



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

SAMIR TEIXEIRA NABIÇA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL POR VIA
METANÓLICA**

BELÉM/PA

2018

SAMIR TIXEIRA NABIÇA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL POR VIA
METANÓLICA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentada à Universidade Federal do
Pará, como requisito para obtenção do
título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Ferreira França

BELÉM/PA

2018

SAMIR TEIXEIRA NABIÇA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL POR VIA
METANÓLICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentada à Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Ferreira França

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira Conceição
(FAQUI/ICEN/UFPA – Membro)

Msc. João Fernando Alves Costa
(PRODERNA/ITEC/UFPA – Membro)

DEDICATÓRIA

A minha família, principalmente aos meus pais Ademir Barreto Nabiça e Eliana Maria Fernandes Teixeira, e ao meu irmão Alcemir Teixeira Nabiça que não pouparam esforços e sempre estiveram ao meu lado para que essa etapa fosse concluída com êxito. A minha noiva, Rosemirtes de Azevedo Santos, pessoa singular na minha história.

AGRADECIMENTOS

A Deus, onipresente, pelo dom da vida e por todas as graças a mim concedidas.

Aos meus pais, Ademir Barreto Nabiça e Eliana Maria Fernandes Teixeira pelo apoio neste trajeto acadêmico.

Ao meu irmão, Alcemir Teixeira Nabiça, por todo o auxílio dado.

A minha noiva, Rosemirtes de Azevedo Santos, por ser minha confidente e pelo apoio nesta jornada.

Ao professor e orientador, Luiz Ferreira de França pela paciência e pelas orientações durante a realização deste trabalho.

Ao meu tio José Luiz Cardoso Moraes, pelo conhecimento compartilhado e pelo grande apoio dado durante a minha vida acadêmica.

Ao movimento da Renovação Carismática Católica, especialmente ao grupo de oração Arcanjos de Deus, pelas orações e pela convivência fraterna.

Aos bolsistas e colaboradores do Laos (Laboratório de operações de Separação), especialmente, Jaqueline Moraes, Adriano Marçal, João Fernando, Izaac Cardoso, Brenda Honorato, Ramon Ferreira pelas partilhas de conhecimento durante os estudos e por terem promovido uma jornada mais agradável.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma, muito obrigado!

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

São Francisco de Assis

RESUMO

A crescente utilização de biocombustíveis tem proporcionado estudos e pesquisas sobre novos métodos e novas matérias-primas, já que o mesmo é um combustível renovável com várias possibilidades de produção. Outra motivação para esse crescimento é a instabilidade no preço dos combustíveis fósseis e as discussões ambientais a respeito da emissão de poluentes. Porém, alguns países não têm disponibilidade natural que facilite o cultivo e a produção de matérias-primas para abastecer uma indústria de biocombustíveis. A vasta extensão territorial e as favoráveis condições climáticas, potencializam as indústrias brasileiras e facilitam retornos positivos para os investimentos realizados nessa área. Para este trabalho optou-se como matéria-prima a castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*), árvore nativa da região amazônica, que tem suas castanhas reconhecidas mundialmente por conta de sua elevada constituição lipídica com teores médios predominantes de ácidos graxos insaturados. A partir dos ácidos graxos insaturados pode-se produzir ésteres com cadeia insaturada constituindo-se num biodiesel de baixa viscosidade e baixo ponto de fulgor, características mais próximas do diesel de petróleo. O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de castanha-do-brasil, e analisar os gastos de energia elétrica e de reagentes para a produção de 1 litro de biocombustível. O biodiesel obtido foi avaliado segundo as normas pré-estabelecidas pelos órgãos federais e internacionais que fiscalizam a produção e a venda de combustíveis renováveis, tendo bons resultados nas análises de água e sedimentos, massa específica, ponto de fulgor e viscosidade cinemática. Nas análises de glicerina total e índice de acidez, os resultados obtidos ficaram acima dos valores especificados na ANP e ASTM. O custo de produção calculado está incoerente com a realidade industrial porque foi feito de acordo com o sistema utilizado que foi em batelada e em condições laboratoriais, muito diferentes de um sistema de produção em regime contínuo.

Palavras-chave: Biocombustível, transesterificação, óleo vegetal.

ABSTRACT

The increasing use of biofuels has provided studies and research on new methods and new raw materials, as it is a renewable fuel with various production possibilities. Another motivation for this growth is the instability in the price of fossil fuels and environmental discussions about the emission of pollutants. However, some countries have no natural availability to facilitate the cultivation and production of raw materials to supply a biofuel industry. The vast territorial extent and favorable climatic conditions, potentiate the Brazilian industries and facilitate positive returns for the investments made in this area. For this work it was chosen as raw material to Brazil nut (*Bertholletia excelsa*), native tree of the Amazon region, which has its chestnuts recognized worldwide because of its high lipid constitution with predominant average levels of unsaturated fatty acids. From the unsaturated fatty acids one can produce esters with unsaturated chain constituting a low viscosity biodiesel and low flash point, characteristics closer to petroleum diesel. The aim of this work is to produce biodiesel, from the transesterification of Brazil's chestnut oil and analyze the electrical and reagent expenditures for the production of 1 liter of biofuel. The biodiesel obtained was evaluated according to the standards pre by the federal and international agencies that supervise the production and sale of renewable fuels, having good results in the analysis of water and sediments, specific mass, flash point and kinematic viscosity. In the analysis of total glycerin and acid value, the results obtained were above the values specified in of ANP and ASTM. The calculated cost of production is inconsistent with the industrial reality because it was made according to the system used in batch and in laboratory conditions, very different from a system of continuous production.

Keywords: Biofuel, transesterification, vegetable oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Motor movido a óleo de amendoim.....	15
Figura 2 – Tipos de matéria-prima por região do país.	17
Figura 3 – Perfil nacional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel	18
Figura 4 – Mapa da densidade de produção de soja no Brasil.	19
Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção de biodiesel	20
Figura 6 – Reação de Esterificação	21
Figura 7 – Mecanismo de esterificação.....	21
Figura 8 – Reação de Transesterificação.....	22
Figura 9 – Mecanismo proposto para transesterificação alcalina.....	23
Figura 10 – Mecanismo proposto para transesterificação ácida.....	24
Figura 11 – Fruto da castanheira aberto	27
Figura 12 – Mapa da distribuição de castanhais pela Amazônia.	27
Figura 13 – Sistema utilizado para neutralização do óleo bruto	32
Figura 14 – Equipamento utilizado na reação de transesterificação	34
Figura 15 – Fluxograma das etapas de obtenção e purificação do biodiesel.....	35
Figura 16 – Cromatograma do biodiesel de castanha-do-brasil	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas na obtenção de biodiesel	19
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol	26
Tabela 3 – Percentual dos ácidos graxos no óleo de castanha-do-brasil segundo a Amazon Oil.....	28
Tabela 4 – Reagentes usados.....	29
Tabela 5 – Equipamentos utilizados.....	30
Tabela 6 – Resultado das análises físico-químicas do óleo de castanha-do-brasil.....	37
Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química do biodiesel de castanha-do-brasil	38
Tabela 8 – Consumo de energia elétrica por equipamento.....	42
Tabela 9 – Consumo de reagentes.....	43

LISTA DE ABREVEATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS.

t	Tempo
P	Pressão (mmHg)
T	Temperatura (°C)
rpm	Rotações por minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. O BIODIESEL.....	14
3.1.1. BIODIESEL NO MUNDO	15
3.1.2. BIODIESEL NO BRASIL.....	16
3.1.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	20
3.1.3.1. ESTERIFICAÇÃO.....	20
3.1.3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	21
3.2. METANOL X ETANOL	25
3.3. CASTANHA-DO-BRASIL	26
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1. MATÉRIA PRIMA.....	29
4.2. VIDRARIAS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	29
4.3. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA.....	30
4.3.1. Índice de acidez.....	30
4.3.2. Massa Específica.....	31
4.3.3. Determinação de glicerina total.....	31
4.3.4. Ponto de Fulgor	31
4.3.5. Viscosidade Cinemática.....	31
4.4. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA.....	32
4.4.1. Neutralização	32
4.4.2. Lavagem	33
4.4.3. Secagem	33
4.5. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	33
4.6. SEPARAÇÃO DA GLICERINA	34
4.7. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	34
4.8. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL	36
4.8.1. Água e Sedimentos.....	36
4.8.2. Análise Cromatográfica	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA	37
5.2. QUALIDADE DO BIODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL PRODUZIDO	38

5.2.1. Água e Sedimentos.....	39
5.2.2. Massa Específica.....	39
5.2.3. Glicerina Total	39
5.2.4. Índice de Acidez.....	40
5.2.5. Ponto de Fulgor	40
5.2.6. Viscosidade Cinemática.....	40
6. CUSTO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL	41
6.1. CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA	41
6.2. CALCULO DO CONSUMO DE REAGENTES.....	42
7. CONCLUSÃO	44
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Com a intensificação de leis e regulamentos acerca dos efeitos causados através do uso de combustíveis fósseis e devido aos grandes riscos político-econômicos que estes estão sujeitos, outras fontes energéticas vêm ganhando destaque, como o biodiesel. Atrativo economicamente e facilmente adaptável a motores automotivos ou estacionários a ciclo diesel, sem a necessidade de mudanças, suas propriedades físico-químicas assemelham-se as do diesel proporcionando a adição do biodiesel ao diesel derivado de petróleo ou a substituição total (B100) que reduz as emissões de poluentes como também melhora a lubrificidade nos motores.

O Brasil, observando as adequações mundiais, vem incentivando pesquisas na área de combustíveis renováveis e menos poluentes. A princípio, o foco tornou-se a utilização do álcool de cana de açúcar como fonte energética para automóveis e geradores. O governo iniciou estudos na área de biodiesel, durante a década de 80, mas apenas com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB em 2004, o biodiesel foi incorporado à matriz energética do país. Nesse sentido, o Brasil é um dos países com maior potencial para produzir combustíveis a partir da biomassa, isso se deve a grande diversidade de espécies oleaginosas presentes no país.

