



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDERSON MATHIAS PEREIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO BODIESEL DE
ANDIROBA (*Carapa guianensis* Aubl.) E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL**

BELÉM
2011

ANDERSON MATHIAS PEREIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO BIODIESEL DE
ANDIROBA (*Carapa guianensis* Aubl.) E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará
(PPEQ) para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química.

ORIENTADORA: Profa. Dra. NÁDIA CRISTINA FERNANDES CORRÊA

BELÉM
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Pereira, Anderson Mathias

Avaliação das propriedades reológicas do biodiesel de andiroba (Carapa guianensis, Aubl.) e de suas misturas com diesel / Anderson Mathias Pereira; orientador, Nádia Cristina Fernandes Corrêa. _ Belém - 2012

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Reologia 2. Biodiesel 3 . Andiroba 4. Óleos vegetais I.
Título

CDD 22.ed. 660.2842


ANDERSON MATHIAS PEREIRA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO BODIESEL DE ANDIROBA
(*Carapa guianensis* Aubl.) E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL

BANCA EXAMINADORA

Data da Avaliação: 10 / 02 / 11.

 Orientadora
Prof. Dr^a Nádia Cristina Fernandes Corrêa
PPEQ/UFPA

 Membro
Dr. Marcos Ené Chaves Oliveira
EMBRAPA-AMAZÔNIA ORIENTAL

 Membro
Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
PPEQ/UFPA

Dedico este trabalho,

**Aos meus pais, Maria Ivone e Diógenes Godinho
e a Leiliane Sodré, pelo carinho, confiança e
amor a mim transmitidos.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho me ajudando assim a superar os momentos difíceis.

Aos meus pais, que depois de tantos anos entendi quando minha mãe falava “A única herança que posso deixar a você é a educação e a honestidade”.

Aos professores Dra. Nádia Cristina e Dr. Luiz França, pela confiança, amizade e ensinamentos.

À minha namorada Leiliane Sodré por todo carinho, apoio e amizade. Sua presença me incentiva a querer muito mais, obrigado por acreditar e nunca desistir de mim.

Ao professor Dr. Antônio Manoel pela amizade e sua importante contribuição para o desenvolvimento desta dissertação e aos ensinamentos repassados desde a graduação.

Ao Sr. Medeiros pela amizade, apoio e principalmente sua alegria, sua história de vida me deixa a certeza de que podemos sempre vencer.

Aos professores Nélio Teixeira pelos ensinamentos e apoio e, Roberto Neves pela ajuda imprescindível quando necessário.

Ao secretário do PPEQ, Ribamar, uma pessoa a quem aprendi a respeitar e admirar por sempre buscar realizar seu serviço com excelência.

A Bibliotecária Maria Ivone, por sua disponibilidade e paciência na correção bibliográfica da dissertação.

A todos os servidores desta instituição desde o pessoal da limpeza até o ícone do LEQ o “Seu Wilson”, sempre me relacionei muito bem com todos, muito obrigado.

A FAPESPA/VALE, pela bolsa concedida.

Aos grandes amigos que apareceram e se estabeleceram em minha vida, Evilácio, Bruno e Fernando. Espero dividir muitas gargalhadas com vocês por muito tempo ainda.

A muitas amizades feitas no laboratório (LAOS) durante estes longos anos, Jaqueline, Jorge, Wagner, Ribamar, Nahum e a todos os outros que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

Obrigado a todos!

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento reológico do biodiesel do óleo de andiroba e suas misturas com diesel. A caracterização físico-química da amêndoa foi determinada através do teor de água, proteínas, cinzas e lipídeos. As análises físico-químicas realizadas no óleo foram: índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido, índice de refração, massa específica, viscosidade e teor de água. Através da cromatografia gasosa a composição química em termos de ácidos graxos foi identificada e observou-se que 60,49 % são insaturados e 37,09 % são saturados, sendo composto basicamente pelos ácidos graxos: oléico (49,1 %), palmítico (28,15 %), linoléico (11,39 %) e esteárico (8,54 %). Para o estudo reológico foram feitas misturas biodiesel/diesel chamados de B0, B5, B10, B20, B50, B75 e B100. As medidas reológicas foram realizadas em viscosímetro Brookfield, modelo LV, utilizando temperaturas na faixa de 293,15 a 343,15 K. Os dados reológicos foram ajustados pelo modelo de Andrade, mostrando que o biodiesel de andiroba e suas misturas apresentam comportamento Newtoniano na faixa de temperatura estudada. Observou-se que a viscosidade decresce acentuadamente com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Reologia, Óleo de Andiroba, Cromatografia, Biodiesel.

ABSTRACT

The purpose of this study was to assess the rheological behavior of andiroba oil biodiesel and its blends with diesel. The physical-chemical characterization of the almond was determined through the: moisture, protein, ash and lipids. The physical-chemical analyses determined in the oil were: acid value, saponification value, peroxide value, refractive index, density, viscosity and moisture. Through the gas chromatography was identified the composition of fatty acids and observed that 60,49 % are unsaturated and 37,09 % are saturated, the major fatty acids of the andiroba oil are: oleic (49,1 %), palmitic (28,15 %), linoleic (11,39 %) e stearic (8,54 %). To the rheological study were prepared mixtures with biodiesel and diesel that are called B0, B5, B20, B50, B75 and B100. The rheological measures were determined in a Brookfield viscometer, using the temperature range of 293,15 a 343,15 K. The rheological data were adjusted to the Andrade model, showing that andiroba oil biodiesel and its blends with diesel have a newtonian behavior in the temperature range studied. Was verified a decrease in a viscosity with a raise in temperature.

Key-words: Rheology, Andiroba Oil, Chromatography, Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fotografia 1	Ouriço de andiroba	17
Fotografia 2	Sementes de andiroba	18
Figura 1	Representação estrutural de: Triglicerídeo (1), Ácido Graxo (2) e Glicerol (3)	23
Fluxograma 1	Processo de produção de biodiesel	27
Reação 1	Transesterificação de um triglicerídeo	28
Reação 2	Etapas envolvidas na transesterificação de triglicerídeos	29
Gráfico 1	Comportamento de fluidos newtonianos	36
Gráfico 2	Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependentes do tempo	37
Gráfico 3	Curvas de escoamento típicas de fluidos	38
Fluxograma 2	Processo usado na extração do óleo da semente de andiroba	42
Fotografia 3	Sistema reacional	47
Fotografia 4	Etapa de separação das fases	48
Fotografia 5	Etapa de lavagem dos ésteres	48
Fotografia 6	Viscosímetro (Brookfield)	49
Gráfico 4	Perfil de ácidos graxos do óleo de andiroba	54
Gráfico 5	Comportamento reacional dos experimentos	55
Gráfico 6	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do óleo de andiroba	56
Gráfico 7	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B100	57
Gráfico 8	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B75	57

