

UNIVERSIDADE DE UBERABA
JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO
THAINÁ KUETLIN SILVA FERREIRA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

UBERABA/MG

2018

JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO
THAINÁ KUETLIN SILVA FERREIRA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química na Universidade de Uberaba, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Orientador (a) Prof. (a): **DAVID MAIKEL FERNANDES**

UBERABA/MG

2018

JOSÉ VAZ PINHEIRO NETO
THAINÁ KUETLIN SILVA FERREIRA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química na Universidade de Uberaba, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Aprovada em _____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA:

Nome do Professor

Nome do Professor

Nome do Professor

Dedicamos este trabalho aos nossos pais, familiares e amigos que sempre nos apoiaram e ansiaram pelo nosso crescimento acadêmico.

“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Queremos agradecer primeiramente a Deus por ter nos concedido o dom da vida e por sempre fornecer forças durante nossa jornada em busca de conhecimento.

A nossos pais que sempre estiveram ao nosso lado nos proporcionando todo suporte, amor e carinho durante nossa caminhada acadêmica.

Ao nossos familiares e amigos que contribuíram de alguma forma para que chegássemos até aqui.

Aos professores que estiveram presentes em as nossas etapas em busca de conhecimento, deixamos aqui os nossos mais sinceros agradecimentos.

Ao nosso orientador David Maikel Fernandes pela a ajuda e suporte que nos ofereceu no decorrer desse projeto.

Ao professor Mauro Begnini que nos auxiliou durante nossa caminhada até aqui.

A todos que participaram diretamente ou indiretamente durante nosso projeto, deixamos o nosso muito obrigado.

SUMÁRIO

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 DESENVOLVIMENTO..... | 16 |
| 2.1 Biocombustível..... | 16 |
| 2.2 Biodiesel no Brasil..... | 16 |
| 2.3 Pinhão manso..... | 17 |
| 2.4 Processo de Secagem..... | 19 |
| 2.5 Processo de extração da casca..... | 20 |
| 2.6 Extração do óleo..... | 20 |
| 2.6.1 Extração por prensa..... | 20 |
| 2.6.2 Extração por solvente..... | 21 |
| 2.7 Processo de transesterificação..... | 21 |
| 2.7.1 Temperatura e agitação..... | 22 |
| 2.7.2 Catalise Básica..... | 23 |
| 2.7.3 Catalise Ácida..... | 24 |
| 2.7.4 Escolha do Álcool..... | 25 |
| 2.8 Balanço de massa e energia..... | 26 |
| 3 TRAJETÓRIA METODOLÓGICA..... | 27 |
| 3.1 Extração do óleo..... | 27 |
| 3.2 Processo de transesterificação por catalise alcalina..... | 28 |
| 3.3 Caracterização do óleo e biodiesel de Pinhão Manso..... | 29 |
| 3.4 Determinação do Índice de acidez..... | 29 |
| 3.5 Determinação do índice de Iodo..... | 29 |
| 3.6 Determinação do índice de saponificação..... | 30 |
| 3.7 Determinação do peso específico..... | 30 |
| 3.8 Determinação do teor de cinzas..... | 30 |
| 3.9 Viscosidade Cinética..... | 31 |
| 3.10 Processo de neutralização..... | 31 |
| 4 DISCUSSÃO E RESULTADOS..... | 32 |
| 4.1 Rendimento da extração do óleo..... | 32 |
| 4.2 Rendimento da catalise alcalina..... | 32 |
| 4.3 Caracterização do óleo e do biodiesel de pinhão manso..... | 33 |
| 4.4 Balanço de massa..... | 35 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4.5 Eficiência energética..... | 36 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 39 |
| REFERÊNCIAS..... | 40 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Amêndoa do fruto verde..... | 18 |
| Figura 2: (a) fruto já maduro,(b) fruto seco,(c) sementes retiradas da casca,(d) sementes..... | 19 |
| Figura 3: Pressão Mecânica para extração contínua..... | 21 |
| Figura 4: Reação de Transesterificação..... | 22 |
| Figura 5: Reação de Hidrolise do éster..... | 23 |
| Figura 6: Reação de saponificação e reação de Neutralização..... | 23 |
| Figura 7: Processo de transesterificação por catalise alcalina..... | 24 |
| Figura 8: Processo de transesterificação por catalise ácida..... | 25 |
| Figura 09: Aparelho soxhlet..... | 27 |
| Figura 10: Processo de transesterificação..... | 28 |
| Figura 11: Fórmula para cálculo do PCI..... | 36 |
| Figura 12: Fórmula para o cálculo do PCS..... | 37 |
| Figura 13: Equação da eficiência energética..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Caracterização do óleo e biodiesel de pinhão manso..... | 33 |
| Tabela 2: Balanço de massa da reação de transesterificação..... | 35 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

OPM= Óleo de Pinhão Manso;

BPM = Biodiesel de Pinhão Manso;

OPMSC = Óleo de Pinhão Manso sem casca;

RESUMO

O biodiesel é uma fonte de energia limpa e renovável proveniente de biomassa. No Brasil, o desenvolvimento dessa tecnologia está ligado às crises do petróleo, ao desenvolvimento sustentável e uma alternativa de fonte de renda para a agricultura familiar. Esse trabalho possui como objetivo produzir e caracterizar o biodiesel de óleo de Pinhão Manso através da transesterificação metílica com catalise alcalina. Apesar de o Pinhão Manso ser uma planta extremamente resistente e de fácil cultivo, seu óleo possui um empecilho de apresentar um elevado índice de acidez. Assim essa matéria prima depende de um refino, que consiste em remover a casca das sementes e neutralizar o óleo com uma solução alcoólica com baixa concentração de hidróxido de sódio, desta forma um índice de acidez que seria de 10 mgKOH/g se torna 0,52 mgKOH/g. Com intuito de alcançar um elevado rendimento o processo de transesterificação foi realizado com uma agitação rigorosa, temperatura relativamente elevada de 60°C, metanol e Hidróxido de potássio. Desta forma foi possível alcançar um rendimento bruto de 93%. O biocombustível obtido possui índice de acidez de 0,45 mgKOH/g, densidade de 873kg/m³ e viscosidade cinética de 4,34mm²s⁻¹, todos os valores então dentro do determinado pela ANP, porém é necessário realizar demais testes como o teor de ésteres, número de cetatos para comprovar que o biodiesel está dentro do determinado pela ANP.

Palavras-chave: Biodiesel, Pinhão Manso, Neutralização, transesterificação, rendimento.

ABSTRACT

The biodiesel is a clean and renewable font of energy originating from biomass. In Brazil, the development of this technology came from the crisis of petroleum, sustainable development and an alternative source of income for the small agriculturist. This study has the purpose producing and typifies biodiesel of Pinhão Manso through of the transesterification using methanol and a basic catalyst. Despite Pinhão Manso been an extremely resistant plant with an easy cultivation it's oil has an obstacle: a really high acidity level. Because of this, this oil is dependent of a process of refinement, that consists in removing the shell of the seeds and neutralizing the oil with an alcoholic solution with low concentration of sodium hydroxide, so the acidity level is reduce from 10 mgKOH/g to 0,52 mgKOH/g. With the intention of achieving a high

performance, the process of transesterification was performed with a rigorous agitation, high temperature, methanol and sodium hydroxide. This way it was possible to reach a gross performance of 93%. The biofuel produced has an acidity level of 0,45 mgKOH/g, density of 873kg/m³ and kinetic viscosity of 4,34mm²s⁻¹, all this points are according with ANP standards, however is necessary to performe more tests like content of esters, number of cetares, to prove that the biodiesel is within the given standards of ANP.

Keywords: Biodisel, Pinhão Manso, Neutralize, transesterification, performance.

1. INTRODUÇÃO

Um dos pilares, do desenvolvimento e manutenção da sociedade humana é a geração e o uso de energia. Desta forma a jornada pela busca de diferentes fontes de energia, evoluiu para a busca de fontes limpas e renováveis. Seguindo este pensamento o biodiesel é uma excelente alternativa, pois de acordo com PORTELA (2011) ele é um biocombustível obtido a partir de óleos vegetais, devido a isso é uma fonte limpa e renovável.

O pinhão manso é uma planta oleaginosa da família das euforbiáceas, extremamente resistente e de fácil cultivo, resistindo a diversos climas e solos. Como é uma planta adaptada a seca, demanda de pouca quantidade de água, podendo utilizar até uma fonte de água salina, de acordo com Arruda (2004) o pinhão possui alta capacidade de produção de óleo cerca de 40% da semente é constituída de óleo. Devido a tais características o pinhão manso é uma excelente opção de matéria prima para produção de biodiesel.