Sendo a castanha-do-brasil ou também conhecida como castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), uma oleaginosa com potencial para ser um biocombustível, tem sua produção nacional variando entre 20 mil e 40 mil toneladas por ano. Em 2017 a produção sofreu uma queda de cerca de 70% em relação ao ano de 2016. Pesquisadores apontam alterações no regime de chuvas como a principal causa dessa queda (EMBRAPA, 2017).

Tendo em vista a necessidade de buscar novas oleaginosas e novas aplicações para o biodiesel, é importante conhecer o cenário produtivo, como a potencialidade do vegetal e a disponibilidade do mesmo no mercado. Assim, verificar os resultados e compará-los aos que já foram aprovados é inegável para o sucesso de um investimento, se for o caso.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir biodiesel de castanha-do-pará pela rota metílica com a qualidade dentro das normas brasileiras, fazendo um levantamento do custo de produção.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Obtenção do biodiesel do óleo de castanha-do-pará por transesterificação metílica com catalisador alcalino;
- b. Caracterização do biodiesel de castanha-do-pará determinando os parâmetros físico-químicos;
- c. Avaliação do custo de produção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O BIODIESEL

Sendo um combustível biodegradável e derivado de fontes renováveis, o biodiesel pode ser obtido por diferentes métodos, tais como, a transesterificação e a esterificação por meio de algumas rotas catalíticas. Pode ser obtido a partir de gorduras animais, de óleos vegetais e de microalgas (onde pesquisas apresentam alta produtividade, porém, altos custos de produção). O Brasil tem várias espécies vegetais oleaginosas que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê, girassol, babaçu, castanha-do-pará, pinhão manso e soja, dentre outras. O biodiesel substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos ou estacionários. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções (Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel - CEIB, 2010).

Segundo a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um 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 (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução Nº 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 define o Biodiesel (B100) como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução. Ela estabelece como “BX” a mistura de óleo diesel/biodiesel e “X” como o volume percentual de biodiesel adicionado ao diesel que deverá atender a regulamentação vigente. Em todo o Brasil, desde 1º de março de 2018 o percentual de biodiesel adicionado ao diesel é de 10% em volume (B10) (ANP, 2018).

A importância do biodiesel para o Brasil provém principalmente dos argumentos: (1) ser uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo, ajudando a diversificar a matriz energética brasileira; (2) ser um componente obrigatório no curto/médio prazo na composição do óleo diesel comercializado no território nacional; (3) criar um novo mercado para as oleaginosas, possibilitando a geração de novos empregos em regiões carentes do país e aumentando seu valor agregado com a sua transformação em biodiesel; (4) proporcionar uma perspectiva de redução da emissão de poluentes e uma alternativa para

exportação de créditos de carbono relativos ao Protocolo de Kyoto, contribuindo para uma melhoria no meio ambiente (LEIRAS, 2006).

3.1.1. BIODIESEL NO MUNDO

Para motores de combustão interna, o uso de óleos vegetais como combustível não constitui uma inovação recente. Em 1900, Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001).

Figura 1 – Motor movido a óleo de amendoim



Fonte: (Adaptado de SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A produção de biodiesel vem alcançando seu espaço. Na Europa, onde sua utilização na forma pura (B100) é viabilizada, existe a possibilidade de se encontrar biodiesel nas bombas em postos de abastecimento comuns. Segundo VERHAEVEN, PELKMANS & GOVAERTS (2005), em 2003 a União Europeia adotou uma diretiva para promover os biocombustíveis para transporte. Esta diretiva estabelece objetivos para os membros de cada região da comunidade, iniciando com uma proporção de 2% de biocombustíveis para

transporte em 2005 chegando a 5,75% em 2010. Os autores informam que os combustíveis com o maior potencial de mercado na Europa são o álcool e o biodiesel. Logo, com a alta participação de veículos diesel na frota europeia, o biodiesel se torna a alternativa com melhor propensão ao sucesso. Na Alemanha, a flexibilidade da produção é visível, com plantas industriais que variam em capacidade produtiva de 2 mil a 120 mil toneladas anuais, permitindo aos empreendedores diversas opções de investimentos como: projetos industriais de pequena, média e grandes escalas (TEIXEIRA, 2005). Ainda na Alemanha, o biodiesel é 12 % mais barato que o diesel comum, demonstrando uma forma de incentivo ao uso. Nos Estados Unidos, mais de 200 frotas rodam com biodiesel (SWCHARTZ et al., 2005).

Com o grande crescimento mundial de iniciativas que promovem a utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível ecológico autossustentável, ou renovável, outros países, como o Brasil, vêm estimulando e facilitando a criação de novas leis e projetos que aumentam o uso de biocombustíveis e assim reduzem o uso de combustíveis fósseis.

3.1.2. BIODIESEL NO BRASIL

Embora o desenvolvimento de combustíveis alternativos no Brasil date o início do século passado, um apoio efetivo para pesquisas em biodiesel somente ocorreu na década de 1960 (DALL'OGGIO & SOUSA Jr., 2007).

Nas décadas de 70 e 80, em resposta ao desabastecimento de petróleo, o governo criou, além do amplamente conhecido PROÁLCOOL, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros (SUAREZ et al., 2007).

Em 2002 o Ministro de Ciência e Tecnologia do Brasil criou uma rede de instituições para estudar a produção e uso do biodiesel produzido através da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Em janeiro de 2003, após sua posse, o governo Lula estabeleceu um Comitê Interministerial (CI) para o biodiesel, com a incumbência de analisar a possibilidade de produção e uso do biodiesel no Brasil. O decreto presidencial de 2 de julho de 2003 instituiu o Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) composto por representantes de

diferentes órgãos governamentais, a fim de se estudar a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia (BRASIL, 2003).

Um Grupo Diretor (GD) subordinado ao Ministro de Minas e Energia foi criado e em 2004, este grupo apresentou e obteve a aprovação de um plano de trabalho para implementar o biodiesel no Brasil. Desde então muitas leis e regulamentações foram propostas e adotadas para colocar o plano em prática (DALL'OGGIO & SOUSA Jr., 2007).

Existem hoje 55 usinas de biodiesel atuando no País, produzindo diariamente 20.488,51 m³, 2 usinas estão autorizadas a ampliação e 1 nova usina está em construção, aumentando assim a produção em 4% (ANP, 2015). Para assegurar a qualidade do biodiesel comercializado a Agência Nacional de Petróleo – ANP estipulou uma série de especificações que o biocombustível deve atender como definido na Resolução ANP N°45/2014.

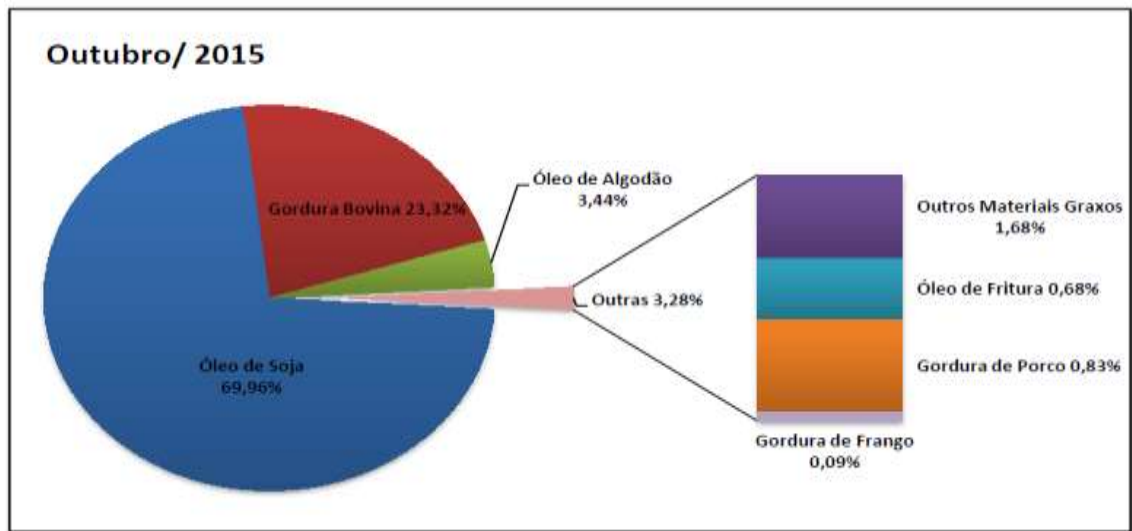
Figura 2 – Tipos de matéria-prima por região do país.



Fonte: <http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/galerias/imagem/0000002469/md.0000028843.jpg>

Apesar da diversidade de oleaginosas, a cultura da soja é a mais utilizada na produção do biodiesel no Brasil. Dados disponibilizados pela ANP, em outubro de 2015, mostram as principais oleaginosas usadas: como majoritário o óleo de soja (69,96%), em segundo a gordura bovina (23,32%) e em seguida o óleo de algodão (3,44%) como mostra o gráfico da Figura 3.