Gráfico 9	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B50	58
Gráfico 10	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B20	58
Gráfico 11	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B10	59
Gráfico 12	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B5	59
Gráfico 13	Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B0	60
Gráfico 14	Valores de viscosidade para as diferentes misturas	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel	23
Tabela 2	Principais modelos reológicos utilizados nos ajustes das curvas de escoamento	40
Tabela 3	Condições operacionais realizada na reação de obtenção de biodiesel	46
Tabela 4	Características biométricas da andiroba	51
Tabela 5	Características físico-químicas da amêndoa	52
Tabela 6	Características físico-químicas do óleo de andiroba	53
Tabela 7	Viscosidade cinemática (mm^2/s) das misturas de biodiesel/diesel	61
Tabela 8	Viscosidade dinâmica ($\nu \times 10^3 \text{ Pa.s}$) das misturas de biodiesel	61
Tabela 9	Valores de viscosidade dinâmica encontrados para o óleo de andiroba	62
Tabela 10	Parâmetros do modelo de Andrade para as misturas	63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 AS PLANTAS OLEAGINOSAS	16
2.2 ANDIROBA (<i>Carapa guianensis</i> AUBL).....	16
2.3 ÓLEO DE ANDIROBA	18
2.4 BIODIESEL	19
2.5 CENÁRIO BRASILEIRO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	21
2.6 AS PRINCIPAIS MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	22
2.6.1 Óleos e Gorduras	22
2.6.2 Álcool	24
2.6.3 Catalisadores.....	24
2.7 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	26
2.7.1 Preparação da matéria-prima	27
2.7.2 Reação de transesterificação	28
2.7.3 Separação das fases	32
2.7.4 Recuperação do álcool dos ésteres e da glicerina	32
2.7.5 Desidratação do álcool.....	33
2.7.6 Purificação dos ésteres	33
2.7.7 Destilação da glicerina	33
2.8 REOLOGIA.....	34

2.8.1 Modelos reológicos	39
3 PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 SEMENTE DE ANDIROBA	41
3.2 CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA DAS SEMENTES	41
3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	41
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMÊNDOA	42
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO	43
3.6 EXPERIMENTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO	45
3.6.1 Estudo preliminar para seleção da razão molar	45
3.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERÍSTICAS BIOMÉTRICAS DAS SEMENTES	51
4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMÊNDOAS	51
4.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO	52
4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ANDIROBA	54
4.5 SELEÇÃO DA RAZÃO MOLAR	54
4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO ÓLEO DE ANDIROBA , BIODIESEL E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL	55
4.6.1 Viscosidade	60
4.6.2 Representação matemática da dependência da viscosidade com a temperatura	62
5 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A capacidade das reservas mundiais de petróleo em atender ao atual ritmo de crescimento e consumo dos países desenvolvidos e em franco desenvolvimento é extremamente limitada, estimando-se entre 40 e 50 anos a exaustão dessas reservas. Esta é uma das razões que justificam as atuais corridas econômicas e tecnológicas para a produção de combustíveis originários de fontes renováveis de energia. Outra razão, não menos significativa, reside nos movimentos mundiais, políticos e sociais, cada vez mais exigentes em conservação ambiental, focada na preservação e qualidade da vida humana no Planeta (CÂMARA, 2006).

Mesmo com a quase auto-suficiência em produção de petróleo pela PETROBRAS (95 % do consumo brasileiro de petróleo é suprido), a extração desse combustível em território brasileiro ainda é complicada e custosa, pois as novas bacias petrolíferas descobertas situam-se em locais de difícil acesso, como por exemplo, no meio do oceano (SILVA, C., 2005).

Na busca por alternativas para amenizar tais problemas, tem-se estudado o desenvolvimento de tecnologias “limpas”, dentre essas, tem-se a utilização de biomassa na produção de combustível, ou seja, o biodiesel é gerado a partir de óleos e gorduras, tanto *in natura* como residuais.

O biodiesel é derivado a partir de muitas matérias-primas distintas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez. Geralmente fatores como a geografia, o clima e a economia local determinam quais óleos vegetais apresentam maior interesse e melhor potencial para emprego como biodiesel (KNOTHE *et al*, 2006).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define o biodiesel: “Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas, em especial a sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (ENCINAR *et al.*, 1999; AGARWAL E DAS, 2001). Assim, visando reduzir a viscosidade

dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como a diluição, a microemulsão com metanol ou etanol, o craqueamento catalítico e a reação de transesterificação com etanol ou metanol (FERRARI, OLIVEIRA E SCABIO, 2005). Entre essas alternativas a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, HARKEY E MEDIKONDURU, 1998).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.

De acordo com a ANP, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4 % para 5 % o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (BRASIL, 2003).

O uso da mistura diesel/biodiesel torna-se possível porque o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis tradicionais, sendo necessário pouco ajuste nos motores. Diante disso, para que a mistura diesel/biodiesel seja utilizada com eficácia em motores de ciclo diesel, é necessário que haja um rígido controle de qualidade da mistura (MITTELBAACH, 1996). Este controle é realizado a partir da medição de diversas propriedades, as quais devem atender às especificações para o óleo diesel mineral determinadas pelos órgãos reguladores (BRASIL, 2003). Dentre as propriedades especificadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) pode-se destacar a viscosidade cinemática, que expressa a resistência oferecida de um fluido ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade de uma substância visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível.

No Pará a diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel é bastante ampla, entre as quais destaca-se a andiroba (*Carapa guianensis*), que é de uso múltiplo, por exemplo, a madeira é utilizada em fabricação de móveis e as sementes para extração de óleo. Além de suas propriedades medicinais, o óleo de andiroba pode ser utilizado para a produção

de biodiesel condicionando a participação de agricultores, na disponibilização do óleo, o que consolida um dos objetivos da política nacional de produção de biodiesel, ou seja, a inserção social.

Diante do tema biodiesel e de sua importância, foi proposto neste trabalho estudar a influência da temperatura no comportamento reológico do biodiesel de óleo de andiroba e de suas misturas com o diesel, visando sua aplicação como matéria-prima para a produção de biodiesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

- Estudar a influência da temperatura no comportamento reológico do biodiesel de óleo de andiroba e de suas misturas com o diesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar as características biométricas das sementes;
- Caracterizar físico-quimicamente a semente e o óleo de andiroba;
- Determinar a melhor razão molar óleo:etanol para as condições operacionais de $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concentração de catalisador de 1% na reação de transesterificação;
- Determinar experimentalmente as viscosidades cinemáticas e dinâmicas do biodiesel de andiroba e de sua mistura com diesel;
- Ajustar um modelo representativo do comportamento reológico do óleo de andiroba, do biodiesel e de sua mistura com o diesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AS PLANTAS OLEAGINOSAS

Segundo Oliveira e Costa (2003), o Brasil é o país de maior biodiversidade florística, o que explica sua riqueza em plantas oleaginosas. Entretanto, restringe suas culturas para fins alimentícios, desprezando algumas espécies com alto rendimento lipídico. As oleaginosas Amazônicas apresentam vantagens sobre outras fontes naturais de substâncias gordurosas por serem abundantes, renováveis e praticamente inesgotáveis, desde que processadas racionalmente. Em nenhuma parte do globo terrestre se encontram variedades de espécies oleaginosas silvestres tão importantes e valiosas como na Amazônia, constituindo para a região uma fonte natural de riquezas (ENRIQUEZ, 2001).