O biodiesel tem sido uma boa alternativa para a diminuição no uso de combustíveis fósseis, como o diesel. Em análise comparativa feita por Silva (2006), observou-se que houve uma diminuição em cerca de 40% na emissão de fumaça, quando acrescentado o biodiesel do óleo de pinhão manso no diesel, onde notou-se também uma suavidade no ruído do motor, porém o uso definitivo do biocombustível pode causar corrosão precoce em peças de motores, por haver um alto índice de acidez no óleo de pinhão manso.

A semente de pinhão manso possui elevado teor de acidez em sua composição, com uma concentração maior em sua casca alterando a acidez total do óleo, quando extraídos juntos, por método de prensagem. Segundo Penha (2007) esse elevado grau de acidez presente no óleo, pode causar corrosão no motor de ignição. Onde deverá se fazer um processo neutralização, que é a adição de solução aquosa de Hidróxido de Sódio 18% ao óleo, porcentagem esta regularizada pela ANP.

De acordo com Knothe et al., (2006), a principal dificuldade do uso de oleaginosas para a confecção de biocombustíveis se devem ao alto teor de acidez presentes em alguns óleos, elevando assim o custo de obtenção do biocombustível pelo fato de elevarem o custo da produção, pela necessidade de neutralização dessa acidez. O presente trabalho tem como objetivo, estudar e desenvolver métodos de neutralização com baixo custo indústria, realizando também os balanços de massa e energia para produção em escala industrial.

O principal empecilho do biodiesel no Brasil, segundo PORTELA (2011) é o valor da matéria prima, pois a principal fonte é o óleo de soja, porém este também é utilizado na

alimentação, assim seu valor é elevado. Como o Pinhão Manso é tóxico, e seu cultivo não demanda de rigorosos cuidados, o óleo será de baixo valor, pois terá apenas um propósito.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Biocombustível

O interesse do desenvolvimento de tecnologias para produção de combustíveis limpos e renováveis além de possuir um cunho de manutenção da fauna e flora está intimamente ligado ao interesse de reduzir a extrema dependência do petróleo, segundo CERQUEIRA (2007) as crises do petróleo foram responsáveis pelo florescimento de diversos programas de aprimoramento de energia verde.

Devido a tais condições, o biodiesel que é um combustível produzido a partir de biomassa demonstra ser uma opção que se destaca como uma alternativa de desenvolvimento sustentável nos setores social, econômico e ambiental, de acordo com FERREIRA (2009) ele pode ser definido como uma mistura homogênea de alquilesteres de formação linear gerado a partir da transesterificação de triglicerídeos de origem animal ou vegetal.

Esta fonte de energia deriva da antiga e frustrada tentativa de utilizar óleos vegetais de maneira direta em motores à combustão, conforme FERRARI (2004) está prática é limitada devido a propriedades físicas dos lipídeos, pois estes apresentam baixa volatilidade, combustão incompleta, caráter poliinsaturado e elevada viscosidade, este conjunto de características prejudicam o funcionamento e reduzem drasticamente a vida útil da máquina. Destarte com intuito de abrandar a viscosidade e aprimorar estes aspectos negativos, distintas técnicas foram aplicadas, como diluição, craqueamento catalítico, transesterificação com rota etílica e metílica, havendo melhores resultados na redução da viscosidade e possibilitando o uso do óleo para redução de uso de diesel fóssil e com isso diminuindo significativamente a emissão de poluente na atmosfera.

O biodiesel é adquirido através do processo de redução da viscosidade dos lipídios vegetais apesar de possuir uma capacidade energética um pouco inferior ao diesel comum possui um desempenho semelhante, e de acordo com AMBROZIN (2009) o biocombustível por ser mais viscoso proporciona uma lubrificação do motor, reduzindo o desgaste nas partes móveis, além de não possuir caráter tóxico e livre de enxofre e compostos aromáticos.

2.2 Biodiesel no Brasil

O despertar do interesse do Brasil em relação ao biodiesel teve seu início por volta 1973, ano da primeira crise do petróleo, esse desenvolvimento de tecnologia e cultura de consumo foi alavancado devido a programas que tinham como intuito reduzir a dependência do

petróleo, porém de acordo com KOHLHEPP (2010) devidos a distintos fatores, porém majoritariamente por causa do baixo preço do diesel na época, os investimentos foram cortados e fatalmente o progresso das pesquisas estagnou.

Com o decorrer dos anos e as subsequentes crises energéticas, o surgimento de uma política conservação e manutenção do meio ambiente, o investimento e o desenvolvimento de tecnologias principalmente no continente europeu, e demonstrando ser uma oportunidade para fortalecer e aprimorar a agricultura familiar surge em no fim do ano de 2004 o Programa Nacional de Produção de Biodiesel. De acordo com GARCIA (2007) esse programa tornava obrigatório a mistura de biodiesel no diesel comercial brasileiro, de início foi estipulado um valor de 2%, que iria evoluir gradativamente, permitindo o mercado se estabelecer gradativamente.

Ao longo dos anos o incentivo ao uso do substituto natural do diesel prosperou, atualmente está em vigor as misturas B10, isso representa que 10% do diesel comum é na verdade biodiesel, de acordo com BRITO (2018) existe uma porção de programas, que estimulam o cultivo de plantas oleaginosas, possuindo foco na agricultura familiar, um deles é o Selo de combustível social, onde ocorre benefícios fiscais e o estado garante a compra de 80% da produção. Apesar de todos os incentivos, grande parte da matéria prima é o óleo de soja, que é proveniente da região centro oeste, e vem de grandes produtores, isso prejudica o biocombustível brasileiro, devido a competição entre o mercado alimentício.

O Brasil vem crescendo na produção de biodiesel, segundo FAPESP (2016) o país fabricou cerca de 3,9 bilhões de litros de biodiesel em 2015, sendo 76,5% desse total foi confeccionado a partir do óleo de soja, devido a sua fácil manipulação para extração de óleo, sua baixa taxa de acidez, entre outras composições que facilitam o seu manuseio. Apenas 2,4% foram feitos com matérias-primas diferentes como óleo de cozinha, dendê, pinhão manso, entre outros.

2.3 Pinhão manso

A árvore de pinhão manso é pertencente à família Euphorbiaceae, onde de acordo com Cortesão (1956) seria um arbusto de crescimento rápido, podendo chegar a 5 metros de altura, possuindo um caule liso com raízes curtas e um tronco de até 20 cm de diâmetro. Esta planta também é conhecida por *Jatropha curcas*, nome científico dado a ela.

O pinhão manso é de fácil cultivo por florescer na seca e resistir a diferentes tipos de clima e solo, segundo SATURNINO et al. (2005) a planta sobrevivi a secas extremas,

conseguindo viver por até 3 anos sem chuva, onde ela perderá suas folhas e sobreviverá com a água que fica armazenada em seu caule.

Segundo VERAS (2011) a árvore de pinhão manso também aceita irrigações com água salina ou com baixa qualidade, o que possibilita maior plantação em áreas áridas por essas áreas apresentarem naturalmente uma maior quantidade de sais em seu solo.

De acordo com DIAS et al.(2007) a planta após florescer necessita de apenas sessenta dias para fornecer frutos, enquanto verde o fruto possui um formato ovoide, onde é formado por uma cápsula trilocular amarelada (figura 1), constituído por uma casca dura que ao amadurecer se torna preta (figura 2). O peso do fruto seco pesa em torno de 1,5 a 3,0 g, no qual em torno de 53% são amêndoas e 47% faz parte da casca.

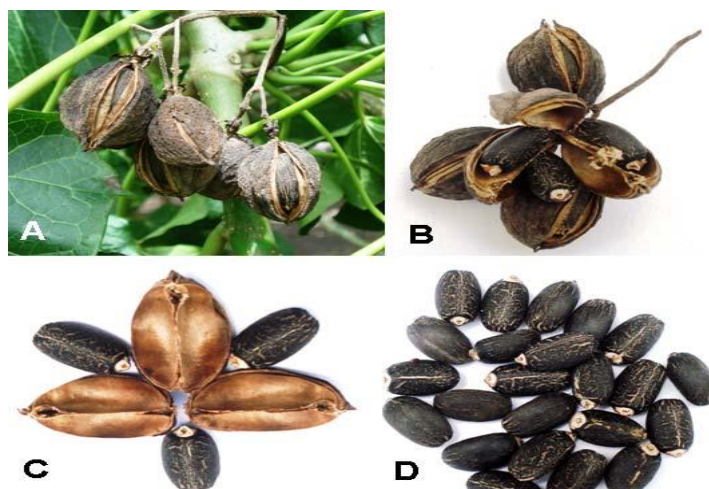
Segundo SATURNINO et al. (2005) ao se separar da casca exterior, a semente possui apenas 1,5 cm de comprimento e 1,0 cm de largura e pode chegar a pesar 0,8 g, sua amêndoa é constituída por um endosperma branco de onde pode-se extrair cerca de 35% de óleo.