Figura 3 – Perfil nacional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel

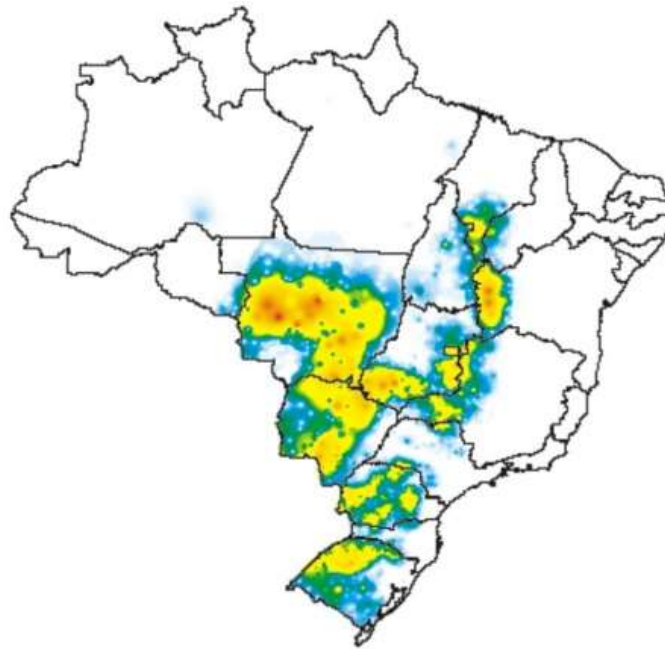


Fonte ANP, 2015

A cadeia produtiva da soja está bem consolidada no país, o que tornou viável o seu uso para a produção de biodiesel. A estimativa produtiva nacional dessa cultura entre os anos de 2014/2015 foi de 95,070 milhões de toneladas em uma área plantada de 31,573 milhões de hectares. Mato Grosso é o maior produtor com 8,805 milhões de hectares, representando 29,31% da produção nacional (MAPA, 2015).

Outras espécies vegetais, por terem uma produtividade de óleo por área plantada maior que a de soja, são mais indicadas à produção de biodiesel, a Tabela 1 mostra as espécies cultivadas no Brasil com potencial para se produzir biocombustíveis (PAZ, 2009), destacando-se o dendê com a maior produtividade.

Figura 4 – Mapa da densidade de produção de soja no Brasil.



Fonte: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Figura5_000fu43mcp702wx5eo0c9slra818ga0u.jpg

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas na obtenção de biodiesel

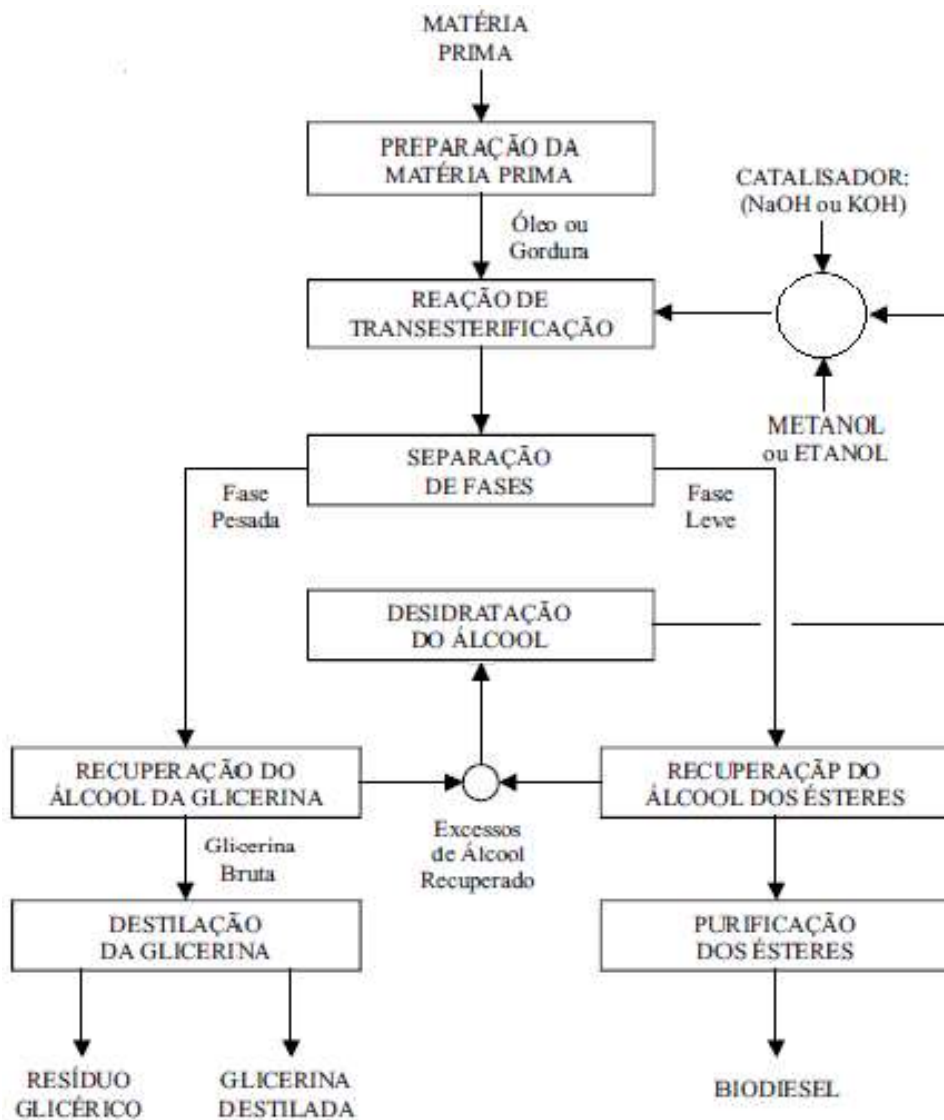
Espécie	Produtividade (kg/ha)	% Óleo no Grão ou amêndoa	Produtividade óleo (kg/ha)
Algodão	2.142	15	321
Dendê	10.380	20	2.076
Girassol	1.595	44	701
Mamona	802	45	361
Soja	2.293	18	412,9
Castanha-do-brasil	1.250	67	837,5

Fonte: adaptado de Rocha (2012)

3.1.3. PRODUÇÃO DE BODIESEL

Através de alguns métodos pode-se obter o biodiesel, tendo-se como exemplos a esterificação e a transesterificação.

Figura 5 – Fluxograma geral do processo de produção de biodiesel



Fonte (adaptado de Parente, 2003).

3.1.3.1. ESTERIFICAÇÃO

A esterificação consiste na reação de um ácido orgânico com um álcool (normalmente álcoois primários de cadeia curta e usualmente metanol ou etanol, por apresentarem velocidade reacionais maiores), numa estequiometria de 1:1 (normalmente um

excesso de álcool é usado, visando um maior deslocamento do equilíbrio para produto), na presença ou não de catalisador. Esse processo gera como únicos produtos, ésteres de ácidos graxos e água, conforme representa na Figura 6 (POUSA, 2007).

Figura 6 – Reação de Esterificação

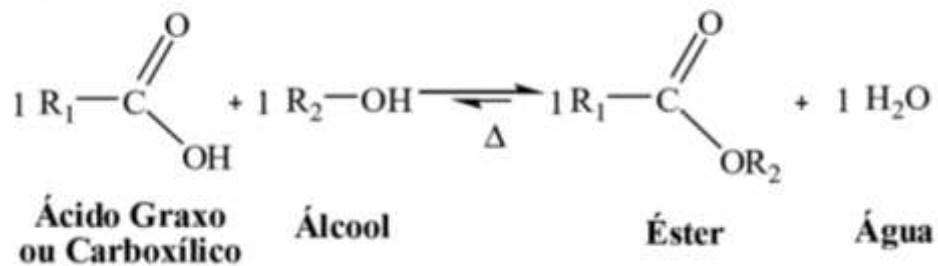
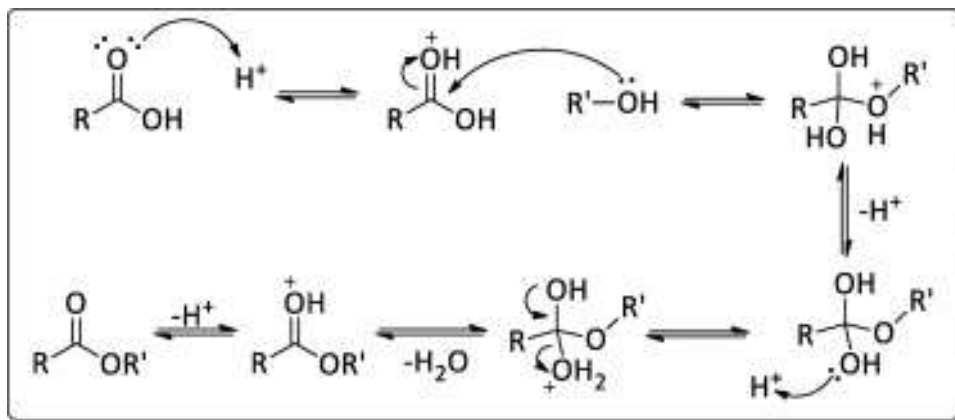


Figura 7 – Mecanismo de esterificação



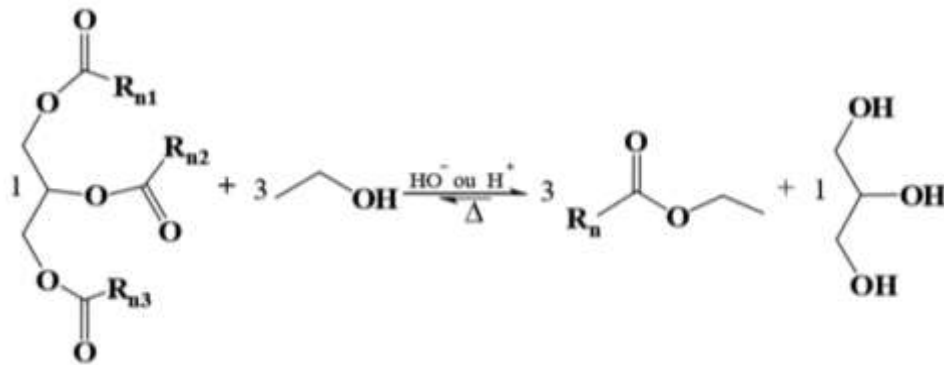
Fonte: <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0187893X15000531-gr2.jpg>

3.1.3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcóxila (VOLLHARDT & SCHORE, 2004). É o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Na reação de transesterificação, representada na Figura 8, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas (metanol e etanol, os mais usados) na presença ou não

de um catalisador, dando origem a monoésteres e glicerina como coproduto (SUAREZ et al., 2007; ALVES, 2007).