As espécies oleaginosas são plantas que fornecem óleos que podem ser extraído de diferentes partes, como o endosperma das sementes oleosas ou do pericarpo de frutas ricas em óleo. As oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel precisam ser avaliadas quanto a suas reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários, como o aproveitamento dos seus subprodutos. Entretanto se estas espécies não forem manejadas corretamente, poderão ter suas populações naturais reduzidas. Um bom exemplo disso, em se tratando de qualidade, é a produção do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*), que é realizado de maneira rudimentar e muitas vezes inadequado, apresentando como produto final óleo de baixa qualidade e milhares de sementes desperdiçadas (LOUREIRO, SILVA E ALENCAR, 1979).

2.2 ANDIROBA (*Carapa guianensis* AUBL.)

Segundo a revisão taxonômica mais recente de Meliaceae, o gênero *Carapa* para o Novo Mundo consta de duas espécies: a *Carapa guianensis* Albl. e *Carapa procera* D.C. As diferenças entre elas baseiam-se principalmente nas formas das folhas e ramificações das inflorescências características que confundem a identificação quando se trata de material herborizado (CARIOCA, 2002).

Segundo Enríquez, Silva e Cabral (2003) a palavra andiroba provém do nome indígena “Iandi” que é óleo e “Rob” amargo. É conhecido também como Cala parandiroba, Andiroba, Angiroba, Carapa Toloucuna, Nandiroba – Carapinha.

A espécie tem ampla distribuição nos Neotrópicos e na África Tropical. Ocorre no sul da América Central, Colômbia, Venezuela, Suriname, Guiana Francesa, Peru, Paraguai e Brasil. No Brasil, ocorre na bacia Amazônica, principalmente nas várzeas próximas ao leito de rios e faixas alagáveis ao longo dos cursos d'água, sendo encontrada também em terra firme. Tal estrutura é extremamente importante para os indivíduos de *Carapa guianensis* que compõe as populações das áreas inundáveis (SAMPAIO, 2000).

Em floresta natural, andiroba é uma árvore de grande porte, podendo atingir 30 metros de altura e seu tronco pode chegar a dois metros de diâmetro e suas folhas são compridas (CARIOCA, 2002).

Os frutos são do tipo cápsula globosa e subglobosa com 4 a 6 valvas indeiscentes (PENNINGTON, STULES E TAYLOR, 1981) que se separam com o impacto da queda do fruto (Fotografia 1) (LOUREIRO, SILVA E ALENCAR, 1979). As sementes são flutuantes e podem ser dispersas através dos cursos de água, podendo germinar enquanto flutuam (SCARANO, PEREIRA E RÔÇAS, 2003).

O pico de floração ocorre entre agosto e novembro e a dispersão dos frutos ocorre de fevereiro a julho (EMBRAPA, 2004).

Fotografia 1: Ouriço de andiroba



Nas sementes existe uma massa de cor branco-amarelada quando seca e está protegida por uma fina película (Fotografia 2). Tem a característica de se deteriorar com facilidade, sendo necessário conservá-las dentro da água ou fervê-las com posterior secagem. Revilla

(2000) e Sampaio (2000) relataram a seguinte composição: umidade 40,2 %, proteína 6,2 %, lipídeos 33,9 %, fibra bruta 12,0 %, cinzas 1,8 % e carboidratos 6,1 %.

Fotografia 2: Sementes de andiroba



2.3 ÓLEO DE ANDIROBA

A semente de andiroba produz um óleo com propriedades medicinal muito comercializado na Amazônia. Sua industrialização teve origem na cidade de Cametá-PA, sendo que na década de 70 teve demanda de até 350 toneladas/ano para exportação entre a Europa e Estados Unidos (SHANLEY, CYMERYYS E GALVÃO, 1998).

O óleo é usado pelos extrativistas, índios e ribeirinhos em picadas de serpentes, escorpiões e abelhas, para combater vermes e protozoários, artrite, tétano, reumatismo, infecção renal, hepatite, icterícia e outras infecções do fígado, dispepsias, fadiga muscular, dores nos pés, resfriados, gripes, tosse, psoríase, sarna, micose, lepra, malária, tétano, herpes e úlceras graves, e para curar papeira. O óleo misturado com o corante de urucum (*Bixa orellana* L.) é usado pelos indígenas por apresentar ação repelente contra insetos. Os índios Mundurucus usavam o óleo para mumificar a cabeça dos inimigos. Os Wayãpi e Palikur usam o óleo para remover carrapatos e piolhos. O chá da casca e das flores é usado contra febre, vermes, bactérias, tumores, como antidiarréico, antianêmico, contra bronquites e infecções das vias respiratórias, analgésico e balsâmico. O extrato de andiroba misturado com outras plantas repelentes (nim, eucalipto, citronela) é indicado para repelir formigas, cupins, aranhas, baratas e traças. O cerne é usado como fungicida (PIO CORREA, 1931; PRANCE E SILVA,

1975; BERG, 1982; RODRIGUES, 1989; SHANLEY, CYMERYYS E GALVÃO, 1998; REVILLA, 2000; SAMPAIO, 2000).

A Fundação Osvaldo Cruz desenvolveu e colocou no mercado a vela de andiroba para ser usada no combate de mosquitos que transmitem à dengue e a malária (FERRAZ, CAMARGO E SAMPAIO, 2002).

Recentemente, pesquisas sobre a utilização desse óleo diretamente como fonte de energia ou para a produção de biodiesel tem sido estimuladas, uma vez que a qualidade do mesmo para esses fins foi atestada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2006.

2.4 BIODIESEL

Os óleos vegetais e gorduras animais já foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel muito antes da crise energética dos anos 70 e os primeiros anos da década de 80 ampliaram o interesse nestes combustíveis alternativos. É também conhecido que Rudolf Diesel, o inventor da máquina que veio a receber seu nome, também teve algum interesse neste tipo de combustível (KNOTHE *et al*, 2006).

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e seu esgotamento é certo e num futuro não muito distante (FERRARI, OLIVEIRA E SCABIO, 2005). Este fato, além do aumento no consumo e apelos ambientais, gerou uma busca incessante por alternativas para substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis e menos poluidoras. Atualmente, o uso de óleos vegetais transformados (transesterificados) tem sido uma alternativa na substituição de combustíveis derivados de petróleo, além de ser uma fonte de grande impacto econômico e social.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define o Biocombustível como sendo: “Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Comparado com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de

biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48 % menos monóxido de carbono; 47 % menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67 % menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional.

