. Rio de Janeiro: EPE, 2014. 285 p.

FAGUNDES, C.A.M. **Síntese e Caracterização de Biodiesel Metílico e Etilico a Partir de Blendas dos Óleos de Tungue e de Soja**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2011.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Divisão de Estatística: FAOSTAT**. Produção agrícola. 2014. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acessado: 06 ago. 2014.

FEDDERN, V.; JUNIOR, A.C.; DE PRÁ, M.C.; ABREU, P.G.; FILHO, J.I.S.; HIGARASHI, M.M.; SULENTA, M.; COLDEBELLA, A. Animal fat wastes for biodiesel production. In: Stoytcheva, M.; Montero, G. **Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies**. Rijeka: InTech, 2011. p. 45-70.

FERRARESI, L.M.D.; VILLELA, F.A.; AUMONDE, T.Z. Desempenho fisiológico e composição química de sementes de soja. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Volume 9, nº 1, p.14-18, jan./fev./mar. 2014.

FERRARI, R.A.; PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J. Biodiesel production and quality. In: Bernardes, M.A.D.S. **Biofuel's Engineering Process Technology**, First edition, Rijeka: InTech, 2011, p. 221-240.

FILHO, A.A.S. **Produção de Biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

FIRESTONE, D. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes. Third edition. Urbana: AOCS Press, 2013. 289 p.

FLORIDA MEMORY. **State Archives of Florida**. African American workers gathering nuts in a tung orchard. 1946. Disponível em: <<http://floridamemory.com/items/show/64872>>. Acessado: 10 ago. 2014.

GAMA, P.E.; GIL, R.A.S.S.; LACHTER, E.R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol por catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, Volume 33, nº 9, p. 1859-1862, set. 2010.

GARCIA, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Química Inorgânica) - Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIAKOUMIS, E.G.G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, Volume 50, p. 858–878, Feb. 2013.

GLASER, L. Crambe, industrial rapeseed, and tung provide valuable oils. In: United States Department of Agriculture. **Industrial Uses of**

**Agricultural Materials Situation and Outlook Report (6).**

Washington: Economic Research Service, IUS-6, 1996. p. 17–23.

GOOCH, J.W. *Aleurites*. In: Polymers Dictionaries. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. Second edition. New York: Springer, 2011. p. 26-26.

GREB, P. **United States Department of Agriculture**. Image Number D848-1: Tung tree fruit (about 3 inches in diameter), seeds, and oil. 2007. Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/apr14/d848-1.htm>>. Acessado: 10 ago. 2014.

GRUSZYNSKI, C. **Resíduo agro-industrial “casca de tungue como componente de substrato para plantas**. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GUDE, V.G.; GRANT, G.E.; PATIL, P.D.; DENG, S. Biodiesel production from low cost and renewable feedstock. **Central European Journal of Engineering**, Volume 3, p. 595-605, Jun. 2013.

HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P.J. Soybean oil. In: Fereidoon Shahidi. **Bailey’s Industrial Oil and Fat Products**, Sixth edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 577-653.

HARRINGTON, K.J.; EVANS, C.D.A. Transesterification in situ of sunflower seed oil. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, Volume 24, Issue 2, p. 314–318, Jun. 1985.

HARTMANN, R.M.; GARZÓN, N.N.; HARTMANN, E.M.; OLIVEIRA, A.A.M.; BAZZO, E. Vegetable oils of soybean, sunflower and tung as alternative fuels for compression ignition engines. **International Journal of Thermodynamics**, Volume 16, p. 87-96, Jun. 2013.

HOEKMAN, S.K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and

specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 16, Issue 1, p. 143–169, Jan. 2012.

HUANGA, D.; ZHOUA, H.; LINA, L. Biodiesel: an alternative to conventional fuel. **Energy Procedia**, Volume 16, Part C , p. 1874-1885, Mar. 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Banco de Dados Agregados**. Culturas permanentes. 2014. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acessado: 06 ago. 2014.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. In: **DOQ-CGCRE-008**, fev. 2010.

ITIS. Integrated Taxonomic Information System. **Vernicia Lour**. 2014. Disponível em: <[http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search\\_topic=TSN&search\\_value=500609](http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=500609)>. Acessado: 12 ago. 2014.

JARVIS, A.J. **Paraguayan tung (*Aleurites fordii* hemsl.): an important small farmer crop diversification strategy**. 2002. 96 f. Dissertation (Master of Science in Forestry) – School of Forestry and Wood Products, Michigan Technological University, Michigan, 2002.

KASIM, F.H.; HARVEY, A.P.; ZAKARIA, R. Biodiesel production by *in situ* transesterification. **Biofuels**, Volume 1, Issue 2, p. 355-365, 2010.

KAUTZ, J.; LYSYK, G.; D’OCA, M.G.M.; CLEMENTIN, R. M. Extração do óleo de tungue (*Aleuritis Fordii*) para produção de biodiesel. In: **XVI SBQ Sul - Encontro de Química da Região Sul**. Blumenau: FURB. nov. 2008.

KILDIRAN, G.; YUCEL, S.O.; TURKAY, S. *In-situ* alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Volume 73, Issue 2, p. 225-228, Feb. 1996.

KUMAR, R. **Process optimization for biodiesel production from tung (*Aleurites fordii*) oil and its emissions characteristics**. 2013. 64

f. Tese (Master of Technology) – School of Energy and Environment, Thapar University, Patiala, 2013.

KUSDIANA, D.; SAKA, S Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, Volume 80, Issue 2, p. 693-698, Jan. 2001.

\_\_\_\_\_. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, Volume 91, Issue 3, p. 289–295, Feb. 2004.

LEE, J.S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, Volume 101, Issue 19, p. 7191–7200, Oct. 2010.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, Volume 32, n<sup>o</sup> 6, p. 1596-1608, jul. 2009.

MANH, D.V.; CHENB, Y.H.; CHANGA, C.C.; CHANGA, M.C.; CHANG, C.Y. Biodiesel production from tung oil and blended oil via ultrasonic transesterification process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Volume 42, Issue 4, p. 640–644, July 2011.

MARIANO, G.C. **Produção de biodiesel supercrítico a partir de semente de soja via processo não catalítico**. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARIANO, G.C.; LOPES, T.J.; DIAS, R.; QUADRI, M.B.; BOLZAN, A. Production of biodiesel with seed soybean and supercritical ethanol. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, Volume 4, Issue 2, p. 128-135, June 2014.

MEDINA, J.Q.; CARRILLO, P.O. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, Volume 56, Issue 1, p. 56–63, Feb. 2011.

- MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T. Biodiesel production by *in situ* transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, Volume 100, Issue 3, p. 1203–1210, Feb. 2009.
- MOSER, B.R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, Volume 45, Issue 3, Jun. 2009.
- NELSON, L.S.; SHIH, R.D.; BALICK, M.J. *Aleurites* species. In: The New York Botanical Garden. **Handbook of Poisonous and Injurious Plants**. Second Edition. New York: Springer, 2007. p. 70-71.
- NGAMPRASERTSITH, S.; SAWANGKEAW, R. Transesterification in supercritical conditions. In: Stoytcheva, M.; Montero, G. **Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies**. Rijeka: InTech, 2011. p. 247-268.
- OKUDA, T.; YOSHIDA, T.; SHIOTA, N.; NOBUHADA, J. L-3-Carboxy-1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carboline, a new amino acid from seeds of *Aleurites fordii*. **Phytochemistry**, Volume 14, Issue 10, p. 2304-2305, Oct. 1975.
- ÖZÇMEN, D.; YÜCEL, S. Novel methods in biodiesel production. In: Bernardes, M.A.D.S. **Biofuel's Engineering Process Technology**. Rijeka: InTech, 2011. p. 353-384.
- PARDO, V.L.; FAGUNDES, C.A.M.; CALDAS, S.S.; KURZ, M.H.; CLEMENTIN, R.M.; D'OCA, M.G.M.; PRIMEL, E.G. Development and validation of a method for the determination of fatty acid methyl ester contents in tung biodiesel and blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Volume 89, Issue 4, p. 631-637, Apr. 2012.
- PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66 p.
- PARK, J.Y.; KIM, D.K.; WANG, Z.M.; LU, P.; PARK, S.C.; LEE, J.S. Production and characterization of biodiesel from tung oil. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, Volume 148, Issue1-3, p. 109-117, Mar. 2008.



PEABODY, E. Tung Twister: Powerful enzymes from tung trees could turn plants into oil-producing marvels. **Agricultural Research**, Volume 55, n° 7, Aug. 2007.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo: Editora Nobel, 1973. 284 p.

PELISSON, L. **Produção de biodiesel por meio de fluidos pressurizados e sua caracterização utilizando cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC)**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PEREIRA, B.L.C. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, Volume 35, p. 5393–5398, Nov. 2007.

PROTÁSIO, T.P.; BUFALINA, L.; TONOLI, G.H.D.; COUTO, A.M.; TRUGILHO, P.F.; JÚNIOR, M.G. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Volume 31, n°. 66, p. 113-122, abr./jun. 2011.

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T.; ANDRADE, A.P.A.; ABREU, V.L.S.; AZAVEDO, A.C.S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, Volume 1, n°. 2, p. 173-182, 2004.

RAMOS, M.J.; FERNÁNDEZ, C.M.; CASAS, A.; RODRIGUEZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, Volume 100, Issue 1, p. 261–268, Jan. 2009.

RAZON, L.F. Alternative crops for biodiesel feedstock. **CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources**, Volume 4, Issue 56, p. 1-15, Dec. 2009.