Figura 8 – Reação de Transesterificação



A reação de transesterificação de triacilgliceróis é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG), como intermediários (ALVES, 2007; SCHUCHARDT et al., 1998). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento e deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou monoálcoois) (SUAREZ et al., 2007).

Em processos a baixa e moderada temperaturas a reação somente ocorre na presença de um catalisador. Nos processos com catalise homogênea é usado mais frequentemente um catalisador básico ou um catalisador ácido.

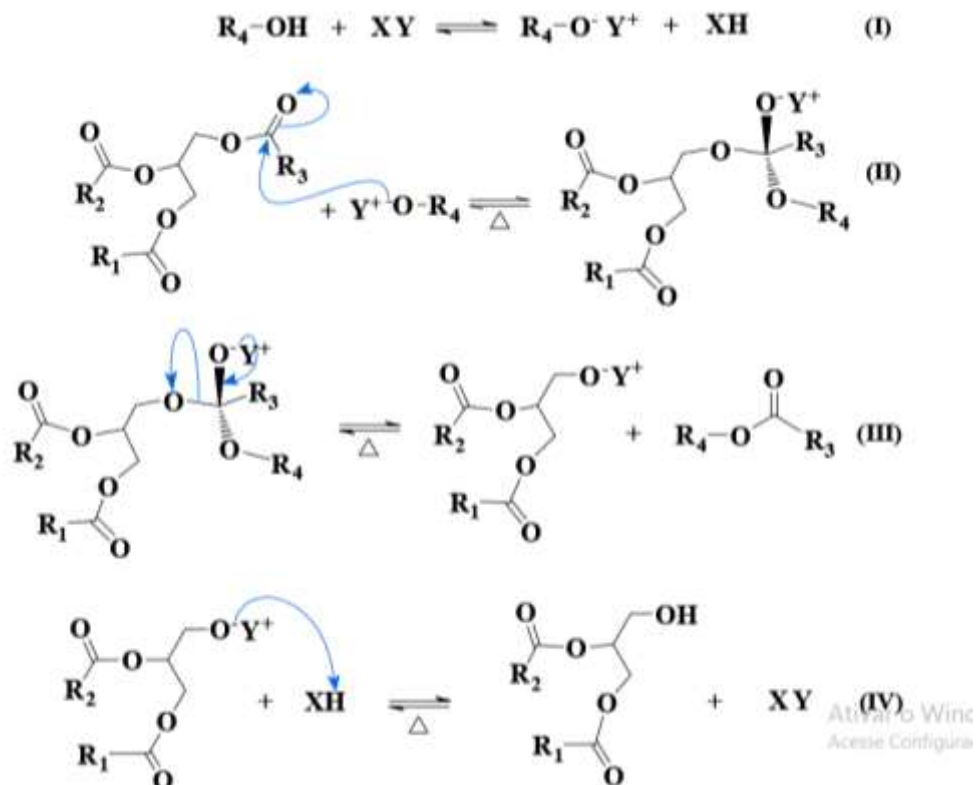
a) Catálise Homogênea Básica

O uso de catalisadores homogêneos alcalinos nas reações de transesterificação de óleo vegetal é relativamente simples, ocorre à pressão atmosférica, em temperatura mais baixa e com menor razão molar óleo/álcool (variando de 1:3 a 1:6) comparado com a catálise ácida homogênea. A taxa de reação é cerca de 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida

quando utilizada a mesma quantidade de catalisador (LOTERO et al., 2005). As condições operacionais mais brandas tornam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Todos estes fatores tornaram a transesterificação de óleo vegetais via catálise homogênea básica mais aplicada mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais (SOLDI et al., 2006).

O hidróxido de sódio e o de potássio são os catalisadores mais utilizados para produzir o biodiesel. Normalmente a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, estando a temperatura correlacionada com o tempo de reação (MELO JÚNIOR, 2008). A Figura 9 mostra o mecanismo da reação com catalisador básico.

Figura 9 – Mecanismo proposto para transesterificação alcalina



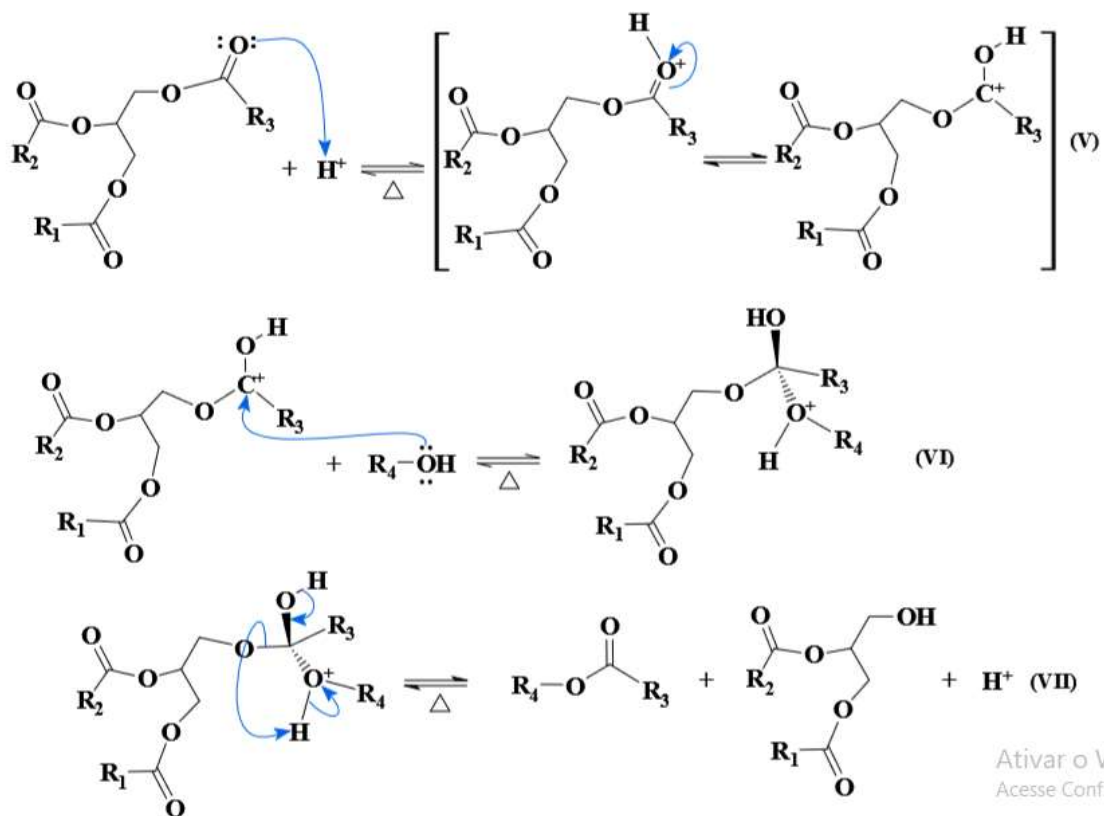
A presença de água e ácido graxo em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a saponificação e a hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a temperaturas altas. A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da

transesterificação, gera emulsões e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos básicos em reações de transesterificação exige uma matéria-prima com especificações mais severas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na etapa de lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e não possibilitando a recuperação do catalisador. Tais desvantagens sugerem a necessidade de estudar processos alternativos para produção de biodiesel (SCHUCHARDT et al., 2006).

b) Catálise Homogênea Ácida

A Figura 10 mostra o mecanismo da reação de transesterificação usando catalisador ácido. O processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Bronsted, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos.

Figura 10 – Mecanismo proposto para transesterificação ácida



Quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres este caminho de produção de biodiesel é utilizado, como é o caso de óleos já utilizados para frituras, sendo o ácido sulfúrico usualmente empregado como catalisador. Estes catalisadores mostram alto rendimento em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, requerendo temperaturas acima de 100 °C e mais de três horas para alcançar conversão completa. A razão molar álcool/óleo vegetal é um dos muitos fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação dos produtos (RODRIGUES, 2008; RIBEIRO, 2004).

3.2. METANOL X ETANOL

De acordo com a disponibilidade e com o custo, a escolha do álcool torna-se um ponto importante para uma indústria de biodiesel que os usa como reagente. No processo de transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal, normalmente é utilizado um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol. Também podem ser utilizados o propanol, butanol e álcool amílico, no entanto estes apresentam um custo mais elevado e uma taxa de conversão menor (CARVALHO, 2007).

O etanol, embora menos usado na reação de transesterificação, é muito produzido no Brasil servindo como base para o álcool combustível e conta com uma ampla logística que abrange todo o território nacional. Outras vantagens do etanol é a sua menor toxicidade e o fato de ser considerado ambientalmente mais correto, fornecendo uma alternativa totalmente renovável para a produção do biodiesel, no entanto, a sua menor reatividade implica em um maior consumo e tempo de reação em relação ao metanol para uma mesma taxa de conversão (ARDILA, 2009), além de promover a dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a separação das fases, sendo necessário o uso de centrifugas para promover a separação da glicerina formada.

A rota metílica, no Brasil, é a mais utilizada devido às indústrias nacionais importarem tecnologia de outros países onde o metanol é mais comum. Uma das vantagens do metanol é a maior reatividade deste álcool, o que implica em uma maior taxa de conversão e a retirada mais fácil da glicerina. Em contrapartida o metanol é proveniente do metano, que é importado em grande quantidade da Bolívia, o que torna o processo dependente do petróleo e suas flutuações de preço. Além disso, também se faz necessário melhores condições de armazenagem pelo fato do metanol ser mais volátil (SENA, 2014).

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol

	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> • Permite um consumo de 45% menos álcool comparando ao etanol; • Promove melhor separação da glicerina; • Muitos países justificam seu uso devido ao menor preço; • Sua cadeia menor o torna mais reativo o que reduz o tempo de reação. 	<ul style="list-style-type: none"> • É muito volátil, apresentando riscos de incêndio; • É tóxico; • Sua distribuição é controlada pela polícia federal; • A produção nacional de metanol é inferior à de etanol; • Apesar de poder ser obtido a partir da biomassa, este é tradicionalmente de origem fóssil.
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> • O Brasil é autossuficiente em etanol; • É menos tóxico; • Conta com uma logística que abrange todo o território nacional; • Torna a produção de biodiesel menos dependente dos derivados de petróleo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Torna a separação da glicerina relativamente mais difícil; • Possui maior afinidade com água; • É menos reativo que o metanol, elevando o tempo de reação de transesterificação; • Produção sazonal.