O álcool utilizado na reação pode ser de origem vegetal ou mineral. Quando de origem vegetal (rota etílica), a emissão de dióxido de carbono (CO₂) decorrente da combustão do biodiesel é reabsorvida na íntegra pela fotossíntese, durante o crescimento das próximas safras das biomassas das quais se produz o álcool e o óleo. Quando o álcool é mineral (rota metélica), apenas o percentual do CO₂ produzido pela combustão do biodiesel referente à queima do óleo vegetal (no mínimo 78 %) é reabsorvido (BONOMI, 2004).

Há redução de 78 % nas emissões de gases do efeito estufa decorrente do uso de biomassa consorciado a 22 % de metanol fóssil, redução comprovada de 50 % das emissões de material particulado e de 98 % de enxofre (USEPA, 1998).

O biodiesel não polui o meio ambiente e também traz vantagens econômicas, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuirão para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar, principalmente nas regiões mais pobres do Brasil (ENCINAR *et al*, 2002).

Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o aquecimento de economias locais e regionais, tanto no campo, como na indústria de bens e serviços. Com o aumento da produção e comercialização do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas economicamente e socialmente e principalmente a agricultura familiar será fortalecida.

De acordo com a ANP, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 4 % para 5 % o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

Segundo dados da ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual em 2010, de 2,4 bilhões de litros, neste mesmo período o Pará produziu 2,3 milhões de litros, porém o Brasil possui uma capacidade instalada até dezembro de 2010 de aproximadamente 6,2 bilhões de litros.

2.5 CENÁRIO BRASILEIRO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Segundo Ferreira e Cristo (2006), o cenário atual no Brasil é altamente favorável à produção de biodiesel em larga escala, tendo em vista os seguintes fatores motivadores:

- Consolidação da produção massiva de etanol;
- Vocaç o agr cola na produ o de gr os de oleaginosas;
- Disponibilidade de terras;
- Desenvolvimento do setor extrativo de  leos vegetais;
- Dom nio do setor automotivo no uso de mistura carburante;
- Aceita o do consumidor para multicombast veis;
- Consumo elevado de diesel em diversos setores;
- Potencial de exporta o de biodiesel para mercado externo.

Os impactos positivos dessa evidente amplia o do mercado de biodiesel no Brasil devem se estender a diversos segmentos:

- Produtores rurais (Latif ndio e Familiar);
- Produtores de  leo (Extra o e Refino);
- Detentores de Tecnologia (Pesquisa e Desenvolvimento);
- Empresas de petr leo (Produ o e Distribu o);
- Ind stria automotiva (Montadoras e Autope as);
- Postos de Abastecimentos (Redes e Varejistas);
- Consumidores (Frotas e Particulares);
- Governos (Federal e Estaduais).

No entanto, a viabilidade para a produção massiva de biodiesel no Brasil dependerá fortemente de alguns fatores importantes e que deverão ser implementados por iniciativa de todos os componentes da cadeia produtiva:

- Ampliação das fronteiras agrícolas e de modelos produtivos (Semi-árido e reforma agrária privada);
- Aumento da eficiência da extração de óleo (maior rendimento e menor custo);
- Adequação das tecnologias atuais de produção de biodiesel aos insumos locais (óleo; álcool e catalisador);
- Reaproveitamento racional dos co-produtos (reuso e reciclagem de farelo e glicerina);
- Adequação da logística nos setores de grãos; óleo e biodiesel (produção, armazenamento, mistura e venda);
- Monitoramento e controle da qualidade dos insumos e produtos (Agências reguladoras e Laboratórios regionais).

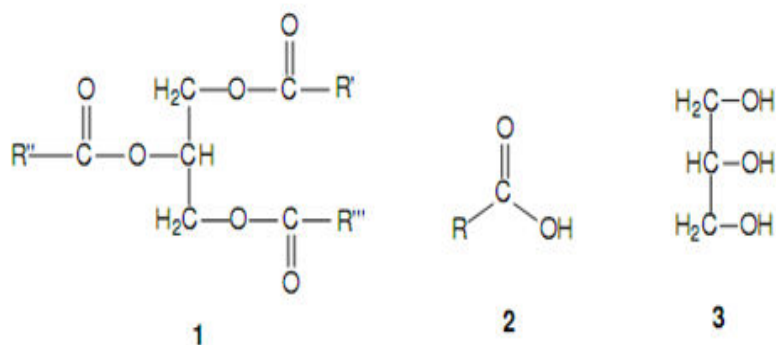
2.6 AS PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As fontes de insumos (matéria-prima) para a produção do biodiesel compreendem os seguintes componentes: óleos ou gorduras, álcool e catalisador.

2.6.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis (1), produtos resultantes da esterificação entre os ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) (2) e o glicerol (3), conforme indicado na Figura 1 (MORETO E FETT, 1998; GARCIA, 2006).

Figura 1: Representação estrutural de: Triglicerídeo (1), Ácido Graxo (2) e Glicerol (3)



Os triacilgliceróis são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente possui uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (FARIA *et al*, 2002).

Dentre os triglicerídeos usados para a produção de biodiesel, temos os de origem vegetal, os de origem animal e os resíduos oriundos de processos industriais de óleos e derivados (Tabela 1).

Tabela 1: Principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel

Origem Vegetal:

Soja, Dendê, Colza, Algodão, Amendoim, Coco, Pinhão Manso, Andiroba, Tucumã.

Origem Animal:

Sebo de Boi, Banha de Porco, Gordura de Frango.

Origem Industrial:

Ácidos Graxos (Borra de Refino)

2.6.2 Álcool

A escolha prévia do álcool metílico (Metanol) ou álcool etílico (Etanol) como agente de transesterificação do óleo vegetal ou da gordura animal definirá fortemente alguns aspectos tecnológicos do processo de produção industrial.

O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubrificidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (SHARMA, SINGH E UPADHYAY, 2008).

Freedman, Butterfield, e Pryde (1986), demonstraram que a reação com o metanol é tecnicamente mais viável do que com o etanol. O etanol pode ser utilizado desde que anidro, visto que a água atuaria como inibidor da reação. Entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico, oriundo da biomassa, no mundo e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol (LIMA, SILVA E SILVA, 2007).

2.6.3 Catalisadores

Os catalisadores utilizados para a transesterificação de óleos ou gorduras são classificados como ácidos, básicos ou enzimáticos (MA E HANNA, 1999).

A transesterificação por catálise homogênea utilizando catalisador básico é muito mais rápida do que a transesterificação homogênea utilizando catalisador ácido, além de apresentar menos problemas em relação à corrosão de equipamentos e atualmente é a mais usada comercialmente (KHAN, 2002).