Figura 1: Amêndoa do fruto verde



Fonte: TOMINAGA et al. (2007)

Figura 2: (a) fruto já maduro,(b) fruto seco,(c) sementes retiradas da casca,(d) sementes



Fonte: BARROS et al. (2007)

A semente de pinhão manso possui características peculiares que a torna tóxica para consumo, segundo MACIEL et al. (2009) a toxicidade está ligada a uma proteína chamada curcina que assemelha com a ricina presente na mamona, possui também altos teores de ésteres diterpênicos que podem causar danos à saúde humana e animal, tornando-se um cultivo bastante rentável para produção de biodiesel por não haver competitividade com a alimentação de seres vivos.

2.4 Processo de Secagem

As sementes de Pinhão Manso, recém-colhidas apresentam um elevado teor de umidade, devido a isso é necessário aplicar uma metodologia para reduzir essa quantidade de água, pois nesse momento esse componente é considerado um contaminante. O primeiro momento essa técnica é importante, pois a redução controlada do teor de umidade da semente aumenta sua longevidade e ajuda preservar a qualidade do óleo, pois com pouca água a atividade microbológica é reduzida. (NASCIMENTO; VASCONCELOS; AZEVEDO, 2009)

Semente com elevado teor de umidade geram óleos com elevada quantidade de água, essa característica é ruim para o processo de transesterificação, pois a presença desse solvente tanto na catalise alcalina quanto na catalise acida desenvolve uma reação secundaria competitiva, pois essa substancia acarreta uma reação de hidrolise do triglicerídeo e o catalisador é consumido, assim o rendimento da transesterificação é reduzido. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009)

Além disso um biodiesel não pode ser comercializado, pois a ANP determina um valor máximo de 500ppm, pois esse biocombustível também sofre uma oxidação hidrolítica, além

disso essa propriedade favorece a formação de colônias de microrganismos que podem ocasionar a oxidação dos tanques de armazenamento. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009)

2.5 Processo de extração da casca

A principal adversidade do óleo de Pinhão Manso é seu elevado índice de acidez que supera o valor determinado pela ANP, assim é necessário que o azeite passe por um processo de refino para reduzir a quantidade de ácidos livres, o mais comum é o tratamento com soluções alcoólicas de uma base. Porém um dos principais fatores da presença de ácidos livres no óleo de Pinhão Manso é realizar o processo de extração do óleo utilizando o fruto completo, pois a casca da semente é rica em ácidos. Desta forma o processo de extração da casca antes da extração do óleo é uma forma de obter uma matéria prima mais pura e melhor qualidade. (VÖLZ, 2009)

2.6 Extração do óleo

Atualmente as metodologias mais adotadas para extração de óleo a partir de sementes são o processo de prensagem que consiste em esmagar os grãos e assim remover parcialmente o óleo, e a extração por solvente que consiste em retirar o óleo por solubilização e araste. Em alguns processos é comum combinar as duas técnicas para uma alcançar um rendimento mais elevado. Em ambos os casos é demandado que as sementes estejam secas e trituradas.

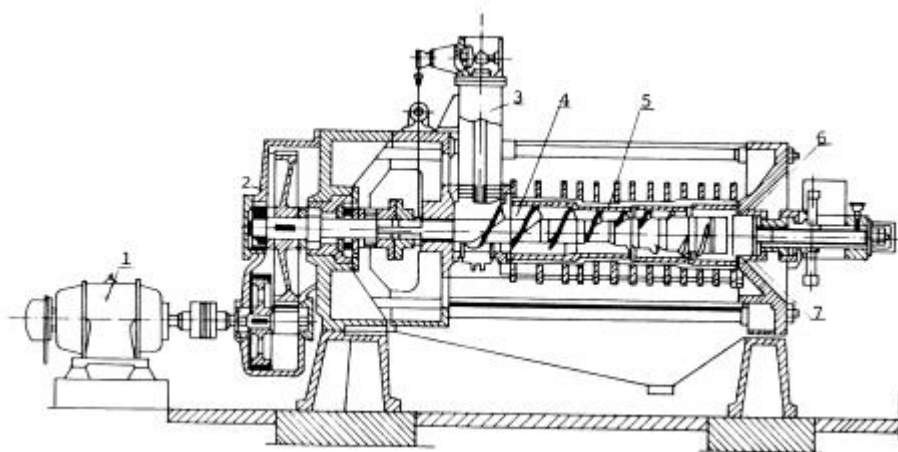
2.6.1 Extração por prensa

A técnica de prensagem de sementes para obtenção de óleo é um dos processos mais antigos, essa metodologia evoluiu com o homem dessa forma existe diferentes formas de aplicá-la, podendo ser por batelada utilizando prensas hidráulicas ou de forma contínua utilizando prensas mecânicas, o grão pode estar à temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas, como no processo de produção de óleos extra virgens. Porém em ambos os casos a técnica consiste em utilizar uma força externa para destruir as células vegetais e assim realizando a separação do óleo (parte líquida) e da torta (parte sólida). (PIGHINELLI; PARK; RAUEN, 2008)

Essa metodologia depende que as sementes estejam com a umidade controlada, pois um teor de umidade elevado reduz a fricção da massa de grãos e assim ocorre à redução do rendimento, e um teor muito baixo prejudica o funcionamento da prensa. Outro ponto é o processo demanda que os grãos sofrem um processo de fragmentação controlado, pois pedaços muito grandes reduzem o rendimento, pois a superfície de contato é menor, e partes muito pequenas dificultam a ação da prensa. A principal vantagem da extração utilizando prensas é que seu processo é apenas físico, assim a purificação e refino do óleo se tornam mais barata, porém

seu maior empecilho é seu baixo rendimento em comparação as demais técnicas. (RAMALHO; SUAREZ, 2013)

Figura 3: Pressão Mecânica para extração contínua



Fonte: FRÉ (2009)

2.6.2 Extração por solvente

O processo de extração por solvente consiste em solubilizar o óleo em solventes apolares com ponto de baixo, isso ocorre por dois mecanismos, o primeiro por dissolução simples que ocorre com as células vegetais que foram destruídas pelo processo de fragmentação e por difusão, onde o óleo atravessa as paredes celulares. Desta forma a eficiência da metodologia está ligada a alguns parâmetros, como a umidade da matéria prima, a superfície de contato e natureza e a temperatura do solvente. (RAMALHO; SUAREZ, 2013)

Com as condições ideais essa técnica possibilita a extração quase total do óleo, deixando quantidades mínimas nos fragmentos sólidos, porém esse procedimento possui alguns pontos fracos, como o custo, toxicidade e inflamabilidade do solvente, devido a isso o azeite extraído deve passar por um processo de purificação antes de ser consumido. (CAVALCANTE; SOUZA; HAMAWAKI, 2010).

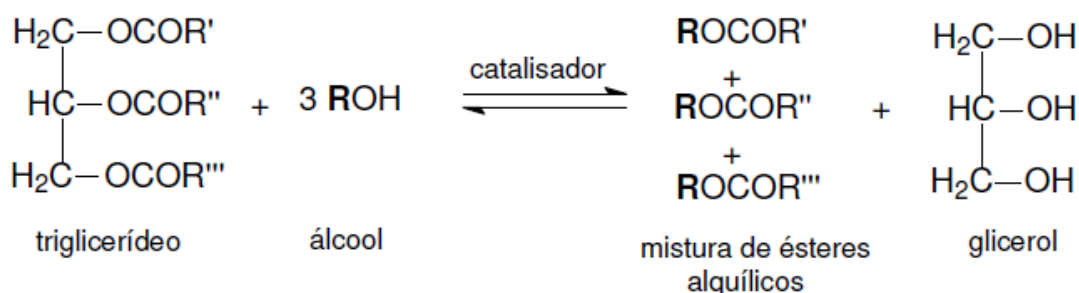
2.7 Processo de transesterificação

Atualmente a principal escolha para a produção de biodiesel, é o processo de transesterificação, assim como o próprio nome já sugere, é uma metodologia que consiste em transformar um éster, em um novo éster, esse procedimento é bastante viável, devido ocorrer em apenas uma etapa, como utiliza um catalisador a reação no geral é rápida e pode ocorrer em pressão ambiente, devido a essas características é uma técnica simples, barata que apresenta um rendimento elevado. (GARCIA, 2006)

Para produção de biodiesel através de transesterificação, é necessário uma fonte de energia, podendo ser vegetal como o óleo de soja ou animal como o sebo bovino, essa substância é constituída basicamente de triglicerídeos, ou seja, são três ácidos graxos ligados por uma molécula de glicerol, esse lipídeo é reagido com um álcool de cadeia curta, sendo geralmente metanol ou etanol, porém esse processo é lento e assim demanda do uso de um catalisador, esse por sua vez pode ser enzimático, ácido e/ou básico. O processo consiste em três reações consecutivas e reversíveis, de forma geral o triglicerídeo é quebrado em diglicerídeo e por fim em monoglicetídeo, apesar da estequiometria demonstrar que para cada mol lipídeo é necessário 3 mols de álcool é interessante trabalhar com o excesso de álcool, pois isso possibilita um aumento no rendimento da reação. (FROEHNER; LEITHOLD, 2007)

De forma sucinta, a transesterificação consiste em reduzir a viscosidade do triglicerídeo separando o éster do glicerol. Esse biocombustível produzido possui as mesmas qualidades do diesel comercial e pode ser utilizado sozinho ou em conjunto com o combustível fóssil.