Fonte: Adaptado de Rocha, (2012).

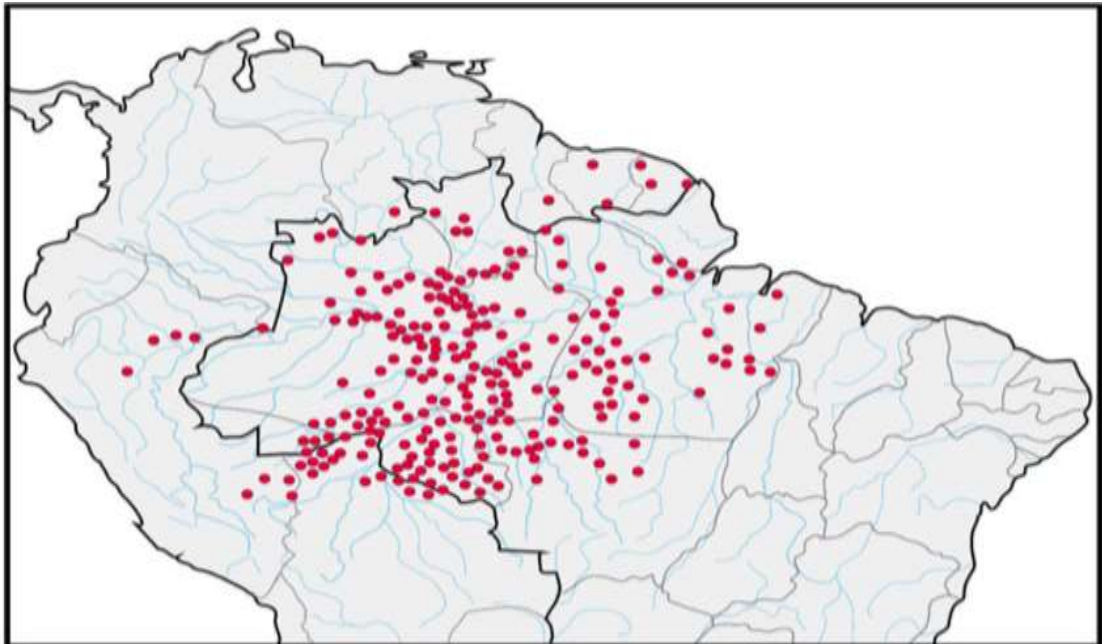
3.3. CASTANHA-DO-BRASIL

A castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*), árvore nativa da região Amazônica, é um dos itens importantes para o agronegócio brasileiro e um dos principais da região norte, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (NYBG, 2006; TONINI, 2007; IBGE, 2010).

Figura 11 – Fruto da castanheira aberto



Figura 12 – Mapa da distribuição de castanhais pela Amazônia.



Fonte: http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/08/056-059_Castanheiras_198-mapa.jpg

O país é um dos maiores produtores mundiais desse fruto, com uma safra média de 35 mil toneladas e uma área plantada em torno de 325 milhões de hectares na Amazônia, tendo o Brasil uma faixa média de 300 milhões de hectares (IBGE, 2010). Grande parte da produção nacional é destinada à exportação, sendo esse um diferencial da castanha-do-brasil na fruticultura brasileira. No mercado interno, o consumo per capita (kg/ano) de frutas é de aproximadamente 60 kg. Se comparado a outros países, mesmo sendo um grande produtor, o Brasil não é um grande consumidor, como é o caso da Alemanha e da Espanha que consomem em média, respectivamente, 112 e 120 kg por ano (VILAS, 2002; IBGE, 2010).

A castanha-do-brasil manteve-se durante os anos 1990 como um bom produto para exportação, tendo como principal destino o Estados Unidos e a Europa, relatados como mercados estáveis, mesmo estando esse produto sujeito às variações do mercado interno e externo (ENRIQUEZ et al., 2003).

A produção de castanha destinava-se, quase que exclusivamente, às indústrias alimentícias na forma *in natura*. Entretanto, a castanha-do-brasil tem despertado pesquisas sobre seus constituintes nutricionais, funcionais e sobre suas aplicações na indústria. Esses constituintes possibilitam a utilização de seus compostos bioativos como o selênio. A presença de ácidos graxos essenciais, aliados à sua capacidade antioxidante, podem ser usados na elaboração de novos fármacos, produtos que auxiliam a medicina preventiva e na indústria de cosméticos.

Tabela 3 – Percentual dos ácidos graxos no óleo de castanha-do-brasil segundo a Amazon Oil

Ácidos Graxos	(%)
Esteárico	13,17
Palmítico	18,13
Oleico	47,02
Linoleico	15,2

Fonte: <http://www.amazonoil.com.br/produtos/oleos/castanha.htm>

Essas condições revelam a importância da castanha-do-brasil para a fruticultura brasileira, destacando seus benefícios socioeconômicos e ambientais.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATÉRIA PRIMA

A amostra de óleo bruto de castanha-do-brasil disponibilizada para este trabalho foi cedida pela empresa Amazon Oil S/A e transportado em um galão de 5L até o Laboratório de Operações de Separação – LAOS da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UFPA, no município de Belém, Pará.

4.2. VIDRARIAS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Foram usados nesse trabalho béquer, balão de vidro, erlenmeyer, picetas, provetas, buretas, pipetas Pasteur, funis de vidro e de decantação, hastes e garras metálicas, mangueiras e bastão de vidro. Nas Tabelas 4 e 5 estão listados os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

Tabela 4 – Reagentes usados

Reagentes	Fabricante	Formula	Pureza (%)
Toluol	Êxodo científico	$C_6H_5CH_3$	99,5
Álcool isopropílico	Êxodo científico	C_3H_8O	99,5
Ácido clorídrico	Neon	HCl	37
Hidróxido de potássio	Neon	KOH	85,0
Clorofórmio	Synth	$CHCl_3$	100
Álcool etílico anidro	Synth	C_2H_6O	98,5
Hidróxido de sódio	Dinâmica	NaOH	98,0
Biftalato de potássio	Vetec	$C_8H_5KO_4$	99,5
Dicromato de potássio	Synth	$K_2Cr_2O_7$	*
Ácido periódico	Dinâmica	H_5IO_6	99,5
Amido Solúvel	Synth	$C_6H_{10}O_5$	*
Fenolftaleína	*	$C_{20}H_{14}O_4$	*
Cloreto de sódio	Synth	NaCl	*
Álcool metílico	Dinâmica	CH_3OH	99,8
Tiosulfato de sódio	Dinâmica	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	*

*Não especificado

Tabela 5 – Equipamentos utilizados

Equipamento	Fabricante	Modelo
Manta aquecedora	Biomixer	BX2-1000
Agitador mecânico	Fisatom	713D
Agitador magnético	Quimis	221.1
Banho termostático	Thermohaake	C10-B3
Rota evaporador	Heidolph	Laborata 4000
Estufa de recirculação	Quimis	Q314M122
Capela	Quimis	Q216
Viscosímetro	Quimis	Q303SR26
Analizador automático de flash point	Tanaka	APM-7
Balança analítica	Shimadzu	AUY 220
Reator	ENGCO	RHPT
Reator de aço inox	*	*

*Não especificados

4.3. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

4.3.1. Índice de acidez

O Índice de Acidez foi determinado segundo a AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2001), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles. O Índice de Acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 01.

$$I. A. = \frac{(B-A).N.56,1}{W} \quad (1)$$

Onde: A – Volume de KOH usado na titulação da amostra, mL;

B – Volume de KOH usado na titulação do branco, mL;

N – Normalidade da solução de KOH;

W – Massa da amostra, g.

4.3.2. Massa Especifica

A densidade foi medida com um densímetro digital (Anto Paar, Modelo DMA 35). A densidade foi lida diretamente no aparelho a temperatura ambiente.

4.3.3. Determinação de glicerina total

A norma utilizada nesta análise foi a AOCS Official Method Ca 14-56, que se baseia na iodometria indireta. Em todos os casos o teor de glicerol (GT), em percentagem, é calculado usando-se a Equação 02.

$$GT = \frac{(B-S).N.2,302}{W} \quad (2)$$

Onde:

B – Volume de titulante gasto no branco, ml;

S – Volume de titulante gasto na amostra, ml;

N – Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

W – Massa da amostra representada pela alíquota tomada para análise da amostra no procedimento para Glicerol Total (AOCS, 1997), g.

4.3.4. Ponto de Fulgor

Ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra entrem em combustão sob condições específicas do ensaio. O equipamento usado segue as especificações ASTM D 93, um aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (TANAKA, modelo APM – 7/FC – 7).

4.3.5. Viscosidade Cinemática

A viscosidade foi determinada utilizando um banho termostático para viscosidade cinemática Quimis (Modelo: 0303SR26) à temperatura de 40°C, que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515, com tubo capilar n° 300. A viscosidade foi calculada pela Equação 03.

$$v = K.t \quad (3)$$

Onde: v – Viscosidade cinemática (cSt);

K – Constante característica do viscosímetro;

t – Tempo de escoamento da amostra, s;

4.4. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA

4.4.1. Neutralização

Figura 13 – Sistema utilizado para neutralização do óleo bruto



Por ter sido escolhido usar o método de transesterificação por catálise homogênea básica, o excesso de ácidos graxos no óleo consome o catalisador, diminuindo assim a eficiência do processo. Por isso, fez-se necessário a análise do índice de acidez na amostra para a neutralização poder ser iniciada. Com os dados do índice de acidez, pesou-se 1000 g do óleo de castanha e transferiu-se o mesmo para um reator de aço inoxidável sob agitação mecânica de 300 rpm e aquecida até que a temperatura de 70 °C, como indicado na Figura 13. Foi adicionado lentamente ao óleo aproximadamente 35 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 12%, através de uma bureta de 50 ml. Terminado o gotejamento, manteve-se a

agitação por mais 2 minutos a 400 rpm. O óleo neutralizado foi transferido para um Becker de 1000 mL e posteriormente filtrado para separar o sabão formado durante a neutralização.