A catálise homogênea ácida é indicada quando a matéria-prima apresenta acidez elevada, ou seja, quando o óleo tem teor de ácido graxo livre mais elevado e maior conteúdo de água, pois estes ácidos reagem com o catalisador básico, destruindo-o e gerando sabões. Os ácidos mais comumente utilizados são sulfúrico, fosfórico, clorídrico ou sulfônico orgânico.

O rendimento obtido com a catálise ácida é alto, no entanto, os ácidos podem corroer os recipientes e vasos, e a taxa de reação é lenta (QUINTELLA *et al*, 2009).

Os catalisadores homogêneos alcalinos são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98 % na reação, no entanto são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados (SCHUCHARDT, SERCHELLI E VARGAS, 1998).

Conseqüentemente, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio são os catalisadores utilizados em plantas comerciais. Porém, quando a transesterificação de óleos ou gorduras é promovida por esses hidróxidos pode ocorrer à saponificação dos triglicerídeos e/ou a neutralização dos ácidos graxos livres, produzindo sabões e levando a uma diminuição no rendimento em ésteres monoalquílicos. A produção de sabões é maior empregando hidróxido de sódio como catalisador em vez de hidróxido de potássio, e a dissolução dos ésteres no glicerol, por sua vez, também é maior. (VICENTE, MARTÍNEZ E ARACIL, 2004).

Devido a sua polaridade, os sabões solubilizam-se na glicerina durante a etapa de separação e ainda aumentam a solubilidade dos ésteres no glicerol. Isso também colabora para a diminuição do rendimento da produção do biodiesel (VICENTE MARTÍNEZ E ARACIL, 2004). Além disso, a dificuldade para reciclá-los e a geração de grandes quantidades de resíduo tornam estas rotas catalíticas menos favoráveis (JITPUTTI *et al*, 2006).

Para minimizar tais problemas, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a alcoólise de triglicerídeos. Estes catalisadores simplificam muito a separação e a purificação dos co-produtos da reação. Eles podem ser facilmente separados no final da reação e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de acil triglicerídeos (KIM *et al*, 2004).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas:

- A fácil reutilização do catalisador sólido;
- Não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica;

- Podem se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e do catalisador;
- A possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade e consequentemente de menor custo.

A principal limitação encontrada referente ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempo de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo (ZANETTE, 2010).

A transesterificação enzimática propicia temperaturas amenas de operação, facilidade de separação do glicerol gerado como subproduto e a purificação dos ésteres produzidos é facilmente realizada (FUKUDA, KONDO E NODA, 2001). Adicionalmente, as enzimas utilizadas como catalisadores heterogêneos podem ser recuperadas e reutilizadas por diversos ciclos (FERRÃO-GONZALES *et al*, 2008).

Contudo, a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catálise química rota alcalina. Isso leva a necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção (FERRÃO-GONZALES *et al*, 2008).

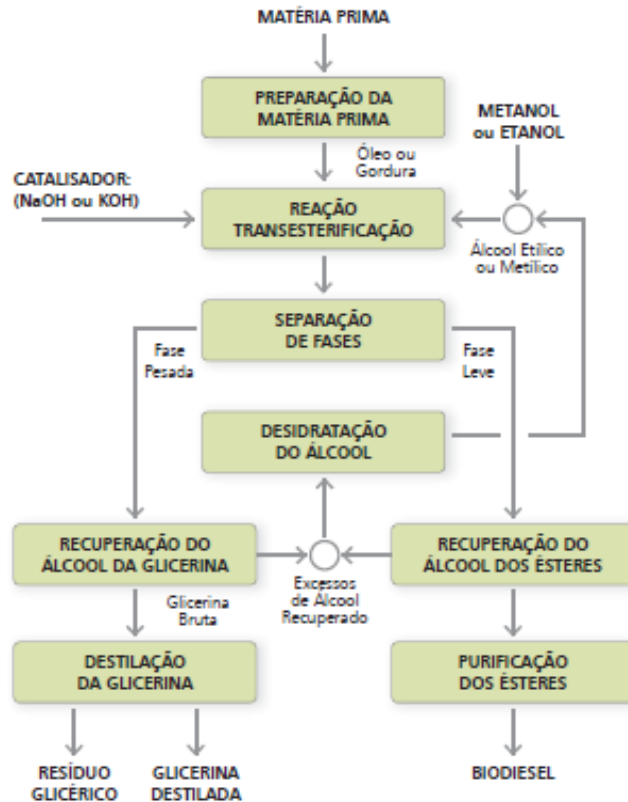
2.7 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Existem diversas matérias-primas para se utilizar na produção do biodiesel: óleos vegetais de uma grande variedade de culturas, gorduras animais, óleo residual tanto da indústria alimentícia como da cozinha doméstica e outras fontes ainda em estudo como é o caso das algas.

Uma série de processos tecnológicos pode ser utilizada na obtenção deste produto, tais como o craqueamento, a esterificação ou a transesterificação. Contudo, o processo mais utilizado para obtenção do biodiesel, ainda é a transesterificação.

O processo de produção de biodiesel partindo de qualquer matéria graxa envolve as etapas descritas no Fluxograma 1.

Fluxograma 1: Processo de produção de biodiesel



Fonte. PARENTE, Expedito – “Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado” – www.tecbio.com.br

A seguir serão comentadas, de forma geral, as etapas de produção de biodiesel, dando uma ênfase maior na reação de transesterificação.

2.7.1 Preparação da matéria-prima

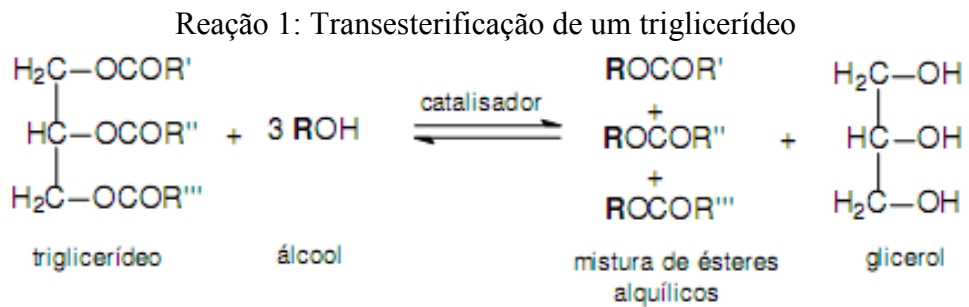
A preparação do óleo para submetê-lo a reação de transesterificação visa criar melhores condições para atingir uma maior taxa de conversão em ésteres.

Em princípio, é necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima (PARENTE, 2003).