REITZ, R. **Flora Ilustrada Catarinense**. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1980. 132 p.

REN, Y.; ZAKARIA, R.; HARVEY, A.P. **Towards a Biodiesel: Based Bio Refinery**. Chemical and Physical Characterization of Reactively Extracted Canola. International Bio refineries conference. New York, 2009.

RINEHART, T. **United States Department of Agriculture**. Image Number D3125-1: Tung tree germplasm orchard at the Thad Cochran Southern Horticultural Research Laboratory in Poplarville, Mississippi. 2014. Disponível em: <<http://www.ars.usda.gov/is/graphics/photos/apr14/d3125-1.htm>>. Acessado: 10 ago. 2014.

ROBB, J.B.; TRAVIS, P.D. The rise and fall of the Gulf Coast tung oil industry. **Forest History Today**, Durham, Spring/Fall 2013.

ROSA, R.A.; ARANTES, M.D.C.; PAES, J.B.; ANDRADE, W.S.P.; MOULIN, J.C. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, Volume 3, n<sup>o</sup>. 2, p. 41-48, May 2012.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, Volume 80, Issue 2, p. 225–231, Jan. 2001.

SAMUEL, O.D; DAIRO, O.U. A critical review of *in-situ* transesterification process for biodiesel production. **The Pacific Journal of Science and Technology**, Volume 13. Issue 2, p. 72-79, Nov. 2012.

SANTOS, S.F.O.M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Produção**, Volume 22, Número 2, p. 309-321, mar./abr. 2012.

SANTOS, W.F.; SANTOS, D.S.; PELÚZIO, J.M.; REINA, E.; SODRÉ, L.F.; AFFÉRI, F.S.; VÍTOR, L.A.; LIMA, L. Teores de lipídeo e proteína em grãos de soja visando aplicação industrial. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, Volume 8, n<sup>o</sup> 3, p. 61-64, set. 2014.

SANTOS, W.L. **Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem cossolvente**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished?. **Energy Policy**. Volume 37, p. 181–189, Jan. 2009.

SHANG, Q.; LEI, J.; JIANG, W.; LU, H.; LIANG, B. Production of tung oil biodiesel and variation of fuel properties during storage. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Volume 168, Issue 1, p. 106-115, Sept. 2012.

SHARMA, V.; DAS, L.; PRADHAN, R.C.; NAIK, S.N.; BHATNAGAR, N.; KUREEL, R.S. Physical properties of tung seed: an industrial oil yielding crop. **Industrial Crops and Products**, Volume 33, p. 440–444, Mar. 2011.

SHIN, H.Y.; LIM, S.M.; BAE, S.Y.; OH, S.C. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Volume 92, Issue 2, p. 332–338, Nov. 2011.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J.V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Volume 31, Issue 02, p. 271-285, Apr./June 2014.

SILVEIRA, D.A. **Produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e etanol em reator supercrítico**. 2012. 237 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 14, Issue 1, p. 200–216. Jan. 2010.

SOUTHEASTERN FLORA. **Southeastern US Plant Identification Resource**. *Vernicia fordii*. 2014. Disponível em: <[http://www.southeasternflora.com/view\\_flora.asp?plantid=2](http://www.southeasternflora.com/view_flora.asp?plantid=2)>. Acessado: 10 Ago. 2014.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Volume 30, nº 3, p. 667-676, maio/jun. 2007.

TURKENBUR, W.C. Renewable Energy Technologies. In: **World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability**. First edition. Nova York: United Nations Development Programme, Dec. 2000. p. 219-272.

URIARTE, F.A. **Biofuels from Plant Oils**. Jakarta: ASEAN Foundation, 2010. 166 p.

URQUIAGA, S; ALVES, B.J.R.; BOODEY, R.M. Produção de biocombustíveis: a questão do balanço energético. **Revista de Política Agrícola**, Ano XIV, nº 1, p. 42-46, jan./fev./mar. 2005.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**, Volume 23, Issue 1, p. 558-563, Jan. 2009.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, Volume 56, Issue 3, p. 265-270, Apr. 2011.

WANG, Y.N.; CHEN, M.H.; KO, C.H.; LU, P.J.; CHERN, J.M.; WU, C.H.; CHANG, F.C. Lipase catalyzed transesterification of tung and palm oil for biodiesel. In: **World Renewable Energy Congress**, Sweden: Linköping University Electronic Press, Volume 01, Issue 12, p. 87-92, May 2011.

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Volume 99, Issue 18, p. 8995–8998, Dec. 2008.

ZUGNO, J. Plantas de tungue em Nova Bassano. **Correio Riograndense**, Caxias do Sul, 30 de maio de 2007a, Vida Agrícola, Ed. 5041.

\_\_\_\_\_. Resgatar a cultura do tungue. **Correio Riograndense**, Caxias do Sul, 6 de junho de 2007b, Vida Agrícola, Ed. 5042.

ZUHAIR, S.A. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Volume 1, Issue 1, p. 57–66, Jul. 2007.



## ANEXO A – Regulamento Técnico ANP N° 3/2014

### 1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

### 2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de repetibilidade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens

NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)



ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

### 2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method

EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165

Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor

de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

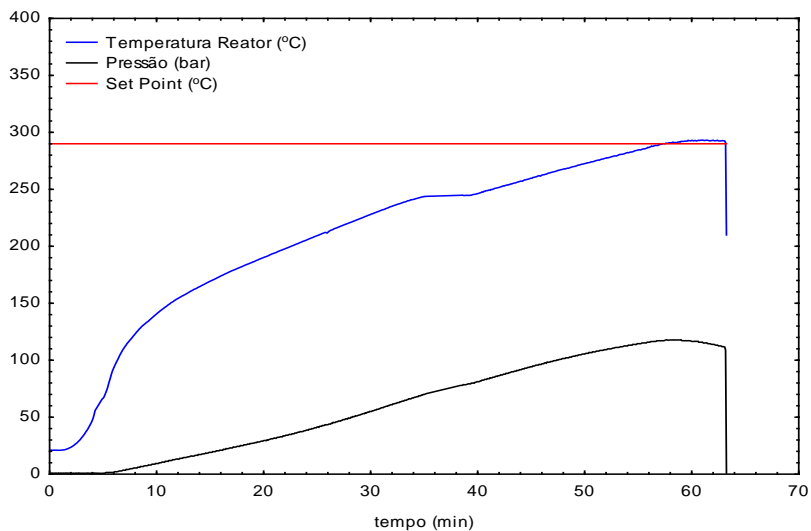
Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Unidades da Federação	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP-MG-MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF-MT-ES-RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR-SC-RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14



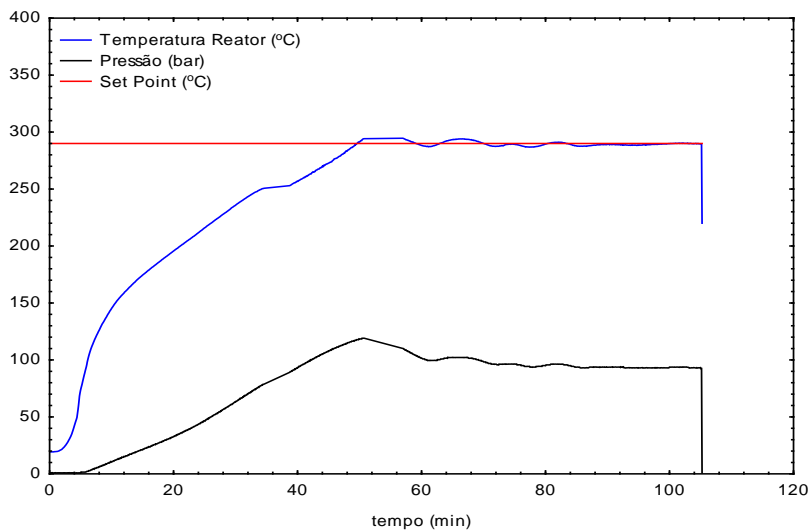
## APÊNDICE A – Condições operacionais (Óleo Bruto)

Figura 56 - Corrida 01: condição experimental.



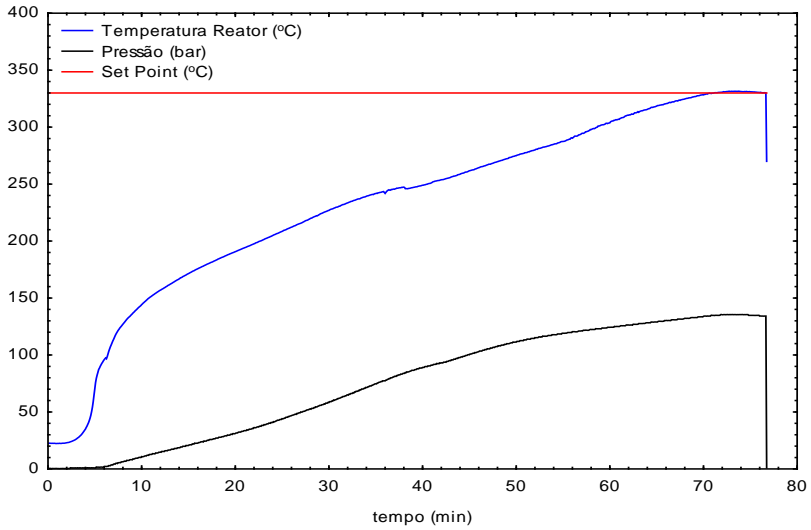
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 57 - Corrida 02: condição experimental.