Figura 4: Reação de Transesterificação



Fonte: GARCIA (2006)

2.7.1 Temperatura e agitação

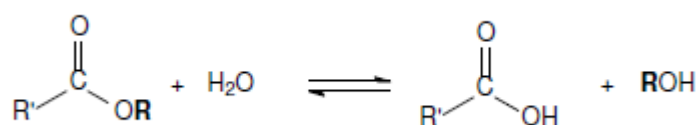
Na reação de transesterificação a temperatura e a agitação estão intimamente ligadas ao rendimento do processo. Altas temperaturas permitem alcançar rendimentos superiores em menor tempo de reação, porém isso demanda de energia, então é necessário avaliar se a economia de tempo é superior ao gasto energético. A agitação vigorosa é responsável pela homogeneização da mistura entre o álcool e o óleo vegetal, esse processo é de extrema necessidade para alcançar uma elevada produtividade, porém após alcançar uma mistura uniforme, a agitação vigorosa pode ocasionar a disseminação de pequenas quantidades de glicerol, assim a separação do glicerol do éster demandará de mais tempo. (GERIS; SANTOS; AMARAL, 2007)

2.7.2 Catalise Básica

A metodologia de catalise básica é amplamente aplicada na indústria para produção de biodiesel, pois a reação de transesterificação catalisada por uma base demonstra elevado rendimento, não demanda de elevadas temperaturas, seu tempo de reação é inferior em relação os catalizadores ácidos, é uma substancia de fácil manuseio e não é tão agressiva aos equipamentos. (SUAREZ, 2006)

Os hidróxidos e alcóxido de potássio ou sódio são as opções básicas mais comuns e mais utilizadas, geralmente opta-se pelo alcóxido, pois quando o hidróxido entra em contato com o álcool ocorre à formação de um alcóxido e a liberação de água, e água no processo de transesterificação é considerado um contaminante, pois ela acarreta a hidrolise dos ésteres graxos formando ácidos graxos, isso consome parte do catalisador empregado e assim reduz o rendimento da técnica. (PORTELA, 2015)

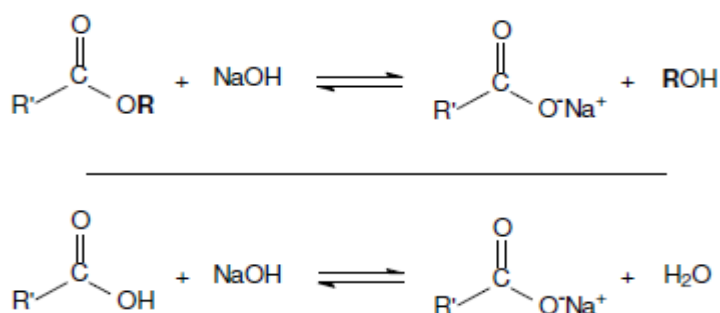
Figura 5: Reação de Hidrolise do éster



Fonte: GARCIA (2006)

Além disso, o uso de catalizadores básicos possui outro empecilho, que é a formação de sabão, esse processo ocorre majoritariamente por duas razões, a primeira é a neutralização dos ácidos graxos livres do óleo e a saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres, ambas reações secundárias são competitivas pois além de consumirem parte do catalisador, geram emulsões que dificultam a separação dos produtos e a purificação do biocombustível. (GARCIA, 2006)

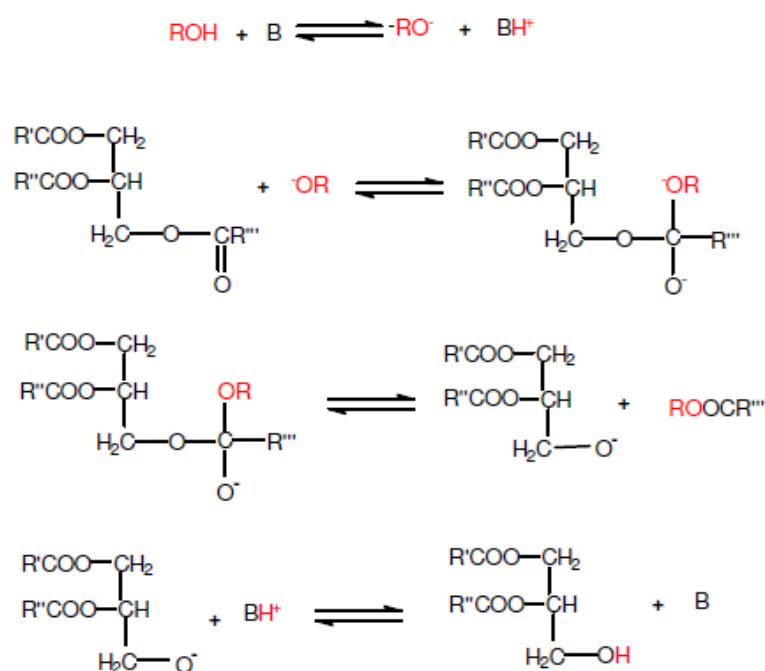
Figura 6: Reação de saponificação e reação de Neutralização



Fonte: GARCIA (2006)

O processo de catalise inicia-se quando o catalisador básico entra em contato com o álcool, formando o catalisador protonado e um alcóxido que é a parte reativa, esse alcóxido realiza um ataque nucleotídeo a uma carbonila de um triglicerídeo gerando um complexo tetraédrico intermediário, esse intermediário passa por um rearranjo e forma um anión diglicerídeo e um éster monoalquílico. Assim esse acido conjugado é desprotonado, formando um diglicerídeo e regenerando a base inicial, que por sua vez irá reagir com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo, os diglicerídeo e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo processo catalítico. (ENCARNAÇÃO, 2008)

Figura 7: Processo de transesterificação por catalise alcalina



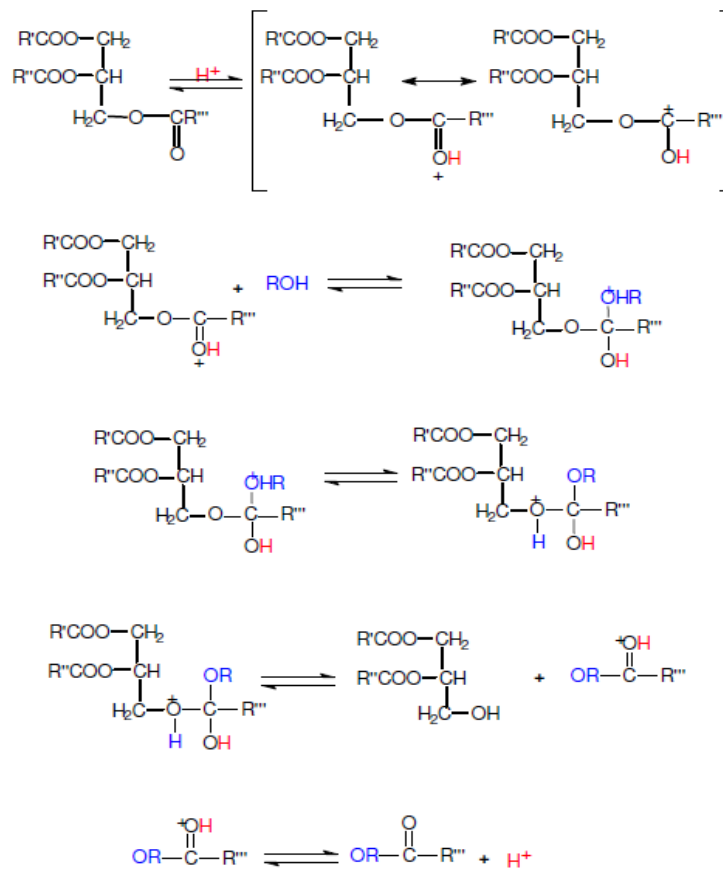
Fonte: GARCIA (2006)

2.7.3 Catalise Ácida

A técnica de transesterificação por catalise ácida é muito empregada, porém diferente da catalise alcalina essa técnica é mais situacional, pois em alguns casos especiais ela consegue desenvolver rendimentos superiores às demais opções, um exemplo disso é quando o óleo ou gordura é rico em ácido ricinolêico. Entretanto essa metodologia possui alguns inconvenientes, como a elevada razão molar entre o álcool e óleo, seu longo período de síntese e quando há a presença de água no meio que provoca uma reação secundária competitiva, que consiste na hidrólise do triglicerídeo, assim reduzindo a rendimento do processo. (SUAREZ, 2006)

Inicia-se o processo com a dissociação do ácido, que libera H^+ no meio, essa substância instável provoca um ataque eletrofílico a carbonila de um triglicerídeo, assim ocorre a formação de uma carbocátion. Esse carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico, assim ocorre a liberação de um diglicerídeo, um éster graxo e ocorre a regeneração do H^+ . Os diglicerídeos e monoglicerídeos produzidos sofrem os mesmos processos para serem convertidos em ésteres. (COSTA, 2011)

Figura 8: Processo de transesterificação por catalise ácida



Fonte: GARCIA (2006)

2.7.4 Escolha do Álcool

O processo de transesterificação demanda de uma razão molar entre álcool e óleo vegetal, essa proporção não interfere nas propriedades físico-químicas do biocombustível, porém um excesso de álcool na reação possibilita um aumento no rendimento, porém um excedente elevado dificulta a separação do glicerol, assim as razões molares mais efetivas variam de 6:1 até 12:1. (PAIVA, 2010).