2.7.2 Reação de transesterificação

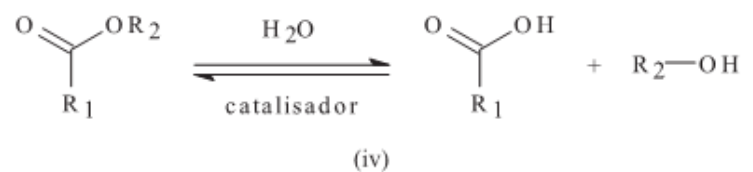
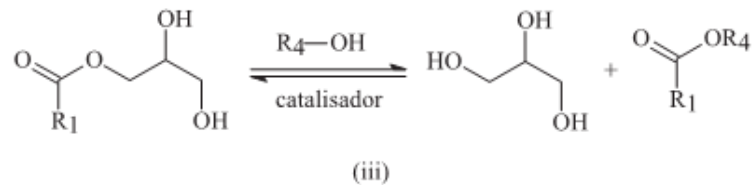
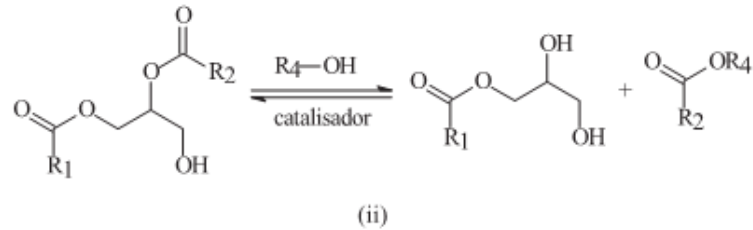
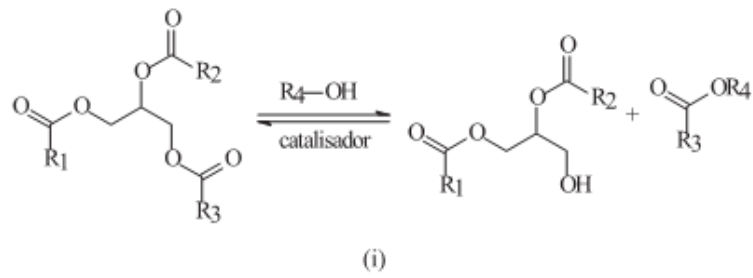
Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral (GARCIA, 2006).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Reação 1).



A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (FREEDMAN, BUTTERFIELD E PRYDE, 1986) (ver reações i a iii da Reação 2). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Figura 4) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoálcoois. 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), conforme ilustrado na reação iv da Reação 2. (SUAREZ *et al*, 2007).

Reação 2: Etapas envolvidas na transesterificação de triglicerídeos



Fonte: Suarez (2007)

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação (MA, CLEMENTS E HANNA, 1998). Da mesma forma acontece quando existe uma quantidade de água considerável no meio reacional, ocasionando a formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes.

No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais (FREEDMAN, PRYDE E MOUNTS, 1984).

Embora a transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70 °C aproximadamente), vários parâmetros tais como o tipo do álcool, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, agitação, tipo de catalisador, e pureza dos reagentes influenciam tanto o curso da reação quanto o processo de separação entre o glicerol e os ésteres monoalquílicos (GARCIA, 2006).

- ***Escolha do álcool e da razão molar***

O metanol é vantajoso, pois, permite a separação espontânea do glicerol; o processo empregado é mais simples; o rendimento é muito alto (empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio) e apresenta teor de umidade inferior ao do etanol. Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade (VICENTE, MARTÍNEZ E ARACIL, 2004).

A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica em problemas na separação do glicerol do meio reacional, por possuir uma cadeia maior fazendo com que a miscibilidade dos alquil ésteres no glicerol seja maior. No entanto, o tamanho da cadeia carbônica (etanol) confere aos ésteres etílicos um maior valor para o número de cetano.

Outro parâmetro extremamente importante é a relação molar (álcool/óleo), estequiometricamente o valor desse parâmetro necessário para realizar a transesterificação é de 3/1, no entanto este valor é ilusório tendo em vista que os cálculos estequiométricos levam em conta a idealidade do processo, o que na realidade não ocorre, portanto, visando alcançar o máximo rendimento possível, utiliza-se o álcool em excesso.

Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol.

Reações de transesterificação metálica catalisadas por álcali requerem razões molares álcool:óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1, que em reações catalisadas por ácidos, a razão molar pode chegar a valores como 30:1 (FREEDMAN, PRYDE E MOUNTS, 1984).

- ***Efeito da temperatura e da agitação***

Elevadas temperaturas permitem rendimentos em ésteres maiores com um menor tempo de reação, porém este é um fator que precisa ser bem observado, pois com altas temperaturas há um grande consumo de energia o que pode tornar o processo industrial de produção de biodiesel oneroso.

A temperatura é uma das variáveis que mais influencia a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, em torno de 40 a 70 °C, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica. Contudo, um aumento na temperatura de reação, especialmente a temperatura supercrítica do álcool, traz uma influencia favorável na conversão dos ésteres (KUSDIANA E SAKA, 2001).

A agitação é um parâmetro importante para obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura do álcool/óleo.

No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo (GERPEN *et al*, 2004).

- ***Tipo de catalisador***

As condições ótimas da reação de etanolise, em meio básico, determinadas para uma série de óleos vegetais não-refinados, demonstraram a indiscutível eficiência do processo, pois a conversão em ésteres, realizada a menos de 45 °C, ocorre em rendimentos quase estequiométricos, em torno de 98 %, por períodos de tempo inferiores há 5 minutos (HAAS E SCOTT, 1996). Tal não é o caso, porém, da alcoólise em presença de catalisadores ácidos, tais como ácido clorídrico, trifluoreto de boro, cloreto de zinco, ácido sulfúrico concentrado, ou ácido p-tolueno sulfônico, cujos rendimentos da mistura esterificada não chegam a ultrapassar 90 % (FORMO, 1954). Além do mais, o processamento em meio ácido exige maior demanda energética, em virtude das altas temperaturas, ao redor de 100 °C, e do prolongado tempo de reação, quase sempre superior a 5 horas. Tais condições foram, aliás, adotadas no esquema de fabricação semi-industrial do óleo de dendê etanolisado,

desenvolvido em 1940, na Bélgica, pelo Instituto Industrial da Universidade de Louvain (FEUGE e GROS, 1949).

Outro inconveniente com respeito ao uso de catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, está relacionado ao efeito corrosivo desses compostos, o que implicaria na necessidade do emprego de equipamentos especiais, de alto custo, com elevação de investimento (MITTELBAACH, 1990).

- ***Pureza dos reagentes***

A pureza dos reagentes é um fator importante que afeta significativamente rendimento da conversão de biodiesel. O meio reacional deve estar isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triglicerídeos e a formação de sabões que acabam consumindo o catalisador levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação da glicerina (SRIVASTAVA E PRASAD, 2000).

2.7.3 Separação das fases

Após o tempo reacional, a mistura final é constituída de duas fases que são separadas por decantação ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (PARENTE, 2003).

2.7.4 Recuperação do álcool dos ésteres e da glicerina

A fase pesada, contendo água e álcool é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos (PARENTE, 2003).

2.7.5 Desidratação do álcool

No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol-água (PARENTE, 2003).