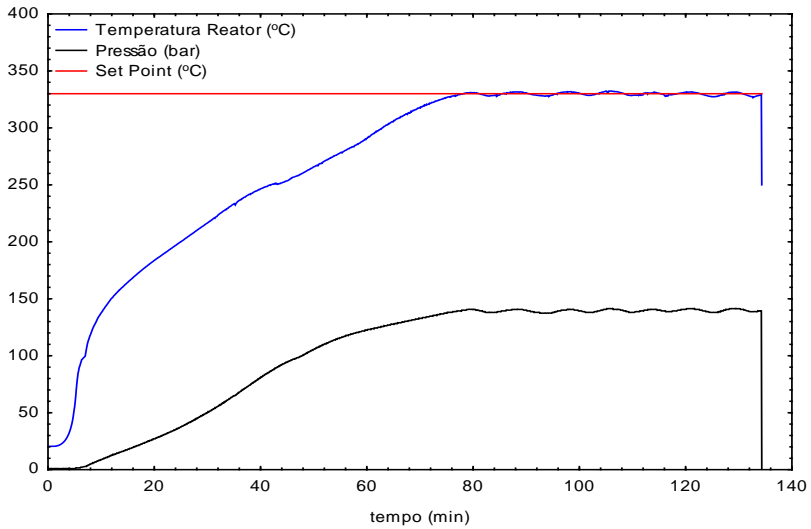
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 58 - Corrida 03: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

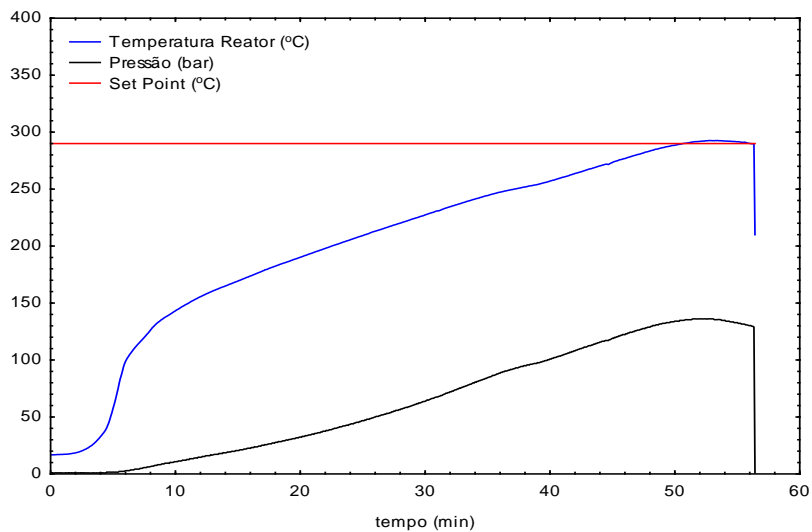
Figura 59 - Corrida 04: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

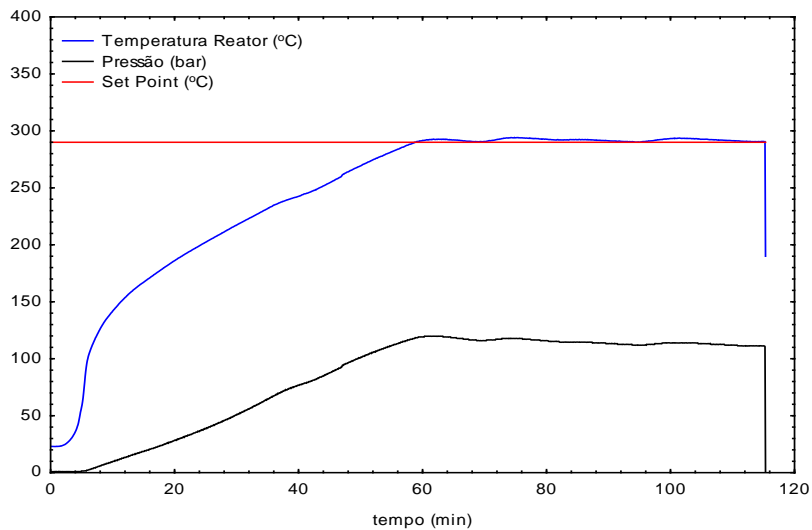


Figura 60 - Corrida 05: condição experimental.



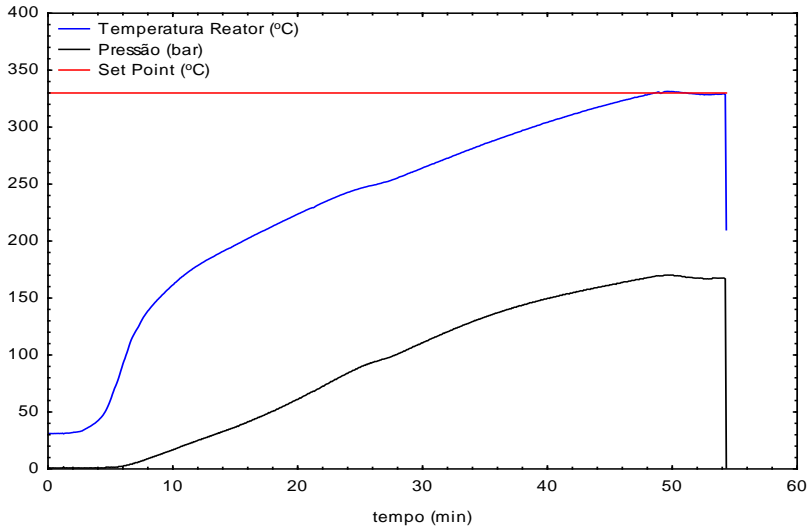
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 61 - Corrida 06: condição experimental.



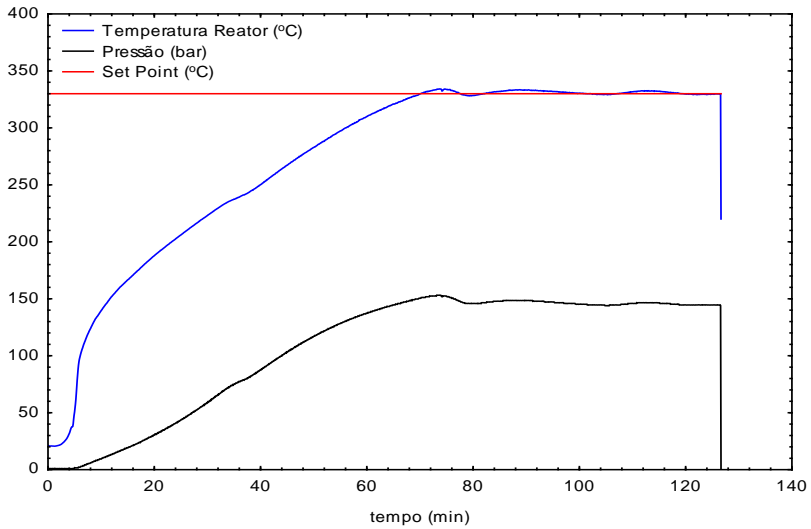
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 62 - Corrida 07: condição experimental.



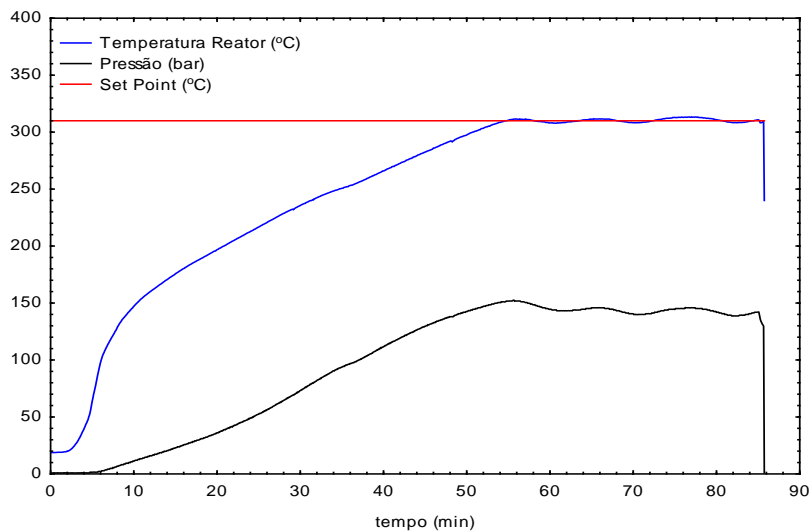
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 63 - Corrida 08: condição experimental.



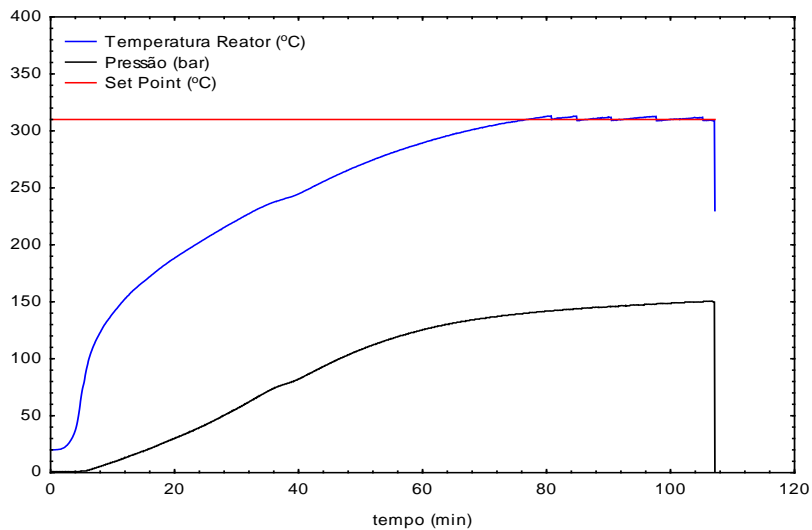
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 64 - Corrida 09: condição experimental.