4.4.2. Lavagem

O óleo neutralizado foi transferido para funis de decantação, onde foi lavado repetidamente com água destilada entre 60 °C e 70 °C para remoção do sabão residual e do excesso de KOH, agitados vigorosamente e deixados em repouso para promover a separação de fases, sendo que na parte inferior, que é descartada, tem uma concentração maior de sabão e outras impurezas. O processo se deu até que o pH da água estivesse neutro.

4.4.3. Secagem

Nessa etapa é reduzida a presença de água no óleo que é prejudicial à transesterificação devido à hidrólise (produção de ácidos graxos livres) ocasionando a formação de ácidos graxos livres. O óleo após a lavagem foi levado à estufa de aquecimento por recirculação a 105°C durante 2 horas, imediatamente ao se retirar da estufa o óleo foi armazenado em um galão limpo e devidamente fechado. Uma nova análise do I.A. foi realizada para verificar-se a acidez do óleo a ser usado na produção do biodiesel.

4.5. TRANSESTERIFICAÇÃO

600g de óleo de castanha-do-brasil neutralizado foram pesados e transferidos para um reator de aço inox, modelo ENGCO RHPT, onde foi aquecido a 70 °C. Para a reação foi usado KOH como catalisador na concentração de 1,5% p. p., previamente dissolvido em metanol anidro a ser usado na reação, numa proporção de 8 mols de álcool para 1 mol de óleo. Com o reator aberto e com a temperatura por volta de 40 °C, a mistura alcoólica fora adicionada ao óleo. Após isso, o reator foi devidamente fechado e com aproximadamente 2 minutos, a temperatura interna do reator alcançou 70 °C. A reação se deu por 30 min a 70 °C com agitação de 350 rpm (adaptado de GOMES JUNIOR, 2014).

Figura 14 – Equipamento utilizado na reação de transesterificação



4.6. SEPARAÇÃO DA GLICERINA

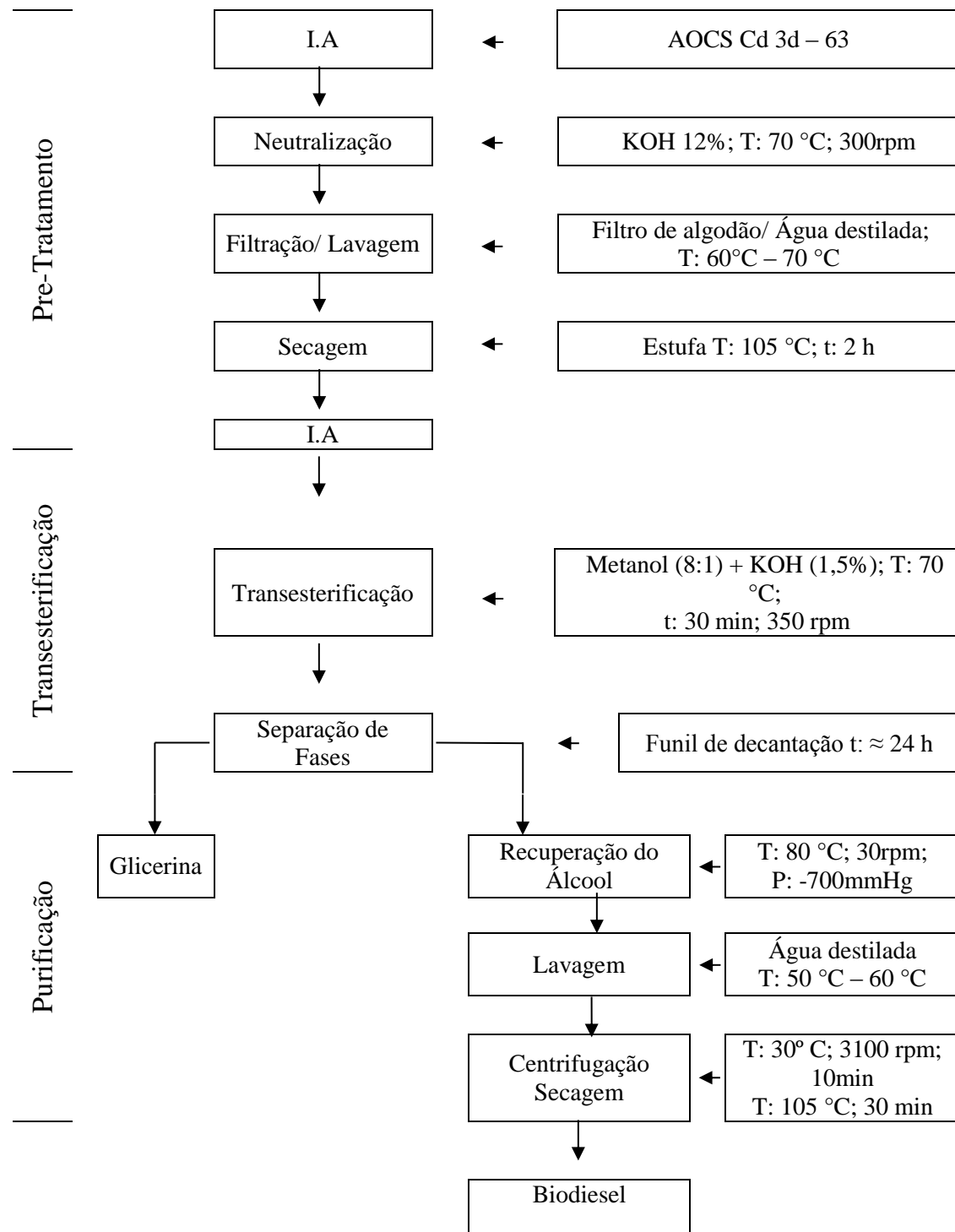
Decorrido o tempo da reação o conteúdo do reator foi transferido para funis de decantação, onde adicionou-se de 2 a 4 gotas de ácido clorídrico concentrado. O sistema se tornou bifásico após, aproximadamente, 24 horas de repouso, contendo biodiesel na fase superior e glicerina com sal na fase inferior. É relevante ressaltar que industrialmente métodos de separação mais eficientes são adotados, como o uso de centrífugas.

4.7. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Com o descarte da fase inferior, rica em glicerina, o álcool presente no biodiesel foi recuperado através do rota-evaporador nas condições de 80 °C, 50 rpm e 700 mmHg de vácuo. O catalisador e os traços de glicerina foram eliminados mediante repetidas lavagens do biodiesel com água na temperatura de aproximadamente 50 °C. A água usada em cada lavagem correspondeu a uma razão 1:1, em volume de biodiesel, seguida de leve agitação e repouso para separação das fases. As duas primeiras lavagens foram com NaCl dissolvido para quebrar a emulsão. O pH da água foi medido a cada lavagem até que este se encontrasse na faixa de 7. Os traços de água foram removidos após o biodiesel ser levado a centrifuga,

modelo SIGMA 6-15H, a 3100 rpm por 10 min a 30 °C. Depois foi para a estufa de recirculação de ar, a 105 °C por 30 minutos.

Figura 15 – Fluxograma das etapas de obtenção e purificação do biodiesel



4.8. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL

As análises foram realizadas conforme descrito nos itens: 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4, sendo elas respectivamente: Índice de Acidez, Massa Específica, Ponto de Fulgor e Viscosidade Cinemática. A viscosidade cinemática foi determinada conforme o item 4.3.4, porém o capilar utilizado foi o de nº 100, que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515 para biodiesel.

4.8.1. Água e Sedimentos

A determinação do teor de água e sedimento foi feita segundo a norma da ASTM D2709, que determina que uma amostra de 100 mL do combustível seja centrifugada com rotação de 2.200 rpm por um tempo médio de 10 minutos em um tubo próprio calibrado para a realização das medidas. Para esse ensaio foi utilizado uma centrífuga SIGMA 6-15H. Depois da centrifugação o volume de água e sedimentos foi lido diretamente no tubo e registrado como a porcentagem volumétrica da água e sedimentos da amostra.

4.8.2. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas conforme a metodologia adaptada de VOGEL (1985). A amostra do biodiesel utilizada para a análise cromatográfica gasosa foi submetida a mais um processo de purificação, com o intuito de garantir a retirada de outros compostos, os quais podem danificar a coluna cromatográfica. Este novo processo de purificação se deu utilizando-se a adição de 1 mL de hexano, 2 mL de éter etílico e 6 mL da amostra de biodiesel, misturados num balão volumétrico de 50 mL o qual foi aferido com água destilada e agitado. Após haver a separação de fases (polar e menos polar), o sobrenadante é transferido para um frasco tarado, onde o solvente é evaporado com o auxílio de um secador industrial. Para o preparo da amostra a ser injetada no cromatógrafo, foi preparada uma solução da amostra purificada na concentração de 1mg/mL (1000 ppm) em hexano (alta pureza – HPLC/CG). O volume a ser injetado para a análise cromatográfica foi de 1 µL da solução a 1000 ppm. O equipamento utilizado para as análises cromatográficas foi o cromatógrafo Termo Fischer Scientific, Trace GC Ultra acoplado a um detector por ionização de chama (GC-FID). A coluna utilizada foi CP-Sil 5 CB #CP8510 (Agilent J&W; com as características: coluna capilar de sílica fundida com 15m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, 0,25µm de espessura do filme e fase estacionária de 100% de

dimetilpolisiloxano). O método utilizado consistia em aquecer 50°C (por 1 min) até 100°C (15°C/min, espera de 2 min); de 100°C até 150°C (15°C/min, espera de 2 min); de 150°C até 200°C (15°C/min, espera de 2 min); de 200°C até 250°C (10°C/min, espera de 4 min). A temperatura do injetor foi de 250°C e do detector foi de 250°C. Utilizou-se modo Split com fluxo de 50 mL/min. O software utilizado para a integração dos picos do cromatograma foi ChromQuest 4.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

A RDC nº 270 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que regulamenta os óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, apenas determina valores de índice de acidez para o óleo de castanha-do-brasil (máximo 4 mg KOH/g).