2.7.6 Purificação dos ésteres

Para finalizar a produção de biodiesel, faz-se a etapa de lavagem dos ésteres com água para retirar traços de impurezas existentes e finalmente chega-se ao produto final purificado que deve se enquadrar nas normas estabelecidas para o biodiesel.

2.7.7 Destilação da glicerina

A glicerina é uma matéria-prima de alto valor agregado que pode ser empregada em uma ampla variedade de produtos como cosméticos, químicos, alimentícios e farmacêuticos. Porém, no caso da glicerina bruta, resultante do processo da transesterificação de óleos e gorduras residuais na produção do biodiesel, são necessários processos complexos e onerosos para que essa matéria-prima alcance as exigências em grau de pureza necessária para estes fins. Já que a tecnologia exigida para a purificação, além de ter custo elevado, é dominada por algumas poucas empresas no Brasil (DINIZ, 2005).

A purificação da glicerina bruta é feita por destilação sob pressão reduzida (60 mmHg), resultando num produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada ou bidestilada. O produto de calda da destilação é ajustável na faixa de 10 – 15 % do peso da glicerina bruta, que pode ser denominado glicerina residual e ainda encontra possíveis aplicações importantes (PARENTE, 2003).

2.8 REOLOGIA

A reologia é uma Ciência que surgiu no início do Século XX e tem como principal propósito o estudo das deformações e do escoamento dos materiais, como indicado pelos radicais de origem grega rheos (fluir) e logos (estudo). Seu objetivo consiste no estudo do comportamento mecânico da matéria, ou seja, no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes (MACOSCO, 1994).

Uma das diferenças entre sólidos e líquidos quando submetidos à tensão de cisalhamento é que em sólidos ela causa a deformação enquanto que em líquidos ela causa uma taxa de deformação, ou simplesmente, que os sólidos são elasticamente deformados, enquanto que os líquidos fluem (SCHRAMM, 2006).

Em linhas gerais, reologia é a ciência que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes.

Avaliações sobre a dependência dos valores de viscosidade com variações de temperatura foram analisadas para o biodiesel de óleos de colza e biodiesel de óleos residuais (KERSCHBAUM E RINKE, 2004).

O efeito da composição de três misturas de gorduras foi estudada por Bell *et al.* (2007) sobre as suas propriedades reológicas durante o resfriamento. Essas gorduras apresentaram mudanças na sua reologia dependentes principalmente da composição da gordura, relacionadas com a cristalização.

Santos (2008) verificou que os biodieseis metílico e etílico de óleo de babaçu e de suas misturas binárias exibem comportamento de fluido Newtoniano.

A viscosidade é significativamente influenciada pela temperatura, conforme observado por Brock *et al.* (2008), que verificaram queda na viscosidade de diversos óleos vegetais à medida que se aumentava a temperatura.

A viscosidade do biodiesel é muito menor do que em relação ao óleo vegetal, trabalho realizado por Pereira (2009), constatou que o óleo vegetal de andiroba apresentava uma viscosidade de 46,62 mm²/s, enquanto que o biodiesel produzido desse mesmo óleo apresentou uma viscosidade de 5,75 mm²/s, semelhante ao do diesel e dentro dos padrões da ANP, com limites de especificação entre 3,0 - 6,0 mm²/s.

A alta viscosidade é a principal propriedade combustível que justifica a razão do abandono do emprego de óleos vegetais puros como combustíveis diesel alternativos. A viscosidade acima do recomendado provoca pressão excessiva no sistema de injeção, compromete a combustão, dilui o lubrificante do cárter, causa a formação de depósitos no motor e, em razão disso, reduz a vida útil do motor (LAGE E FERRARI, 1993; KNOTHE *et al*, 2006).

O estudo das propriedades reológicas de um biocombustível é importante para várias aplicações que incluem desde projetos até o controle de qualidade, nesse sentido o conhecimento dos dados reológicos é essencial para os cálculos de engenharia de processos, envolvendo grandes variedades de equipamentos, tais como bombas, tubulações, misturadores, reatores, dentre outros; controle intermediário ou final da qualidade dos ésteres. Além disso, outra característica dos biocombustíveis é o comportamento destes nas bombas de abastecimento, além do seu uso em motores.

O comportamento reológico dos fluidos divide-se em Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, independente da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento inicial. Ao contrário dos fluidos newtonianos, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, neste caso, a viscosidade não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Esses valores de viscosidade são considerados como viscosidade aparente (η_{ap}), podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido (SANTOS, 2008).

- ***Fluidos Newtonianos***

Os fluidos Newtonianos ou líquidos ideais são aqueles que obedecem à lei de Newton, onde a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação (Equação 1) e a viscosidade é constante, para certas condições de temperatura e pressão.

Mudanças ocorridas na tensão de cisalhamento não são capazes de afetar a viscosidade (SCHRAMM, 2006). A viscosidade não depende da taxa ou da quantidade de deformação, mas é uma constante de proporcionalidade entre tensão e a taxa de deformação, característica de cada material (DEALY E WISSBRUM, 1990).

$$\tau = \nu \cdot (\gamma) \quad (1)$$

onde:

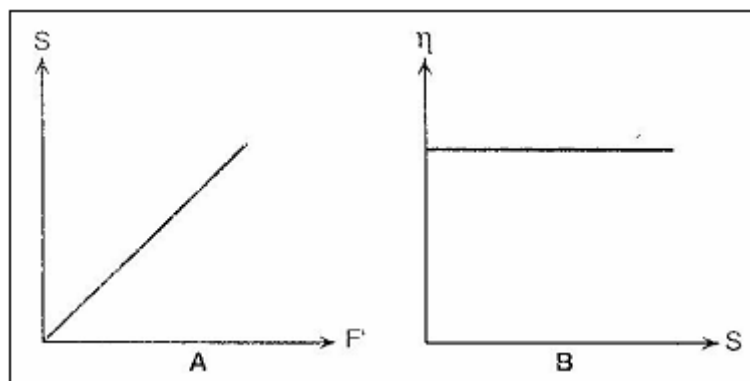
τ - Tensão de Cisalhamento (Pa);

ν - Viscosidade Absoluta (Pa.s);

γ - Taxa de Deformação (s^{-1})

Os fluidos mais comuns, como a água, o ar e a gasolina, são newtonianos em condições normais. Um fluido newtoniano é representado graficamente no Gráfico 1. No gráfico A é mostrado que a relação entre a tensão de cisalhamento (F') e a taxa de cisalhamento (S) é linear. O gráfico B mostra que a viscosidade (η) do fluido permanece constante com uma variação na taxa de cisalhamento (SILVA, M., 2005).

Gráfico 1: Comportamento de fluidos newtonianos



Isso significa na prática que, para uma dada temperatura, a viscosidade permanecerá constante durante sua medição, independentemente do tempo e da taxa de cisalhamento empregada.