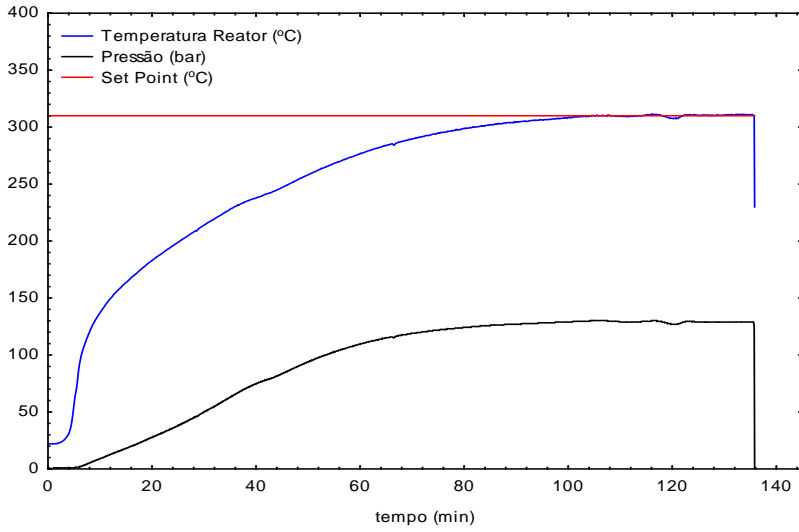
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 65 - Corrida 10: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

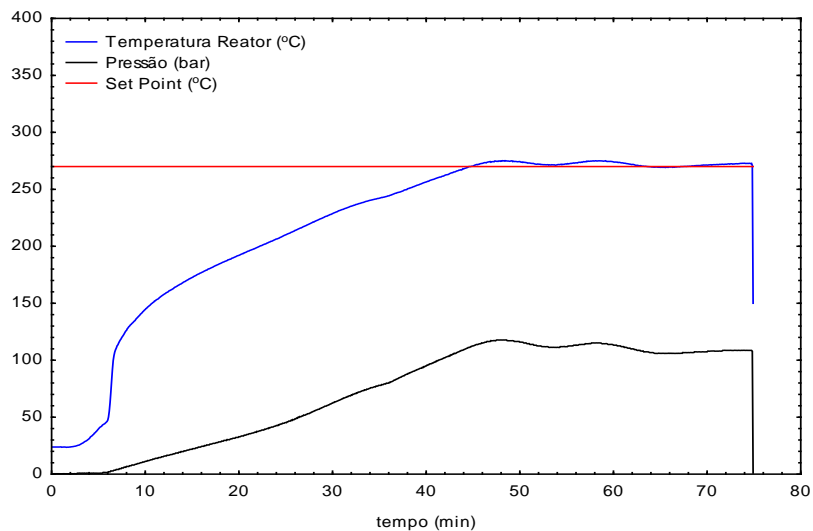
Figura 66 - Corrida 11: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

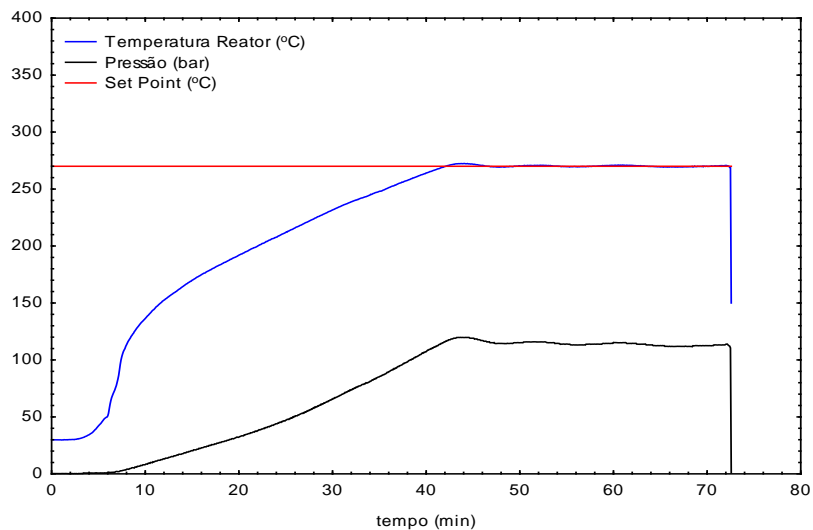
**APÊNDICE B – Condições operacionais (Óleo *In Situ*)**

Figura 67 - Corrida 12: condição experimental.



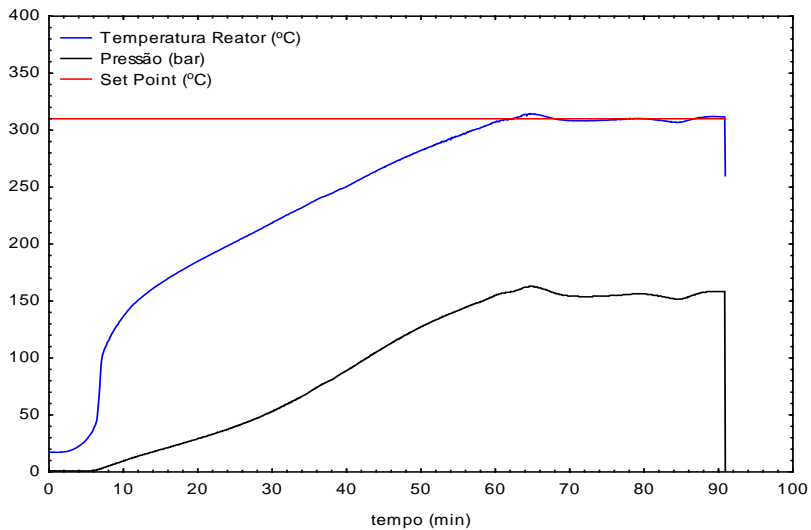
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 68 - Corrida 13: condição experimental.



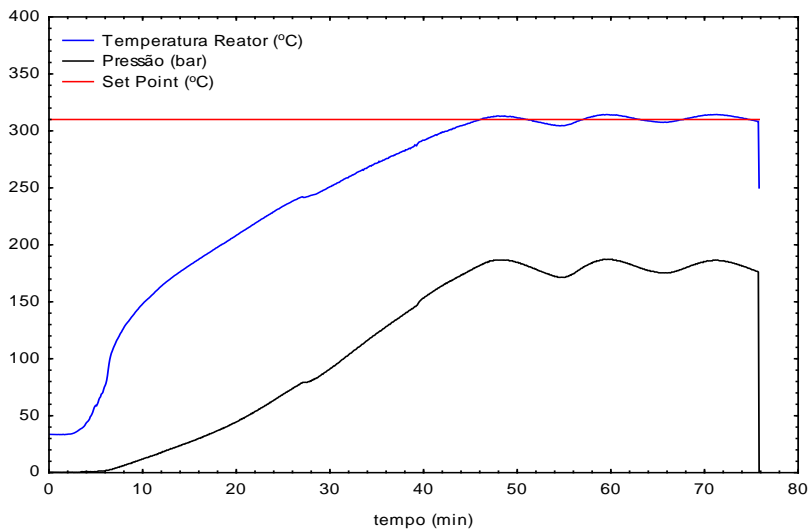
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 69 - Corrida 14: condição experimental.



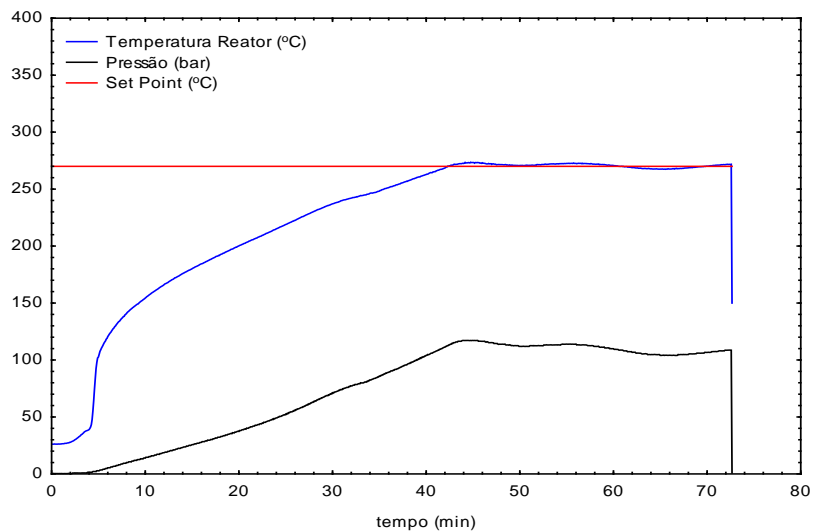
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 70 - Corrida 15: condição experimental.