Dentre as opções de álcool, o metanol é mais vantajoso, pois possui um elevado rendimento independente do catalisador escolhido, permite a separação do glicerol e possui

baixo teor de humidade, porém é uma substância tóxica. O etanol é uma opção viável, porém a metodologia se torna mais trabalhosa, isso se deve majoritariamente devido a umidade e a dificuldade de separação do glicerol. (GARCIA,2006).

2.8 Balanço de massa e energia

O balanço de massa é considerado como a lei das conservações de massa, conhecido como a lei de Lavoisier pela frase “Na natureza nada se cria tudo se transforma”.

Segundo HIMMELBLAU (2011) o balanço de massa é utilizado para a determinação de entrada de matérias primas onde se estipula a saída de produto, demonstrando perdas ou acúmulos de matéria no processo, caso haja. O balanço de massa é utilizado para se concluir sobre a eficiência de projeto, pois quanto mais perda ou acúmulo existir, menos será sua taxa de eficiência. Esse cálculo é feito usando a fórmula da seguinte equação:

$$\text{Balanço Geral: } \sum F \text{ entrada} - \sum F \text{ saída} = M \text{ acumulada} \quad (1)$$

Balanço individual:

$$\sum F_j - \text{entrada} - \sum F_j \text{ saída} + [M_j - \text{gerada} - M_j \text{ consumida}] \text{tempo} = M_j - \text{acumulada} \quad (2)$$

Segundo FELDER (2012), após os cálculos serem efetuados, a possibilidade de concluir como a reação química ou operações unitárias estão se comportando no processo de maneira efetiva é muito maior. Este recurso também pode ser utilizado para dimensionar equipamentos, redefinir escalas de produção e definir rendimentos do projeto.

Segundo HIMMELBLAU o balanço de energia é determinado pela primeira lei da termodinâmica que afirma que, “a variação do conteúdo energético de um sistema fechado é a diferença do calor fornecido ao trabalho realizado pelo sistema”. Este cálculo é efetuado para estimar o gasto ou consumo energético de uma planta industrial, para verificação de eficiência, identificando possíveis perdas no processo, o que pode aumentar significativamente o custo da produção industrial, elevando o preço do produto final, pelas perdas ocorridas no projeto. Este cálculo é efetuado pela utilização da seguinte equação:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} M_i + E_i + Q + W \quad (3)$$

3 TRAJETÓRIA METODOLÓGICA

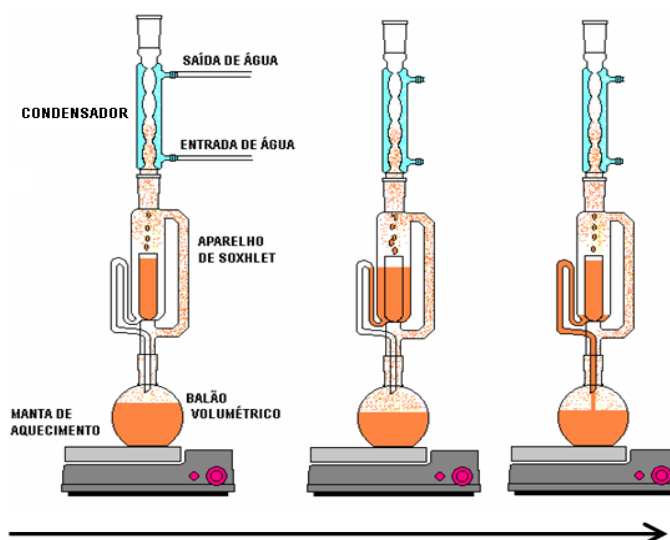
3.1 Extração do óleo

Para o desenvolvimento da metodologia as sementes foram depositadas em uma estufa com ventilação, durante um período de 8 horas a uma temperatura constante de 40°C, optou-se por temperaturas amenas para reduzir os danos mecânicos a semente e assim preservar a qualidade de seu óleo.

Com as sementes secas, elas foram fragmentadas em um moinho de facas, tornando possível a separação da casca e da poupa de forma manual, assim evitando que os ácidos graxos da casca fossem extraídos juntamente com o óleo de Pinhão Manso. A poupa retornou ao moinho para sua fragmentação completa, pois o rendimento dessa técnica está proporcionalmente ligado à área de superfície.

Assim 100 gramas da poupa de semente de Pinhão Manso foram pesados e depositados em um papel filme, esse papel foi dobrado para permanecer fechado durante todo processo, assim esse cartucho foi depositado em um extrator soxhlet. O solvente utilizado foi o hexano, pois seu ponto de ebulição é baixo assim seu vapor é menos agressivo ao óleo, desta forma 120 ml de solvente foi depositado dentro do soxhlet. Assim o processo de extração durou cerca de 5 horas em temperatura constante de 70° C. (SANTOS; ALVES; FIGUEIRÊDO, 2004)

Figura 9: Aparelho soxhlet



Fonte: GASTALDI (2010)

Com o fim da metodologia de extração obteve-se uma mistura homogenia de óleo e hexano, assim a mistura ficou em uma estufa a 70°C por um período de 4 horas, para a retirada total do solvente.

3.2 Processo de transesterificação por catalise alcalina:

A metodologia para produção de biodiesel de Pinhão Manso pode-se dividir em três etapas. A primeira parte consistiu em coletar 100 gramas de óleo de Pinhão Manso e deposita-las em um reator para que sua temperatura fosse elevada para os 60°C. Enquanto isso 40 ml de metanol e 1,8 gramas de hidróxido de potássio foram depositados em outro reator, a mistura foi exposta há agitação até se tornar homogenia, optou-se pelo metanol devido a sua maior eficiência, e o hidróxido de potássio foi selecionado devido a sua eficiência ser superior de um catalizador acido e a formação de sabão é inferior se comparada com o hidróxido de sódio. (CORDEIRO et al., 2010)

Na segunda etapa do processo, a mistura homogenia de hidróxido de potássio e metanol foi adicionada ao azeite já aquecido, essa mistura foi mantida a 60°C e a constante agitação até o fim da reação de transesterificação, que durou cerca de 40 minutos.

Figura 10: Processo de transesterificação



Fonte: Autores (2018)

A ultima etapa consistiu em depositar os produtos da reação em um funil de decantação, onde a mistura permaneceu por 24 horas, no outro dia foi possível separar o glicerol

do éster, assim o biodiesel passou por um processo de lavagem, onde ele foi lavado com água quente com o pH levemente ácido, assim novamente o biocombustível permaneceu por 24 horas em um funil de decantação, para ocorrer a separação da água do éster, por fim o biocombustível foi levado para uma estufa a 100°C por um curto período de tempo para eliminar a água residual. (OLIVEIRA et al., 2013)

3.3 Caracterização do óleo e biodiesel de Pinhão Manso

A metodologia adotada para determinar as características tanto do azeite quanto do biocombustível de Pinhão manso segue o regulamento técnico da ANP numero 1/2008 contida na resolução 7/2008. Todos os testes foram realizados em triplicata o resultado final foi obtido através da media aritmética dos processos individuais.

3.3.1 Determinação do Índice de acidez

O índice de acidez é a quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos livres presentes na substancia. Para esse processo coletou-se 2 gramas de biodiesel, essa massa foi depositada em um erlenmeyer e assim foi diluída em 25 ml de álcool etílico neutro, como indicador foi adicionado fenolftaleína a 1%, essa mistura foi titulada em uma solução de NaOH com concentração de 0,1 m. Essa análise foi realizada em triplicata.

$$\text{Índice de acidez} = [(V_a - V_b) \times FC \times 5,61] / \text{massa da amostra} \quad (4)$$

Onde V_a é o volume (ml) gasto de solução de NaOH na amostra, V_b é o volume (ml) gasto de solução de NaOH no branco, FC é o fator de correção da solução de NaOH, o índice de acidez é nas unidades de mgKOH/g.