O óleo de castanha-do-brasil pode possuir um elevado índice de acidez devido a inúmeros fatores, como por exemplo: métodos de extração, ação de fungos e atividade enzimática. A degradação dos constituintes do óleo pode se dar através da catalise enzimática, que tem a capacidade de oxidar tocoferóis, clorofila, proteínas, etc. (SILVA, PEREIRA, 2008).

Tabela 6 – Resultado das análises físico-químicas do óleo de castanha-do-brasil

	Resultados
Massa específica (kg/cm ³)	910 ± 2
Índice de acidez antes da neutralização (mg KOH/g amostra)	11,58 ± 0,5
Índice de acidez depois da neutralização (mg KOH/g)	1,0 ± 0,2
Rendimento da neutralização (%)	70 ± 5
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	40,235 ± 0,2
Ponto de fulgor (°C)	260 ± 5
Glicerol total (%)	10,08 ± 0,8

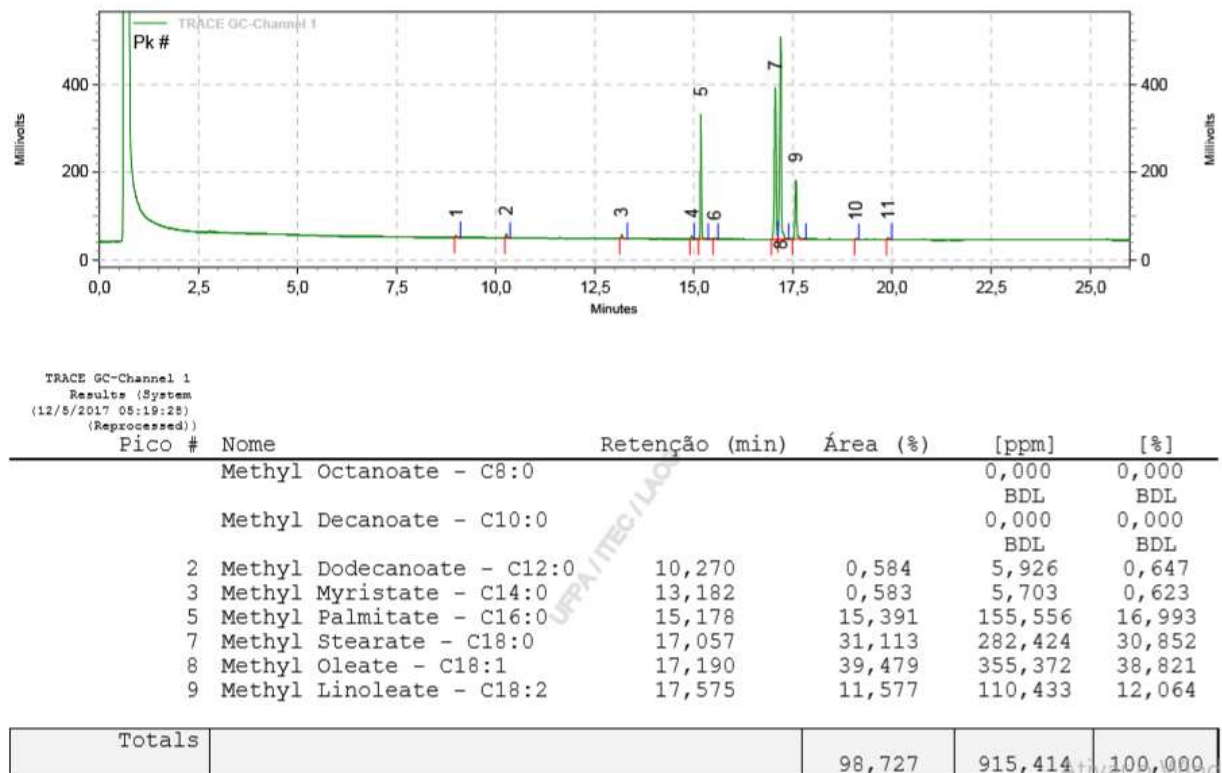
5.2. QUALIDADE DO BODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL PRODUZIDO

Na Tabela 7 são confrontados os resultados das análises do biodiesel produzido com as especificações da ANP e da ASTM e a Figura 16 mostra o perfil cromatográfico obtido em CG.

Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química do biodiesel de castanha-do-brasil

	Resultados	ANP	ASTM D6751
Massa específica (kg/cm ³)	885	850 – 900	-
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	3,24 ± 0,38	0,50	0,50
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	5,364 ± 0,03	3,0 – 6,0	1,9 – 6,0
Ponto de fulgor (°C)	175,8 ± 2,83	>100	>130
Glicerol total (%)	0,71 ± 0,29	0,25	0,24
Água e Sedimentos	< 0,05	0,05	-
Rendimento da Transesterificação (%)	76,2 ± 3	-	-

Figura 16 – Cromatograma do biodiesel de castanha-do-brasil



5.2.1. Água e Sedimentos

Os ensaios, feitos em triplicata, ficaram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, que determinam uma porcentagem em volume limite de 0,05. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, é importante que seja feito monitoramento do teor de água durante o armazenamento do Biodiesel (LÔBO et al., 2009).

5.2.2. Massa Específica

Os resultados encontrados para a massa específica em todas as amostras de biodiesel satisfazem os valores determinados pela ANP.

A massa específica está relacionada a estrutura molecular, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do alquil éster, maior será sua massa específica, porém, a presença de insaturações ocasiona a redução da mesma. Além disso, é um importante parâmetro de avaliação no sistema de injeção dos motores. O objetivo é de conseguir um biodiesel com massa específica similar ao do diesel, entretanto, essa propriedade varia de acordo com a matéria prima utilizada para produção do biodiesel. O excesso de álcool pode influenciar nessa propriedade. Valores muito elevados podem ser um indicativo de contaminação por sabão (MENDOW et al., 2011).

5.2.3. Glicerina Total

Os valores encontrados para glicerina total ficaram acima do permitido pela ANP e ASTM, a metodologia escolhida para esta análise pode não ser a mais favorável, uma vez que, os métodos volumétricos em qualquer análise estão sujeitos a uma série de erros, que vão desde a calibragem das vidrarias até a forma de o analista conduzir o procedimento.

O glicerol é o principal subproduto gerado na produção do biodiesel, chegando a aproximadamente 10% do volume total da produção (DASARI et al., 2005; RIVALDI et al., 2007). A determinação de glicerol total (soma de mono, di e triacilgliceróis mais a glicerina livre), serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina provocam problemas de entupimentos dos bicos injetores do

motor, além de formar aldeídos tóxicos e acroleína que são compostos prejudiciais ao meio ambiente. Etapas de lavagem podem remover a quantidade de glicerina no biodiesel (MONTEIRO et al. 2008).

5.2.4. Índice de Acidez

Os valores obtidos para índice de acidez estão acima daqueles regulamentados pelas normas ANP e ASTM. Isto pode indicar a ocorrência de reações de hidrólise concorrendo com a metanólise do triacilglicerol originando ácidos graxos livres. Esse mecanismo de hidrólise é possibilitado pelo catalisador básico e o metanol empregado, pois além de originar o alcóxido formará a água, que, como já discutido, levará a reações secundárias de hidrólise como também a saponificação (SUAREZ et al., 2007).

A alta temperatura no processo de lavagem e no processo de secagem, nas etapas de purificação do biodiesel, podem ter favorecido a degradação do mesmo, aumentando assim a acidez.

5.2.5. Ponto de Fulgor

Os resultados obtidos foram satisfatórios no que observa as determinações da ANP e ASTM que especificam um valor mínimo de 100°C para o biodiesel.

O ponto de fulgor corresponde a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflama quando uma chama é aplicada, em condições controladas. Esse parâmetro mede o poder de autoignição do biodiesel, sendo de grande importância para a segurança no transporte, manuseio e armazenamento (MENDOW et al., 2011; LIN, CHIU, 2010).

5.2.6. Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (GERPEN, 2005). Os resultados de viscosidade cinemática estão de acordo com as normas estipulados pela ANP e ASTM.

A partir dos 30 minutos iniciais de reação, a viscosidade do meio aumenta progressivamente. Segundo MEDEIROS et al. (2010), a medida que a reação avança as

cadeias de ésteres formadas se tornam maiores e mais complexas, devido principalmente a formação de ramificações e algumas ligações entre cadeias paralelas de oligômeros e/ou polímeros. E é esse aumento do tamanho e complexidade das cadeias dos ésteres formados que dá ao meio, crescente viscosidade, pois a movimentação das cadeias fica cada vez mais difícil.

6. CUSTO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE CASTANHA-DO-BRASIL

Estão listados aqui apenas os reagentes e equipamentos utilizados, desde a etapa da preparação do óleo até a última etapa de purificação do biodiesel, sem contar os equipamentos e materiais usados para as análises físico-químicas do óleo e do biodiesel, com exceção da análise do índice de acidez para o óleo.

6.1. CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA

O cálculo do consumo de energia elétrica foi realizado de acordo com a potência do equipamento, para produzir 1 L de biodiesel. Industrialmente, os valores podem ser reduzidos de acordo com a eficiência e capacidade dos equipamentos, a reutilização de energia térmica, através de trocadores de calor, também diminui os gastos de energia elétrica. No processo industrial o aquecimento que foi computado pela estufa, manta aquecedora e rota-evaporador é feito com vapor e, portanto, tem um custo muito inferior. Neste trabalho, o cálculo de custos foi feito para escala laboratorial, sendo assim, potencialmente mais caro.