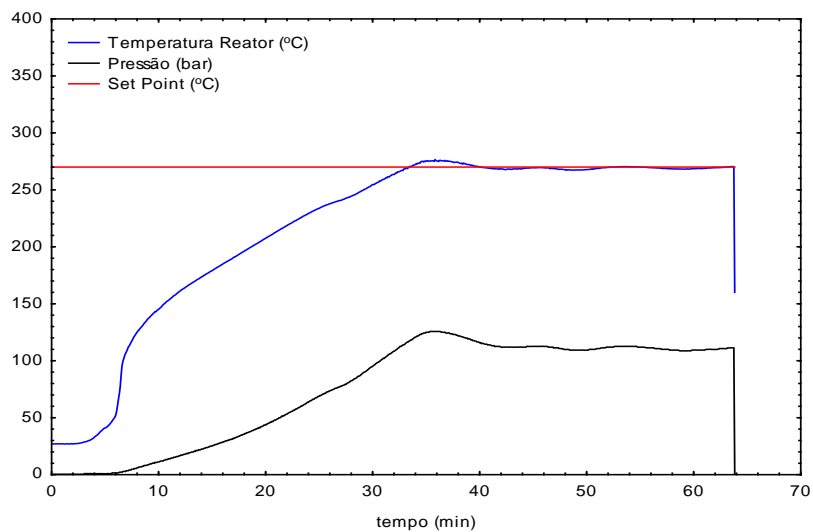
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 71 - Corrida 16: condição experimental.



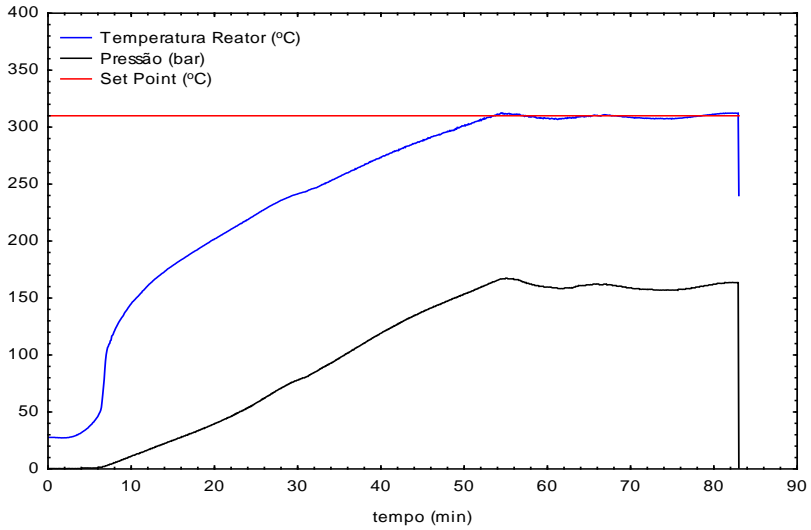
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 72 - Corrida 17: condição experimental.



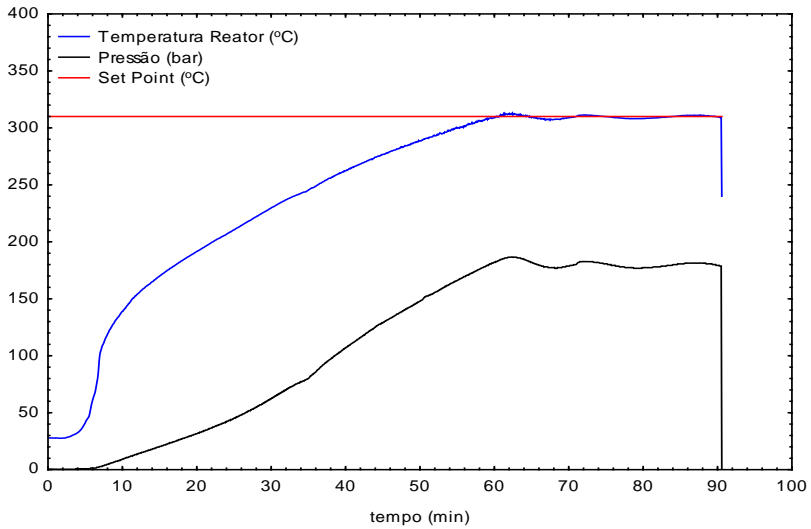
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 73 - Corrida 18: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

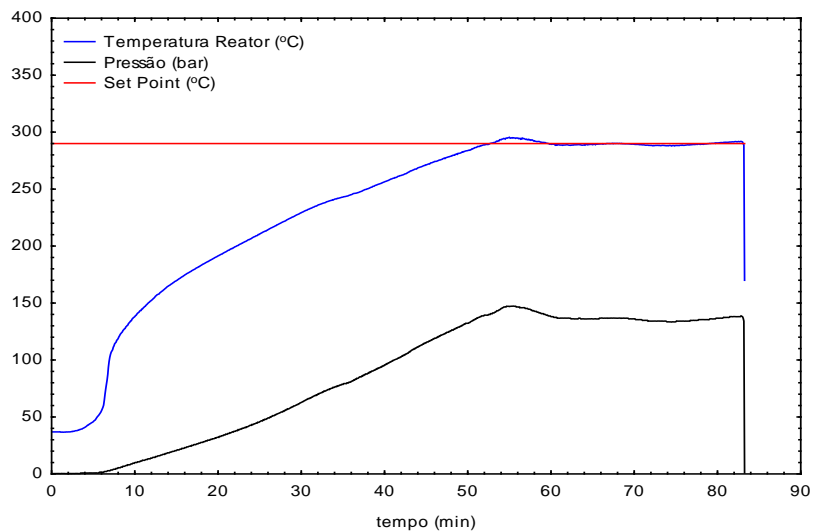
Figura 74 - Corrida 19: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

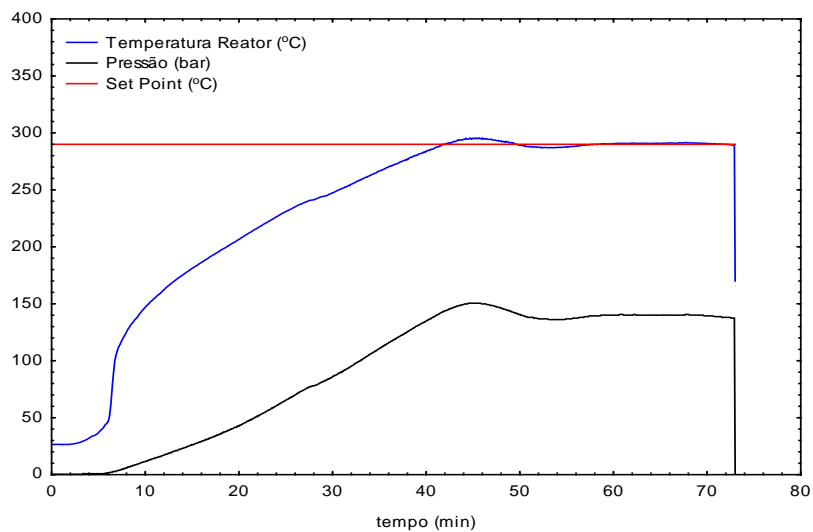


Figura 75 - Corrida 20: condição experimental.



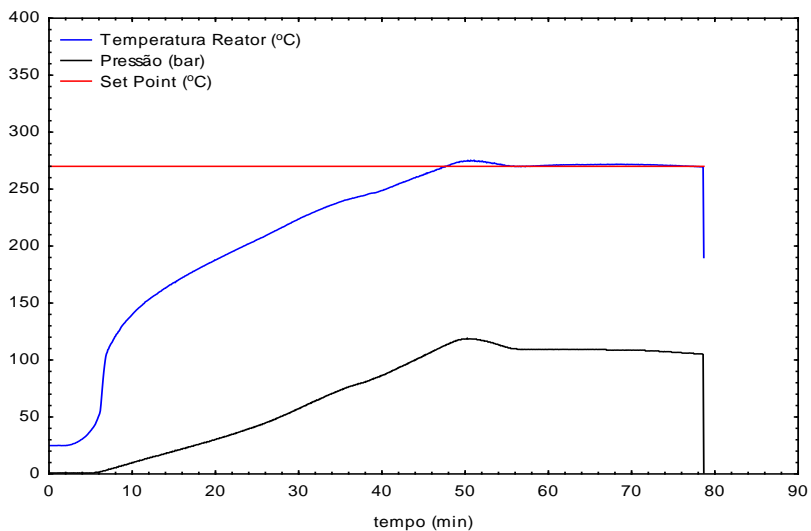
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 76 - Corrida 21: condição experimental.



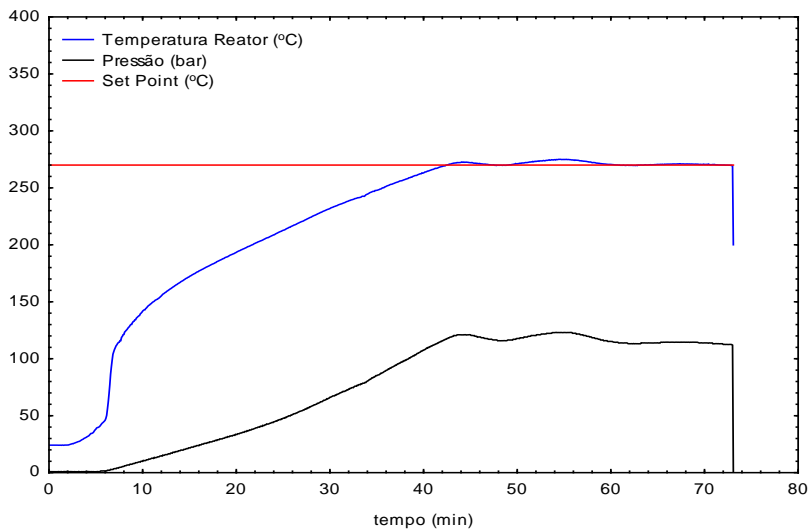
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 77 - Corrida 22: condição experimental.