Essa característica é de extrema importância pois em quantidade elevada provoca efeitos negativos tanto no óleo, pois o processo de catalise básica apresentará um rendimento inferior, e em um biodiesel provocará o desgaste precoce dos componentes metálicos do motor. (OLIVEIRA ET AL,2012).

3.3.2 Determinação do índice de Iodo

O índice de iodo demonstra o grau de instauração da substancia. Para o teste coletou-se 2 gramas de óleo, que foram depositados em um frasco âmbar, nesse mesmo frasco adicionou-se 15ml de clorofórmio e 25 ml de reagente de Wjis, homogeneizou-se a mistura e assim ela repousou durante 15 minutos em um local com ausência de luz, após esse tempo adicionou-se 15

ml de KI e 100 ml de água destilada, a mistura foi titulada com tiosulfato de a 0,1 N até a solução ganhar uma coloração amarela, assim adicionou-se 2 ml de solução de amido e a titulação prosseguiu até o desaparecimento da coloração azul. Para a determinação do índice esse mesmo processo foi realizado em um branco. Esse processo foi realizado em triplicata.

$$\text{Índice de iodo} = [(V_c - V_d) \times N_{Na} \times FCT \times \text{Peso molar do iodeto de potássio}] / \text{Massa da amostra} \quad (5)$$

Onde V_c é o volume (ml) gasto na titulação da amostra, V_d é o volume (ml) gasto na titulação do branco, N_{Na} é a normalidade do $Na_2S_2O_3$, FCT é o fator de correção do tiosulfato de sódio.

3.3.3 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação é uma forma de verificar o peso médio da substancia. Para isso pesou-se 2 gramas de óleo que foram depositados em um erlenmeyer e assim foi diluída com 25 ml de solução alcoólica de KOH, as amostras foram colocadas em um condensador de fluxo por 1 hora, com o tempo decorrido e as amostras em temperatura ambiente adicionou-se fenolftaleína e titulou-se as amostras com HCl 0,5 N até a cor rósea desaparecer.

$$\text{Índice de saponificação} = [(V_e - V_f) \times CHCl \times 28] / \text{massa da amostra} \quad (6)$$

Onde V_e é o volume gasto de HCl na titulação da amostra, V_f é o volume gasto na titulação do branco, $CHCl$ é a concentração de HCl.

3.3.4 Determinação do peso específico

Para determinar a densidade, foi utilizado um picnometro, para o desenvolvimento da técnica foi determinado o peso do picnometro vazio e seco, assim determinou-se o peso do picnometro cheio de água para confirmar o volume da vidraria e por fim o peso do picnometro cheio da substancia desejada.

$$\text{Densidade} = (M_{po} - M_{pv}) / \text{volume do picnometro} \quad (7)$$

3.3.5 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas demonstra a quantidade de impurezas presentes na substancia. Para isso pesou um cadinho de porcelana vazio e seco, após isso pesou cerca de 100gramas de amostra no

cadinho previamente pesado, assim depositou-se a vidraria em uma mufla, por um período de 4 horas a uma temperatura de 500°C.

$$\% \text{ Cinzas} = \{[(\text{Peso do cadinho} + \text{amostra}) - (\text{peso do cadinho})] / \text{peso da amostra úmida}\} \times 100$$

(8)

3.3.6 Viscosidade Cinética

Para a análise da viscosidade utilizou-se um viscosímetro, assim aqueceu-se cerca de 70 ml de amostra até 40°C e por fim esse volume foi depositado dentro do viscosímetro, para quantificar o tempo de escoamento utilizou-se um cronometro.

$$\text{Viscosidade} = (\pi \times p \times d^4 \times V_p) / (128 \times L \times m) \quad (9)$$

Onde p é a densidade do fluido, d é o diâmetro do capilar, V_p é a queda de pressão obtida no capilar, L o comprimento do capilar e m a taxa mássica do fluido que escoou pelo capilar.

3.4 Processo de neutralização

A neutralização de óleos vegetais, é realizada para que haja uma queda na quantidade de ácidos graxos livres, que estão diretamente ligados com a elevação do índice de acidez. Este processo consiste em adicionar uma base forte, normalmente hidróxido de sódio, onde há uma reação com os ácidos graxos livres transformando-os em sabão. (MORAIS et al.,2001)

Para o processo de neutralização ocorrer, foi necessário utilizar 100 g do azeite de pinhão manso bruto e uma solução aquosa com 20 g de NaOH, onde foi-se adicionando essa mistura aquosa vagarosamente e sob leve agitação, devido à alta capacidade de saponificação do óleo. Após a neutralização ocorrer, foi necessário levar a mistura à uma centrifuga à 2000 rpm, durante 15 minutos para ocasionar a decantação do sabão. Posteriormente o óleo já finalizado, foi colocado em um funil de decantação para lavagem, com intuito de remoção de impurezas.

4 DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.1 Rendimento da extração do óleo

No início do processo de extração de óleo pode-se observar a mudança da coloração do solvente para um tom amarelado, esse fenômeno é observado durante as primeiras 4 horas de experimento, as demais duas horas o solvente permanece em sua coloração padrão, esse último período é dedicado a extração de resíduos de óleo.

A metodologia demonstrou resultados satisfatórios, pois em 100 gramas de sementes secas e trituradas foi possível obter 34,7 gramas de óleo de Pinhão Manso. Um resultado que aparenta ser baixo, porém deve-se levar em consideração que por volta de 36% a 40% da semente é constituída de óleo. (SOUZA et al., 2009)

Seguindo esse pensamento e considerando que nas 100 gramas de sementes por volta de 40 gramas é óleo, 34,7 gramas são equivalentes a 86,75%, demonstrando assim um rendimento próximo de 90%. Esse valor relativamente elevado está intimamente ligado ao tempo que o processo levou e a escolha de utilizar solvente para extração.

4.2 Rendimento da catalise alcalina

O processo de transesterificação contou com o conjunto de variáveis que possuem o intuito de alcançar um rendimento elevado. Deste o tempo de reação, escolha do álcool e até a escolha da catalise básica, pois mesmo que o índice de acidez do óleo de Pinhão Manso sem casca seja elevado para a produção de biodiesel não é algo exacerbado, assim as reações secundárias não apresentam grande impacto. Além do mais que a catalise ácida contribui para o aumento do índice de acidez do biocombustível. (VÖLZ,2009)

Desta forma com 100 gramas de OPMSC foi possível produzir 93,47 gramas de biodiesel. A partir dessas duas informações é possível quantificar o rendimento da reação.

Uma maneira de obter o rendimento é relacionar a massa de biodiesel obtida com a massa de óleo, que nesse caso resultou em um rendimento bruto de 93,47%.

$$\text{Rendimento} = (\text{Massa Biodiesel}/\text{Massa de óleo}) \times 100 \quad (10)$$

Outra forma é relacionar o número de mols do óleo com o número de mols do biodiesel. Para essa técnica é necessário conhecer a massa molar de todos os participantes da reação, para massa molar do óleo de Pinhão Manso adotou-se 885,4 g/mol, que é um valor padrão para triglicerídeos, a massa molar do metanol e do glicerol provem da literatura, são respectivamente 32,04 e 92,093822 g/mol, com essas informações é possível quantificar a massa molar média do

biodiesel. A reação de transesterificação ocorre com a seguinte proporção, 1 mol de triglicerídeo, para 3 mols de metanol, formando 1 mol de glicerol e 3 mols de éster.

$$\text{Massa molar do biodiesel} = \text{Massa do óleo} + \text{Massa metanol} - \text{Massa glicerol} / 3 \quad (10)$$

Assim calculou-se que a massa molar média do biodiesel produzido é de 296,4754 g/mol. Desta forma foi calculado a massa de biodiesel caso o rendimento da reação fosse 100%, para isso foi convertido os 100 g de OPM em seus respectivos 0,11294 mols de OPM, como a proporção da reação é de 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de biodiesel, isso representa 0,3388 mols de BPM, esses mols são iguais a 100,4547 g de BPM. Assim como 100,4547 g BPM representam 100% de conversão os 93,47 g BPM representam 93,046% de rendimento.

Os rendimentos encontrados são próximos, porém o de 93,046% é o que se aproxima mais do rendimento real. Porém ambos os rendimentos encontrados devem ser considerados bruto, pois em sua composição existe a presença de resíduos dos demais componentes da mistura como óleo de Pinhão Manso, metanol, que não foram quantificados.