Tabela 8 – Consumo de energia elétrica por equipamento.

	Potência (kW)	Tempo de uso (h)	Consumo (kWh)	Custo* (Reais)
Centrifuga SIGMA 6-15h	1,68	0,833	1.39944	0,87
Banho Termostático THERMOHAAKE	1,5	0,75	1.125	0.70
Rota- evaporador LABORATA 4000	1,3	0,5	0,65	0.40
Agitador Mecânico FISATOM 713D	0,13	0,25	0.0325	0.02
Reator	1,6	1,0	1,6	0,99
Manta Aquecedora BIOMIXER	0,33	1,5	0.495	0.31
Estufa QUIMIS Q314M122	1,0	2,5	2,5	1,56

* Custo para cada kW= 0,6241 reais (consumo residencial convencional). O valor do kW pode variar em cada região e de acordo com o consumo mensal da indústria. O consumo é a potência multiplicado pelo tempo (kW.h).

6.2. CALCULO DO CONSUMO DE REAGENTES

O cálculo do consumo de reagentes foi realizado para produzir 1 L de biodiesel. Industrialmente, os valores podem ser reduzidos de acordo com a eficiência e capacidade dos equipamentos, um processo contínuo diminui os gastos de reagentes. A recuperação do álcool e do catalizador da reação de transesterificação, também diminui os gastos com reagentes. Neste trabalho, o cálculo de custos foi feito para escala laboratorial, sendo assim, potencialmente mais caro.

Tabela 9 – Consumo de reagentes.

	Quantidade	Custo (reais/kg ou L)	Custo total (reais)
Hidróxido de potássio	~ 37,46g	75	2,80
Tolueno	187,5ml	25,30	4,74
Álcool isopropílico	1,3ml	1,3	0,5
Fenolftaleína	1g	880	0,88
Álcool metílico	388ml	19	7,3
Cloreto de sódio	100g	17,5	1,7
Óleo bruto de castanha-do-brasil	1,1kg	31,76	38,94

O preço máximo de referência médio 1L de biodiesel atualmente é de R\$ 2,91 (ANP, 2018), aproximadamente. Os cálculos de custo realizados acima dão um custo de R\$ 61,71 para cada litro de biodiesel, situação essa que não espelha a realidade de uma indústria, pois, como falado anteriormente, os gastos de uma indústria de biocombustíveis com energia elétrica, reagentes e matéria-prima são minimamente reduzidos através de vários métodos de produção.

7. CONCLUSÃO

De acordo com dados obtidos na caracterização físico-química do biodiesel produzido a partir do óleo de castanha-do-brasil como Água e Sedimentos, Massa Específica, Ponto de Fulgor e Viscosidade Cinemática estão em concordância com as especificações determinadas pela ANP e ASTM, o que mostra o potencial do óleo de castanha e do metanol na produção de biodiesel.

O teor de Glicerina Total e o Índice de Acidez estão acima do limite estipulado, que indica a conversão incompleta de triglicerídeos em ésteres, apesar do excesso de metanol e catalisador. O ajuste desses dados para os valores permitidos poderia ser alcançado através da destilação do biodiesel produzido, separando os monos, di e triglicerídeos remanescentes, dos ésteres metílicos. A acidez alta pode indicar a degradação do biodiesel durante os processos de purificação e pode ter sido favorecida através de reações secundárias a reação de transesterificação, como a hidrólise.

O custo de produção calculado está incoerente com a realidade industrial, onde pode-se reduzir este custo com um sistema de produção em regime contínuo, sendo apenas útil para a conscientização nos laboratórios quanto ao gasto de energia elétrica e reagentes, que podem ser reduzidos com o uso de medidas industriais adaptáveis a escala laboratorial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, M. B. **Alcoólise de óleo vegetal em sistema multifásico utilizando catalisadores ancorados no líquido iônico BMInCl₄**. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília (UNB). Brasília. 2007.
- ARDILA, Y. C. **Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel**. 197f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.
- BRASIL. **Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel - como fonte alternativa de energia**. Grupo de Trabalho Interministerial, 15p. 2003.
- BRASIL. ANP. **60º leilão de biodiesel da ANP negocia 928 milhões de litros**. Abr. 2018.
- BRASIL. ANP. **Boletim mensal do biodiesel**. Nov. 2015.
- BRASIL. ANP. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**. Mar. 2018.
- BRASIL. ANP. Resolução ANP N° 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. **Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional**. Brasil: Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 10, dez. 2017.
- BRASIL. CEIB. Portal do Biodiesel. Disponível em O Biodiesel: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em 10, dez. 2017.
- BRASIL. EMBRAPA. **Pesquisa aponta queda de 70% na produção de castanha-da-amazônia**. 2017.
- BRASIL. MAPA. **Balança comercial do agronegócio**. Jun. 2015.
- CARDOSO, I. R. **Levantamento das linhas de amarração para o sistema ternário biodiesel de palma + etanol + glicerina**. TCC, LAOS/FAQUI/UFPA, 2016.
- CARVALHO, J. R. **Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica**. Química Nova, 30 (5), 1369-1373. 2007.
- DALL'OGGIO, E. L., & SOUSA Jr., P. T. **Os programas brasileiros de biocombustíveis uma discussão concisa**. Curso MBA. 2007.
- ENRIQUEZ, G. et al. **Biodiversidade da Amazônia: usos e potencialidades dos mais importantes produtos naturais do Pará**. Belém: NUMA/UFPA, 2003.

- GERPEN, J.V. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, 86: 10971107. 2005.
- GOMES JUNIOR, P. C. **Produção de biodiesel com óleo de palma por via metanólica**. TCC, LAOS/FEA/UFPA, 2014.
- LEIRAS, A. **A cadeia produtiva do biodiesel: uma avaliação econômica para o caso da Bahia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 156. Rio de Janeiro, Brasil. 2006.
- LIN, Y. C.; CHIU, C. **Burning Characteristics of Palm-oil Biodiesel Under Long-term Storage Conditions**. Energy Conversion and Management, 51 1464 – 1467. 2010.
- LÔBO, S.L.C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química nova, vol. 32, no. 6, 1596-1608, 2009.
- LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., & GOODWIN JUNIOR, G. J. **Synthesis of biodiesel via acid catalysis**. Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 5353-5363. 2005.
- MEDEIROS, M. A. et al. **Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol**. Polímeros, vol. 20, nº 3, p. 188-193. 2010.
- MELO JÚNIOR, C. A. **Esterificação catalítica e não catalítica para síntese de biodiesel em reator de micro-ondas, 96**. Aracajú, Sergipe, Brasil. 2008.
- MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SÁNCHEZ, B. S.; QUEIRINI, C. A. **Biodiesel production by two-stages transesterification with etanol**. Bioresource Technology, 102 10407 – 10413. 2011.
- MONTEIRO, M. R. et al. **Critical review on analytical methods for biodiesel characterization**. Talanta, 77 (593 – 605). 2008.
- NYBG - The New York Botanical Garden. **The Brazil nut Industry - Past, presente and the future**. Disponível em: <<http://www.nybg.org/bsci/brazilnut/>>. Acesso em 11, dez. 2017.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
- PAZ, M. J. D. **Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova, Ribeirão Preto – SP, 32, n. 3, p. 776-792, jul. 2009.
- POUSA, G. P. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir de óleo de soja para produção de biodiesel**. 55p. Brasília: Distrito Federal, Brasil. 2007.

RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 128. Curitiba, Paraná, Brasil. 2001.

RIBEIRO, F. **O uso da radiação de micro-ondas na transesterificação/esterificação de óleos vegetais/gordura animal para a produção de biodiesel.** Monografia. Departamento de Química. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. 2004.

ROCHA, E. G. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternários biodiesel de palma + etanol + glicerina e biodiesel de óleo de palma + etanol + água.** 134 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2012.

RODRIGUES, V. **Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas.** Dissertação. Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, 120. Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. 2008.

SCHUCHARDT, U., GARCIA, C. M., TEIXEIRA, S., & MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida.** I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 2006.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., & VARGAS, R. M. J. *Braz. Chem. Soc.*, 9, 199. 1998.

SENA, R. C. S. **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (*Cucumis melo L.*) + metanol + glicerina.** 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2014.

SILVA, T. O.; PEREIRA, P. A. P. **Influence of time, surface-to-volume ratio, and heating process (continuous or intermittent) on the emission rates of selected carbonyl compounds during thermal oxidation of palm and soybean oils.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. [SI], n. 56, p. 3129-3135. 2008.

SOLDI, R. A., OLIVEIRA, A. R., RAMOS, L. P., & CÉSAROLIVEIRA, M. A. **Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 2006.

- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º Aniversário do biodiesel em 2007, evolução histórica e situação histórica e situação atual no Brasil.** Química Nova, Vol. 30, nº 8, p. 20682071, 2007.
- SUAREZ, P. A., MENEGHETTI, S. 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, 30 (3). 2007.
- SWCHARTZ, D., NORRGARD, L., CHRISTENSEN, M., & HEARLE, S. **Biodiesel engine testing.** Columbia: University of British Columbia, 23p. 2005.
- TEIXEIRA, L. C. **Produção de biodiesel.** Informe Agropecuário, 26 (229), 79-86. 2005.
- TONINI, H. **Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação.** Boa Vista: EMBRAPA Roraima, p. 3. 2007.
- VERHAEVEN, E., PELKMANS, L., & GOVAERTS, L. **Results of demonstration and evaluation projects of biodiesel from rapeseed and used frying oil on light and heavy-duty vehicles.** In: SAE FUEL AND LUBRIFICANTS, 1. 2005.
- VILAS, A. T. **Oportunidades da fruticultura brasileira nos mercados interno e externo.** Fruticultura em revista. Edição especial, XVII Congresso Brasileiro de Fruticultura. Belém - Pará, novembro, p. 6-12. 2002.
- VOLLHARDT, K. P., & SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função.** Porto Alegre: Bookman. 2004.