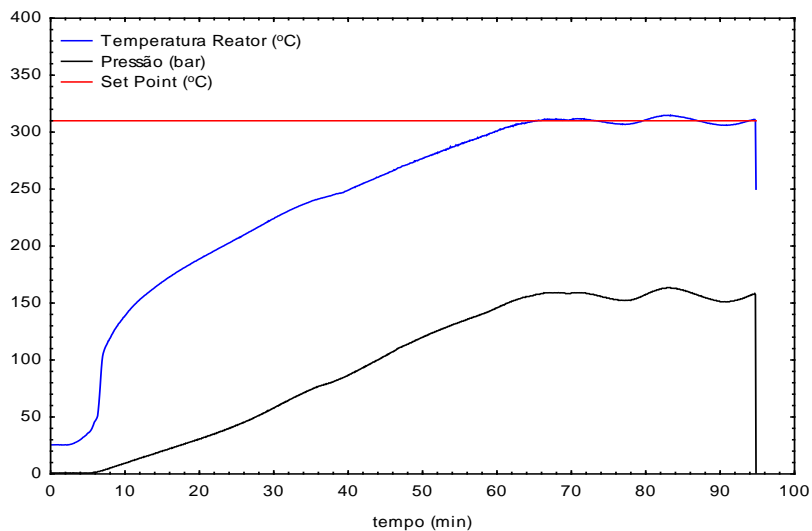
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 78 - Corrida 23: condição experimental.



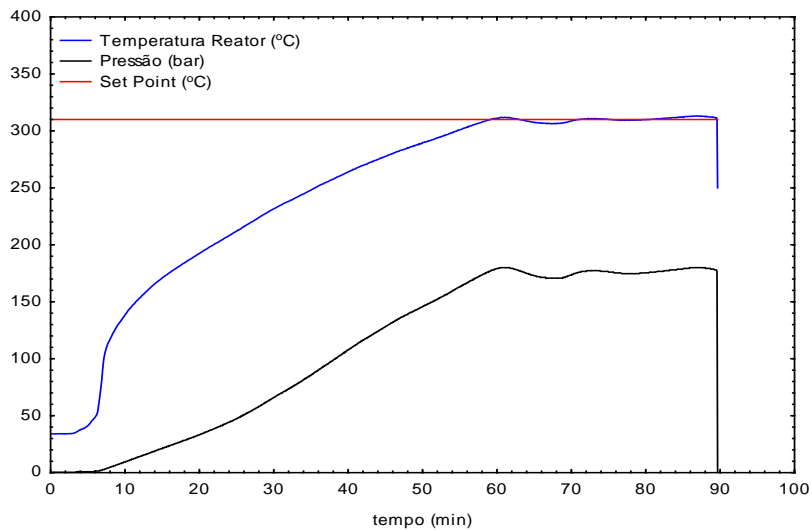
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 79 - Corrida 24: condição experimental.



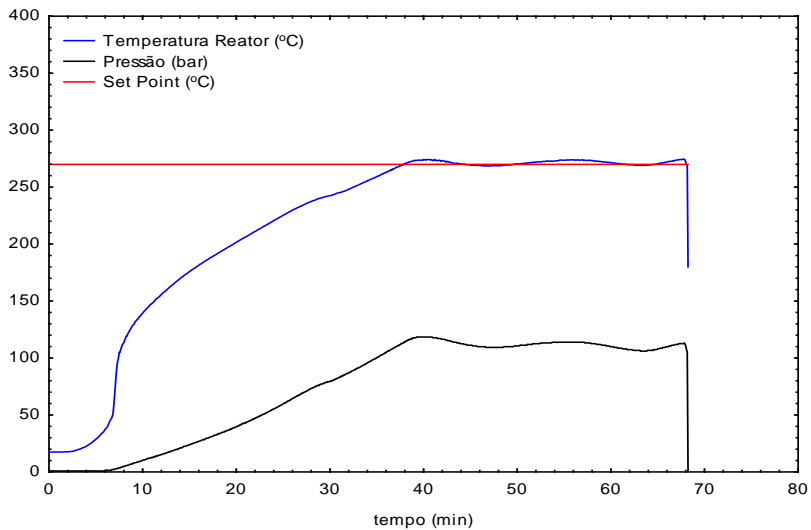
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 80 - Corrida 25: condição experimental.



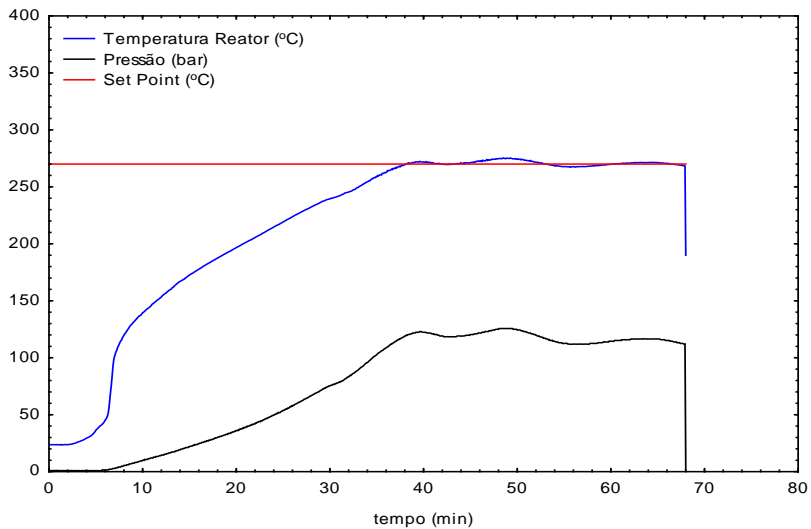
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 81 - Corrida 26: condição experimental.



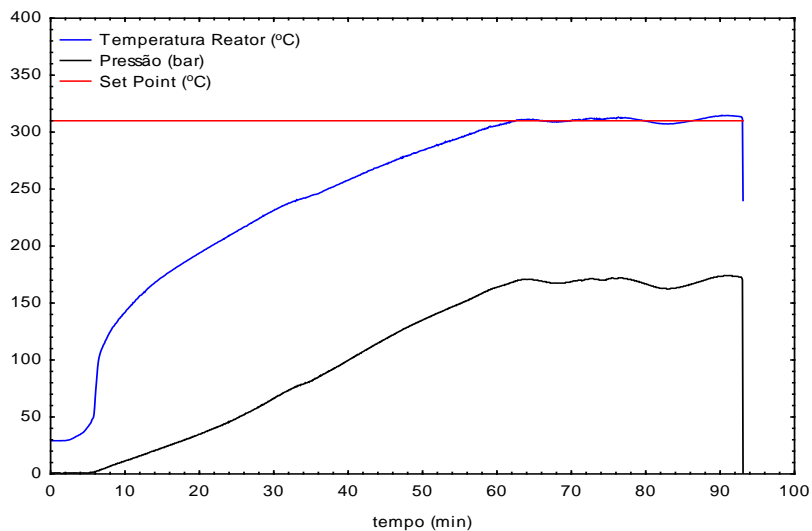
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 82 - Corrida 27: condição experimental.



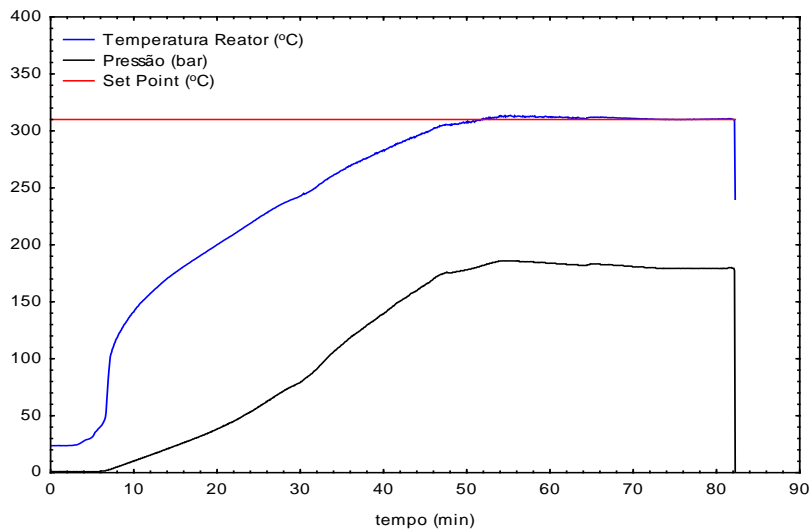
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 83 - Corrida 28: condição experimental.



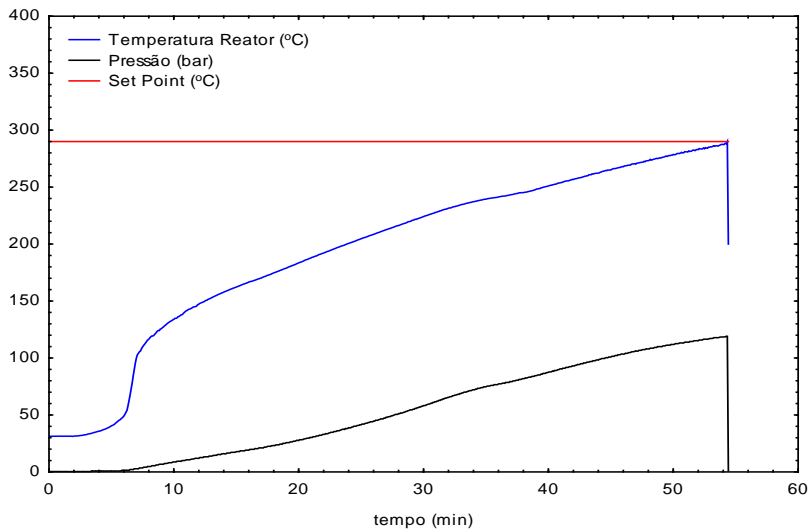
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 84 - Corrida 29: condição experimental.