4.3 Caracterizações do óleo e do biodiesel de pinhão manso

O óleo e o Biodiesel de Pinhão Manso foram caracterizados e comparados com os dados regulamentares da ANP, resultados se encontram na tabela 1.

Tabela 1: Caracterização do óleo e biodiesel de pinhão manso

| Caracterização | Óleo | | Normas ANP | Unidades |
|-------------------------|--------------|-----------|------------|---------------------------------|
| | Neutralizado | Biodiesel | | |
| Índice de acidez | 0,52 | 0,45 | máx. 0,5 | mgKOH/g |
| Índice de iodo | 115,45 | 114,75 | Anotar | gI/100g |
| Índice de saponificação | 183,5 | 193,53 | *NC | mgKOH/g |
| Densidade a 20°C | 920 | 873 | 850 - 900 | Kg/m ³ |
| Teor de cinzas | 0,09 | 0,018 | 0,020 | % |
| Viscosidade cinética | 33,47 | 4,347 | 3,0 a 6,0 | mm ² s ⁻¹ |

*NC = Não citado

Fonte: Autores (2018)

O índice de acidez do biodiesel é considerado uma das análises mais importantes pois altos níveis desse índice podem ser considerados um problema, uma vez que causa oxidação e corrosão de motores.

Pôde-se observar que o óleo possui um elevado índice de acidez presente em sua composição, onde foi necessário efetuar uma neutralização para obter-se uma queda nesse índice. O óleo de pinhão manso bruto apresentava uma acidez média de 0,90 mgKOH/g.

Após o processo de neutralização do azeite ocorrer, o índice passou a apresentar um nível de 0,52 mgKOH/g. Posteriormente deu-se início ao processo de transesterificação, onde pôde-se observar que a presença do catalisador alcalino auxiliou na queda desse nível, apresentando dentro dos parâmetros estipulados pela ANP.

O índice de iodo caracteriza as cadeias de ácidos graxos insaturados, presente na composição do óleo, pois cada dupla ligação de ácidos graxos pode possuir até dois átomos de halogênio (MORETTO; FETT, 1986). Este índice não há parâmetro apresentados pela ANP.

A metodologia de saponificação é efetuada para observar quanto material alcalino é necessário para alterar óleos ou lipídeos em sabão. A diferença apresentada entre o óleo e o biodiesel, pode ter ocorrido pela presença do catalisador alcalino, pois além de se obter biodiesel, pode ocorrer a transformação de uma pequena porcentagem do óleo em sabão.

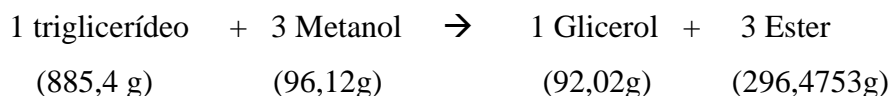
A densidade e a viscosidade cinética são responsáveis pela boa injeção do biocombustível no motor, um biodiesel muito viscoso pode acarretar problemas de entupimentos de peças, devido à baixa queima durante o funcionamento do motor. A densidade e a viscosidade deste biodiesel se apresentaram dentro das regulamentações da ANP, em ambos os casos.

O teor de cinzas é calculado para determinar a quantidade de sais minerais remanescente após a queima total do material orgânico, onde se houver índices muito elevados, podem causar entupimento de peças presente no motor devido ao excesso de “fuligem” liberada em uma queima incompleta. O biodiesel de pinhão manso possui altas taxas de cinzas ao ser realizado inflamação do biocombustível.

O teor de cinzas é calculado para determinar a quantidade de sais minerais remanescente após a queima total do material orgânico, onde se houver índices muito elevados, podem causar entupimento de peças presente no motor devido ao excesso de “fuligem” liberada em uma queima incompleta. O biodiesel de pinhão manso apresentou níveis de cinzas dentro do permitido pela ANP.

4.4 Balanço de massa

O processo de transesterificação aplicado, pode ser dividido em 2 etapas, com duas reações distintas, a primeira é a reação entre o catalizador e o metanol para formação do alcóxido, o rendimento desse processo é próximo de 100%. A segunda reação é a conversão do triglicerídeo em éster, que tem um rendimento bruto de 93,046%. Levando esses dois parâmetros em consideração, é possível calcular os demais produtos finais.



Desta forma, apenas 93,046 g dos 100 g de OPMSC são consumidos no processo de reação, assim 6,954 gramas de OPMSC não são consumidos da reação principal.

O metanol foi colocado em excesso para proporcionar um rendimento mais elevado, porém seu consumo na reação é proporcional ao consumo do OPMSC, assim de seus 40 ml iniciais, ou 31,68g apenas 10,10128g são consumidos, os demais 21,2987g não são consumidos, e como sua pureza era de 99,3%, 0,22176g são de impurezas que não participam da reação.

$$\text{Massa de Metanol} = (93,047\text{g} \times 96,12\text{g}) / 885,4\text{g}$$

O glicerol produzido segue o rendimento bruto e é proporcional ao consumo de OPMSC, assim é formado 9,677 g de glicerol.

$$\text{Massa de glicerol} = (93,047\text{g} \times 92,02\text{g}) / 885,4\text{g}$$

Como o Hidróxido de Potássio é um catalisador ele não participa da reação de transesterificação, porém sua pureza era de 85%, assim 1,53g são de KOH e 0,27 g são de impurezas.

Tabela 2: Balanço de massa da reação de transesterificação

| Reagentes | Produtos |
|---------------------|----------------------|
| 100 g de OPMSC | 93,47 g de BPM |
| 31,458g de Metanol | 21,2987 g de Metanol |
| 1,53 g de KOH | 1,53 g de KOH |
| 0,49 g de impurezas | 0,49 g de impurezas |
| | 9,677 g de glicerol |
| | 6,954 g de OPMSC |
| Total | Total |
| 133,47g | 133,42g |

Fonte: Autores (2018)

4.5 Eficiência energética

Esse parâmetro relaciona o gasto energético para produzir com a produtividade energética do produto. Nesse estudo será a quantidade de energia que a queima do biodiesel de Pinhão Manso libera, com a quantidade de energia necessária para manter os equipamentos funcionando para o desenvolvimento da transesterificação.

Para o cálculo do gasto energético, quantificou-se a energia necessária para o funcionamento da manta aquecedora e da estufa.

$$E_m = V \times A \times T \quad (11)$$

$$E_e = V \times A \times T \quad (12)$$

Nesse caso o E_m é a energia investida da manta, E_e energia investida na estufa, V é a ddp, A é a corrente e T o tempo em que o equipamento ficou ativo.

$$E_m = 110V \times 0,9 A \times (40\text{min} \times 60\text{s})$$

$$E_m = 110 A.R \times 0,9 A \times 2400 \text{ s}$$

$$E_m = 237600 \text{ J}$$

$$E_e = 110V \times 5 A \times (60\text{min} \times 60\text{s})$$

$$E_e = 1980000 \text{ J}$$

Assim a energia total empregada é de 2217,6 KJ.

Para quantificar a quantidade de energia liberada com a queima do biocombustível é necessário o poder calorífico, ou seja, é a quantidade de energia interna contida no combustível, mais precisamente é necessário o PCI, que é o poder calorífico inferior, que é a quantidade de calor que pode-se produzir em 1 kg de combustível, quando este entra em combustão e os gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, não permitindo que a umidade na combustão seja condensada. (JÚNIOR,2010).

Figura 11: Formula para calculo do PCI

$$PCI = PCS - H_v(m_{H_2O}(kg))$$

Fonte: JÚNIOR (2010)

O H_v é a junção entre o calor de aquecimento com o calor latente de vaporização da água (540 kcal/kg). O PCS é a quantidade de energia obtida com a queima de 1 kg de combustível, porem os gases de combustão são condensados.

Figura 12: Formula para o calculo do PCS

$$PCS = \frac{618000}{IS} - 0,08 \times II - 430$$

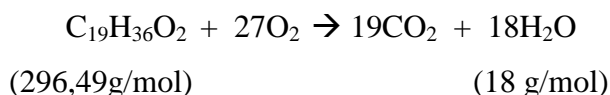
Fonte: JÚNIOR (2010)

Onde IS é o índice de saponificação e II é o índice de iodo.

$$PCS = (618000/195,53) - (0,08 \times 114,75) - 430$$

$$PCS = 2724,46 \text{ Kcal/mol}$$

Para o calculo do PCI é necessário previamente calcular a massa de água produzida na combustão do biocombustível, como representante do biodiesel escolheu o Oleato de metilo devido as proximidades das substancias.



$$\text{Massa de água} = [(18\text{g/mol} \times 18) \times 93,47\text{g}] / 296,49$$

$$\text{Massa de água} = 102,14267\text{g} = 0,10214267 \text{ Kg}$$

Hv = calor de aquecimento + calor latente

$$Hv = m \times c \times (T_2 - T_1) + (540 \text{ kcal/kg})$$

$$Hv = 0,10214267 \text{ Kg} \times (1 \text{ kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C} \times (100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})) + 540 \text{ kcal/kg}$$

$$Hv = 63,3284 \text{ kcal}$$

$$PCI = PCS - Hv$$

$$PCI = 2724,46 \text{ Kcal/mol} - 63,3284 \text{ kcal}$$

$$PCI = 2661,1316 \text{ Kcal/mol}$$

Por fim a eficiência energética pode ser calculada através da seguinte equação.