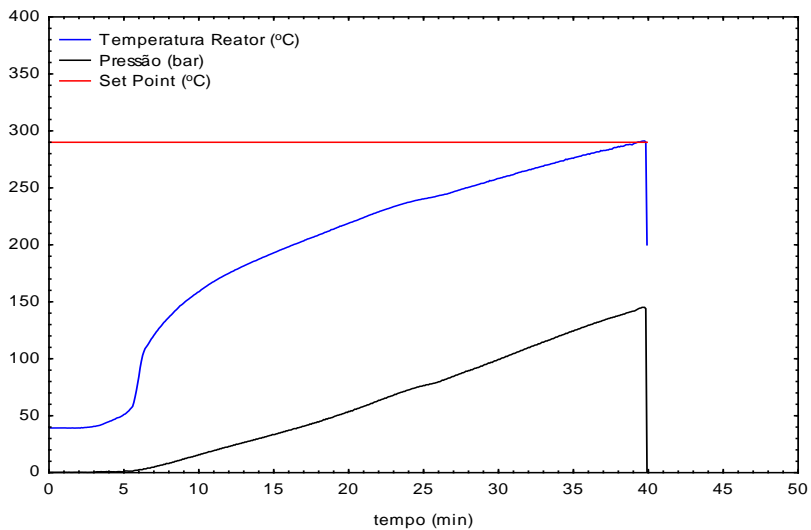
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 85 - Corrida 30: condição experimental.



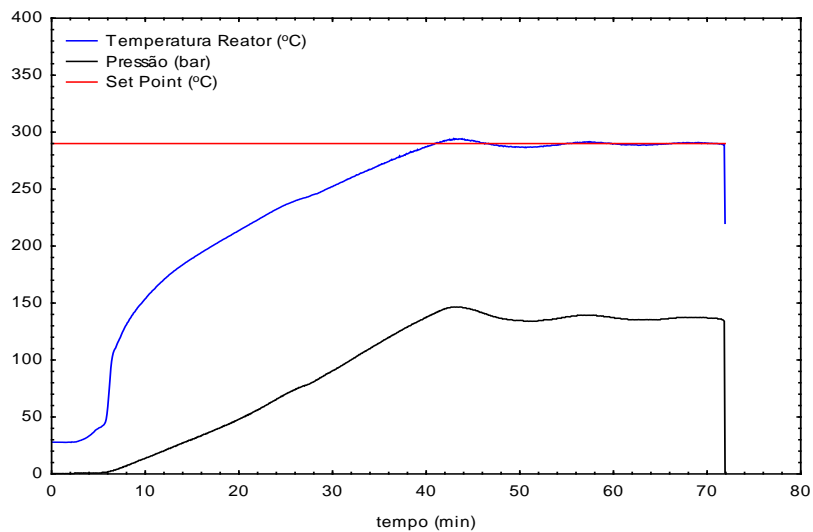
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 86 - Corrida 31: condição experimental.



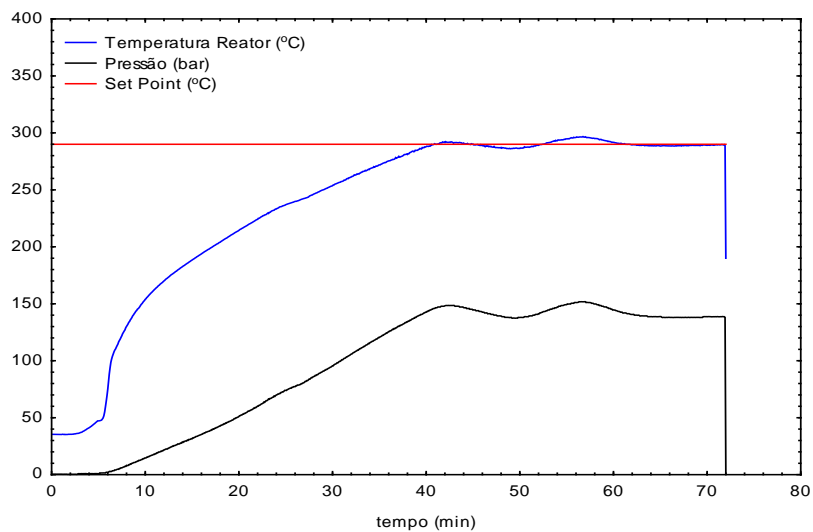
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 87 - Corrida 32: condição experimental.



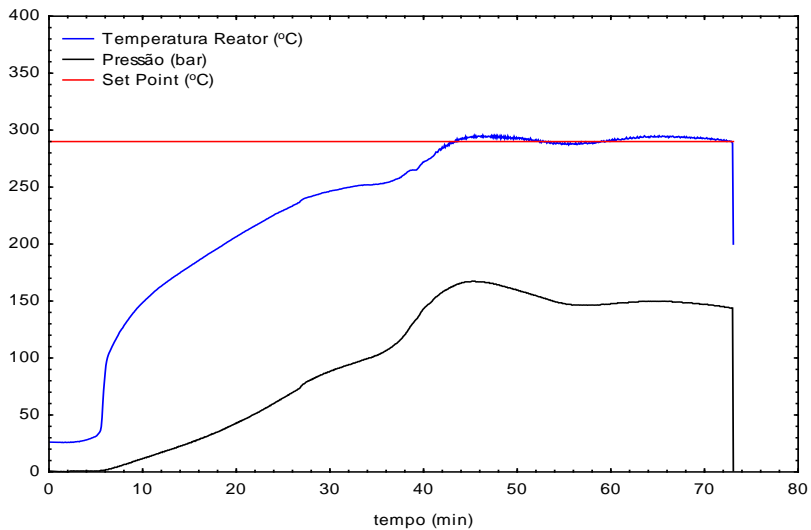
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 88 - Corrida 33: condição experimental.



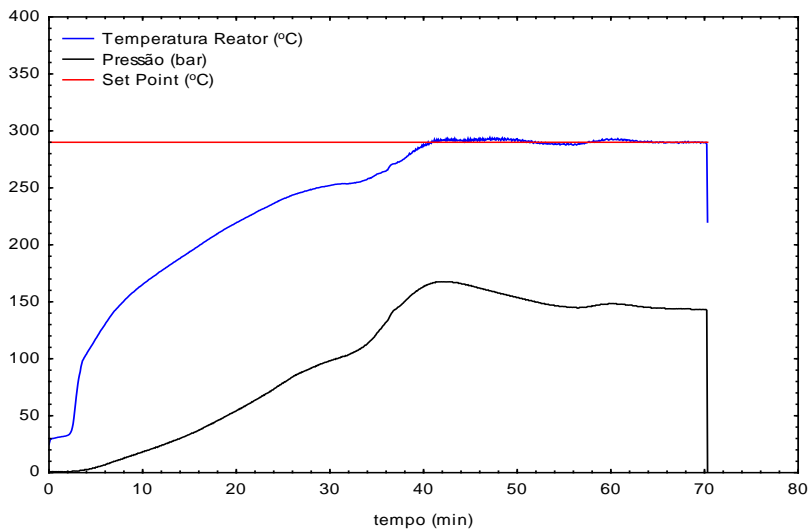
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 89 - Corrida 34: condição experimental.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 90 - Corrida 35: condição experimental.

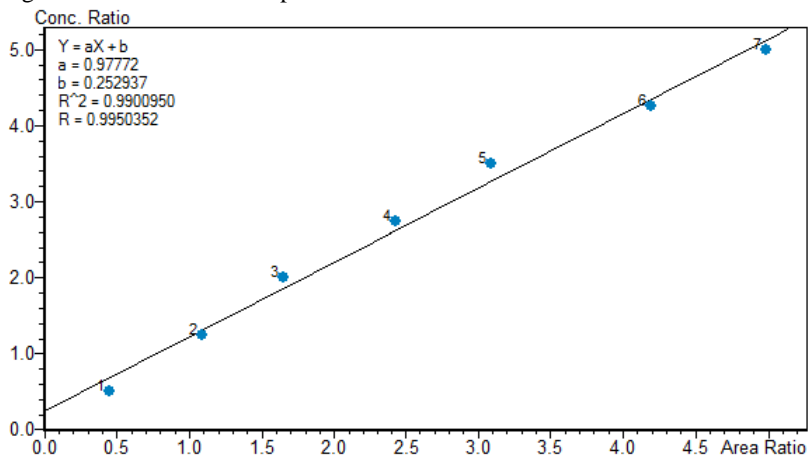


Fonte: Desenvolvido pelo autor.



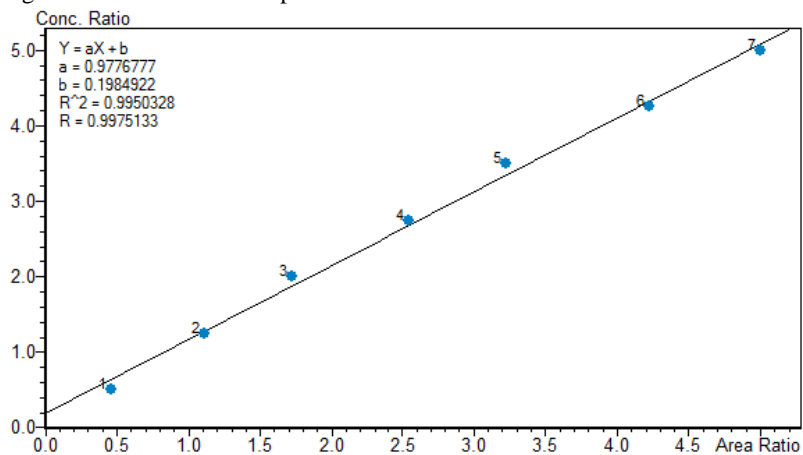
**APÊNDICE C – Curvas analíticas para os padrões de FAEE**

Figura 91 - Curva analítica para o etil dodecanoato.



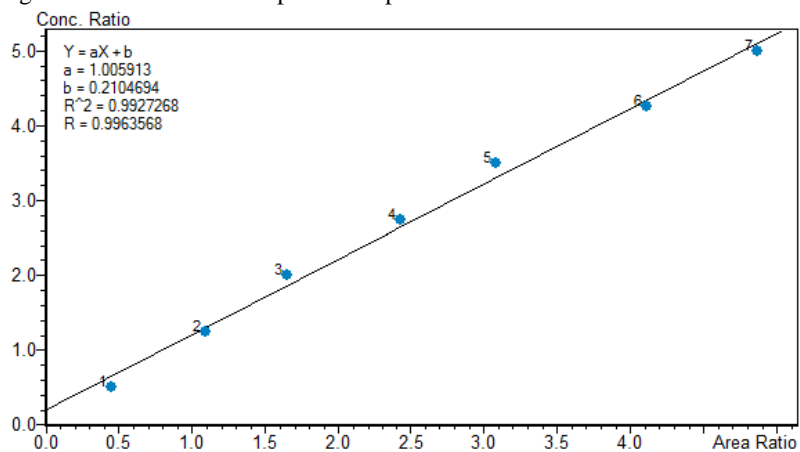
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 92 - Curva analítica para o etil miristato.



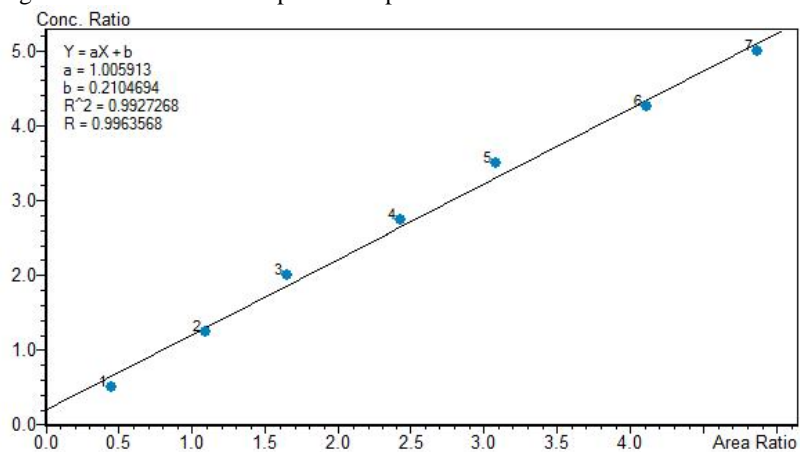
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 93 - Curva analítica para o etil palmitato.



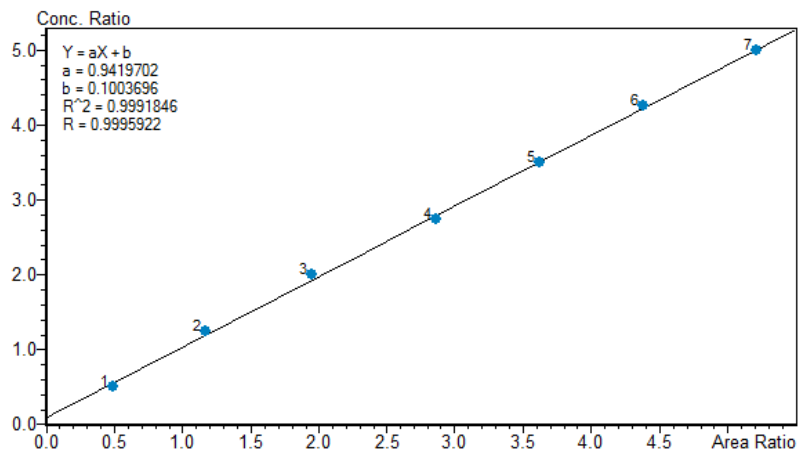
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 94 - Curva analítica para o etil palmitoleato.



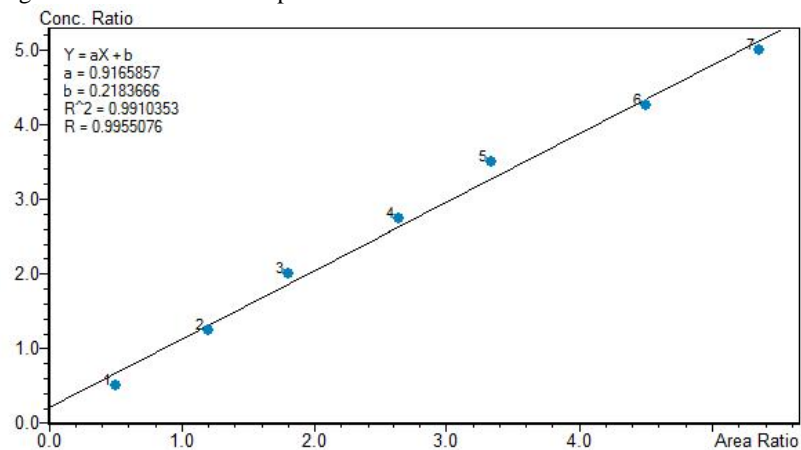
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 95 - Curva analítica para o etil estearato.



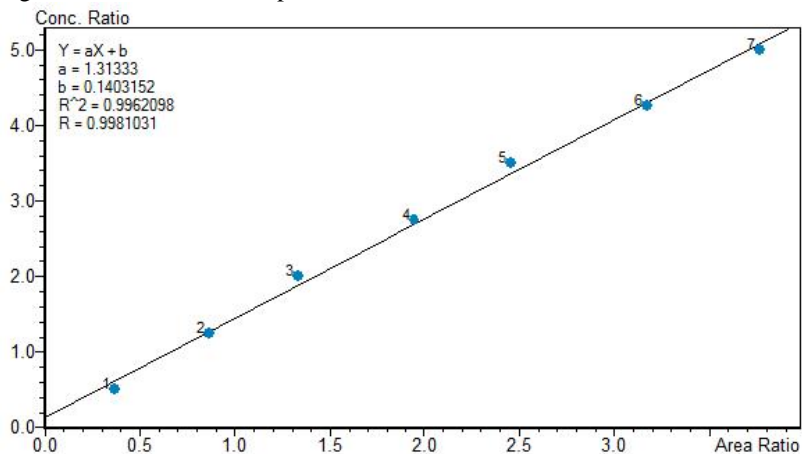
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 96 - Curva analítica para o etil oleato.



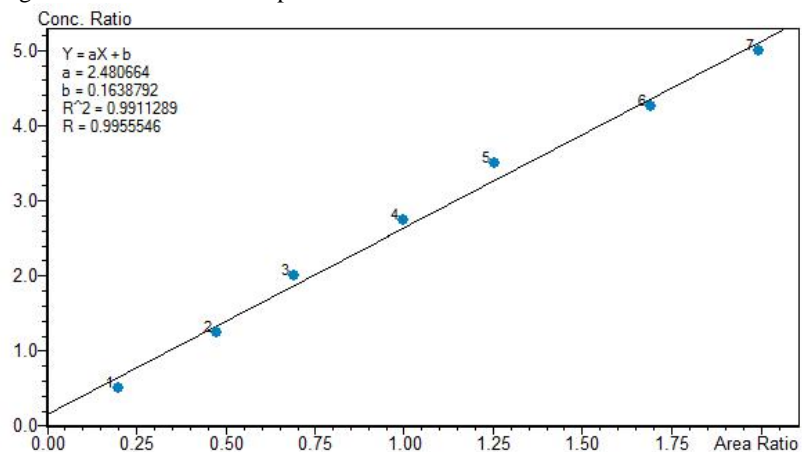
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 97 - Curva analítica para o etil linoleato.



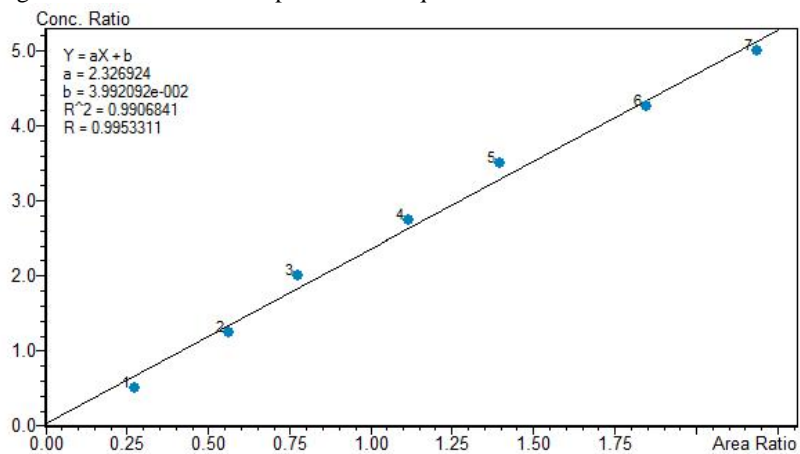
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 98 - Curva analítica para o etil linolenato.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 99 - Curva analítica para o etil araquidônico.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.