Imagem 13: Equação da eficiência energética

$$\eta_{E,BSB} = \frac{m_B \times PCI(\text{monoésteres})}{E_{(\text{Total})}}$$

Fonte: JÚNIOR (2010)

$$N = (0,3152\text{mols} \times 2661,1316\text{Kcal/mol}) / (2217,6/4,184)$$
$$N = 1,5825$$

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O cultivo da planta de pinhão manso se mostra muito rentável devido a sua fácil adaptação em diferentes condições de clima e irrigações, além da semente apresentar altos níveis de rendimento na extração de óleo.

A extração do óleo de Pinhão Manso apresentou um elevado rendimento, porém esse processo pode ser otimizado, utilizando a extração por prensa antes de aplicar o solvente, pois o valor de mercado do solvente é elevado, assim a extração física que possui um rendimento inferior removeria parte do óleo, e o solvente seria aplicado apenas para extração o porcentual restante da torta, assim o volume de solvente demandado seria inferior e o custo total do procedimento menor.

Além disso a produtividade do biocombustível produzida foi de 1,53, isso demonstra que seu processo de produção é rentável e que sua queima irá produzir mais energia do que foi investido em sua produção.

O biodiesel de pinhão manso apresentou altos níveis de rendimento bruto e análises dentro do permitido pela ANP, porém para que o biodiesel possa ser considerado eficiente em sua composição, é necessário realizar todas as análises regulamentares da ANP e apresentar índices, dentro dos parâmetros estabelecidos pelo órgão.

REFERÊNCIAS

ARRUDA, F. P. de.; Beltrão, N. E. de M.; Andrade, A, P. de.; Pereira, W. E.; Severino, L. S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) como alternativa para o Semi-Árido nordestino. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas*, v.8, p.789-799, 2004.

BASTOS, Rafaela Koglin. INFLUÊNCIA DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA SOBRE A ACIDEZ NO ÓLEO DO PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas L.*). 2013. 52 f. Monografia (Especialização) - Curso de Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Palotina - Pr, 2013.

CARVALHO JÚNIOR, Rui Miguel de. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de Microalga por Metanólise**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CAVALCANTE, Anaísa Kato; SOUZA, Larissa Barbosa de; HAMAWAKI, Osvaldo Toshiyuki. **Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet**. 2010. 8 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CERQUEIRA, Luiz Fernando; **Dinâmica da Inflação do Brasil**.2006; Texto para discussão, UFF; Acesso: 10 out. 2018

CORDEIRO, Claudiney Soares et al. CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL). *Química Nova*, Curitiba, v. 34, n. 3, p.477-486, 29 set. 2010.

CORTESÃO, M. **Culturas tropicais: plantas oleaginosas**. Lisboa: Clássica, 1956. 231p.
COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. 2011. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Embrapa Agroenergia, Brasília, 2011. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/918436/1/doc07.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

DIAS, L. A. S. et al. **Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) para produção de biobiesel**. 1.ed. Viçosa: UFV, 2007.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **GERAÇÃO DE BIODIESEL PELOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROESTERIFICAÇÃO, UMA AVALIAÇÃO ECONÔMICA**. 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://186.202.79.107/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

FAPESP; **ÓLEO PARA BIODIESEL**. Fapesp: Pesquisa Fapesp, jul. 2015. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/07/14/oleo-para-o-biodiesel/>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

FELDER, Richard M. Princípios elementares dos processos químicos. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.; **Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química Nova 2005, 28, 19-23.

FROEHNER, Sandro; LEITHOLD, Juliana. **TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA E DENSIDADE**. 2007. 4 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://unesp.homolog.scielo.br/pdf/qn/v30n8/a38v30n8.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bacharelado em Química., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249523/1/Garcia_CamilaMartins_M.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2018.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GERIS, Regina; SANTOS, Nádia Alessandra Carmo dos; AMARAL, Bruno Andrade. **BIODIESEL DE SOJA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA**. 2007. 4 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

HIMMELBLAU, David Mautner. Engenharia Química, Princípios e Cálculos. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. MODY, David; STRONG, David S.. Na Overview of Chemical Process Design Engineering. Canada: Library of Queen's University, 2011. P 324-331.

JUSTI, Gabriel Henrique. **Balanço de massa**, 2012. P 21.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

KOHLHEPP, Gerd; **ANÁLISE DA SITUAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL E BIODIESEL NO BRASIL**. Estudos Avançados: Usp, 01 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/eav/article/view/10476>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. **Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils**. Bioresource Technology, v. 80, p. 53-62, 2001.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. 2009. 8 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044>. Acesso em: 14 nov. 2018.

MACIEL, F. M.; LABERTY, M. A.; OLIVEIRA, N. D.; FELIX, S. P.; SOARES, A. M. S.; VERICIMO, M. A.; MACHADO, O. L. T. A new 2S albumin from *Jatropha Curcas* L., seeds and assessment of its allergenic properties. *Peptides*, New York, v. 30, n. 12, p. 2103-2107, 2009

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 2001, 60(1):p 23-33.

MORETTO, E.; FETT, R. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. Florianópolis: UFSC, 1986.

NASCIMENTO, Ulisses Magalhães; VASCONCELOS, Antônio C. S.; AZEVEDO, Eduardo Bessa. **Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas**. 2009. 8 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000400004&script=sci_arttext>. Acesso em: 14 nov. 2018.

OLIVEIRA, Diogo Muller de et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p.735-737, 06 mar. 2013.

OLIVEIRA, et al. **OBTENÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE Moringa Oleífera Lam**. 2012. 14 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

PAIVA, Eduardo José Mendes de. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. 176 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-26092012-171745/en.php>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

PENHA, M. da N. C. et al. **Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão**. Maranhão, 2007. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/13.pdf>>. Acesso em: 10 de out. de 2018

PEREIRA, Flávio Marcos de Melo. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE EM MOTORES ALIMENTADOS COM BIODIESEL B100**. 2015. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PIGHINELLI, Anna Leticia Montenegro Turtelli; PARK, Kil Jin; RAUEN, Ana Maria. **Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller**. 2008. 6 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2008.

PORTELA, F. M. **Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físicoquímicas do biodiesel metílico de pinhão manso**. 2011. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia- Instituto de Química, Uberlândia, 2011.

PORTELA, Flaysner Magayver. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO DE PINHÃO MANSO USANDO DIFERENTES ROTAS CATALÍTICAS**. 2015. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

RAMALHO, Hugo F.; SUAREZ, Paulo A. Z.. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino**. 2013. 14 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SANTOS, Alberdan Silva; ALVES, Sérgio de Mello; FIGUEIRÊDO, Francisco José Câmara. **Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório**. 2004. 7 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.

SATURNINO, H. M. et al. **Cultura do pinhão-manso (Jatropha curcas L.)**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SILVA, P. R. C. Agricultura e pecuária: biodiesel de Jatropha curcas L. Serviço brasileiro de respostas técnicas. Bahia, Fev. 2006. Disponível em : <<http://sbrt.ibict.br>> Acesso em: 26 mar. 2008.

SOUZA, Anderson Dias Vieira de et al. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 10, p.1328-1335, 15 out. 2009. Disponível em: <<http://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/2358/5847>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

SUAREZ, Paulo A. Z.. **TRANSFORMAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS EM COMBUSTÍVEIS, MATERIAIS POLIMÉRICOS E INSUMOS QUÍMICOS: ALGUMAS APLICAÇÕES DA CATÁLISE NA OLEOQUÍMICA**. 2006. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/0D/qn/v30n3/27.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

TEXEIRA, Milena Carvalho; GUSMÃO, Desiely Silva. **Biodiesel: an alternative and green energy**. Rio de Janeiro: Reachgate, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/276226258_Biodiesel_an_alternative_and_green_energy>. Acesso em: 20 nov. 2018.

VERAS, R.P.; LAIME, E.M.O.; FERNANDES, P.D.; SOARES, F.A.L. & FREIRE, E.A. **Altura de planta, diâmetro caulinar e produção do pinhão-mansão irrigado sob diferentes níveis de salinidade**. R. Bras. Eng. Agríc. Amb., 15:582-587, 2011.

VÖLZ, Maria Dolores de Ávila. **BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bacharelado Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/6243/dissertacao-maria-dolores-de-avila-volz.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 14 nov. 2018.