- **Fluidos não-Newtonianos**

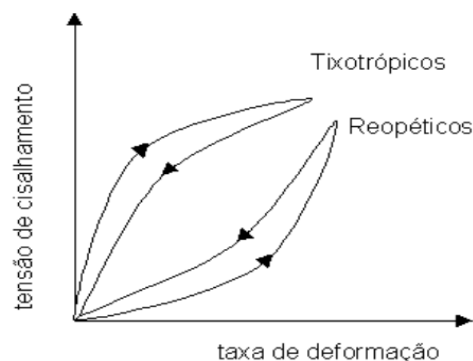
Segundo Rao e Rizvi (1986) os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo.

a) Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

A dependência do tempo em fluidos não-newtonianos é observada com certa frequência. Como se poderia esperar, o tempo, variável adicional, condiciona a análise. Um indício do comportamento reológico dependente do tempo de um fluido é a observação da chamada curva de histerese. Para que seja possível verificar se o fluido apresenta ou não viscosidade aparente dependente do tempo, deve ser realizado um estudo reológico onde a substância em análise deve ser submetida a um aumento de tensão (ida) e, quando essa atingir um valor máximo, ser reduzida até retornar ao valor inicial (volta). Se a substância não apresenta comportamento reológico dependente do tempo, as curvas de tensão x taxa de deformação obtidas (ida e volta) devem ser coincidentes. Entretanto, se a viscosidade aparente muda com o tempo, as curvas de ida e volta não seguem o mesmo caminho, formando uma curva de histerese (SATO, 2005).

A Gráfico 2 apresenta as curvas típicas de tensão *versus* taxa de deformação dos fluidos que possuem comportamento reológico dependentes do tempo.

Gráfico 2: Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependentes do tempo



Os fluidos dependentes do tempo podem ser do tipo tixotrópicos e reopéticos.

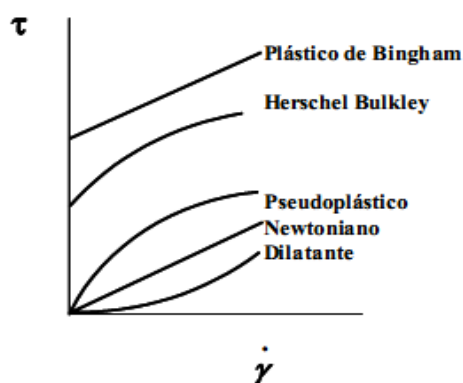
Os fluidos *tixotrópicos* ocorrem quando há um decréscimo da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação. Nesses fluidos, as mudanças no comportamento reológico com o tempo devem-se provavelmente às mudanças estruturais no fluido. No entanto, após o repouso, tendem a retornar à condição inicial de viscosidade. Grande parte dos fluidos alimentícios como pastas de frutas e vegetais, “ketchup”, mostarda e comida de bebê apresentam comportamento tixotrópico.

Quando há um aumento da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento temos os fluidos *reopéticos*. Assim como os tixotrópicos, após o repouso, tendem a retornar ao seu comportamento reológico inicial. Esses são casos muito complexos e raros, não sendo muito freqüentes no campo de alimentos. O comportamento desses fluidos, normalmente, não é incluído nos cálculos de engenharia, devido à complexidade do fenômeno (AWUAH, RAMASWAMY E SIMPSON, 1993; CHOI E YOO, 2004).

b) Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Os fluidos não-newtonianos que apresentam comportamento reológico independentes do tempo, sob condições de temperatura e composição constantes, apresentam viscosidade aparente dependente somente da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento (STEFFE, 1996). Nesta classificação estão incluídos os fluidos pseudoplásticos, dilatantes e plásticos de Bingham (Gráfico 3).

Gráfico 3: Curvas de escoamento típicas de fluidos



Fluidos pseudoplásticos – Segundo Ferreira *et al* (2005), para alguns fluidos, os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento; nesse caso, diz-se que o fluido possui comportamento pseudoplástico. Alguns exemplos de fluidos pseudoplásticos são: sucos de frutas concentrados e pastas de amido.

Fluidos dilatantes – são caracterizados por um aumento na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Apresentam uma curva inversa à do fluido pseudoplástico, conforme mostrado no Gráfico 3. Em alguns casos é possível observar a presença de uma tensão inicial, a partir da qual o líquido começa a escoar (STEFFE, 1996). Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA, MULVANEY E RIZVI, 2000).

Plásticos de Bingham – são fluidos que inicialmente necessitam de uma tensão de cisalhamento, para que haja fluxo ou movimentação do material. Uma vez atingida essa tensão, o fluido passa a apresentar um comportamento newtoniano sendo chamado de plástico de Bingham ou plástico ideal. Como exemplos desse comportamento, tem-se o purê de batata, mostarda, chocolate fundido e creme batido (GONÇALVES, 1989).

2.8.1 Modelos reológicos

Os modelos reológicos são usados para uma melhor descrição do comportamento dos fluidos, permitindo relacionar as propriedades reológicas com outras grandezas, como concentração e temperatura. O conhecimento destas grandezas é indispensável no controle em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos (BRANCO, 1995).

Na literatura existem muitos modelos reológicos propostos. A escolha do tipo do modelo a ser utilizado é uma função das características do fluido (RAO E ANANTHESWARAM, 1982). Os modelos mais comumente utilizados são: Ostwald-de-Waele, Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi e Berk, representados na Tabela 2.

Segundo MACHADO (2002) o parâmetro reológico do modelo da lei da potência índice do comportamento do fluido (n) é uma grandeza adimensional e indica fisicamente o afastamento do fluido considerado do modelo newtoniano; e o índice de consistência (k) indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento, ou seja, quanto maior o valor de k mais consistente o fluido será.

Tabela 2: Principais modelos reológicos utilizados nos ajuste das curvas de escoamento

Modelos	Equações	Parâmetros
Ostwald-de-Waelle	$\tau = k(\gamma)^n$	n K_{lp}
Herschel-Bulkley	$\tau = \sigma_o + k_H (\gamma)^n$	n K_{hb} $\sigma_o (Pa.s)$
Casson	$\tau^{0,5} = k_{oc} + k_c (\gamma)^{0,5}$	K_{oc} K_c
Mizrahi-Berck	$\tau^{0,5} = k_{oH} + k_M (\gamma)^n$	n K_{oh} K_M
Plástico de Bingham	$\tau = \sigma_o + \mu_p \cdot \gamma$	μ_p σ_o

Onde τ é a tensão de cisalhamento; γ é a taxa de deformação; K_{lp} , K_{hb} , K_{mb} , K_c são os índices de consistência; $K_{o,hb}$, $K_{o,mb}$ e $K_{o,c}$ são constantes dos modelos e n_{lp} , n_{hb} e n_{mb} são os índices de comportamento reológico.

Segundo NAVARRO (1997), através do modelo de Ostwald-de-Waelle observa-se que a equação se reduz ao modelo de Newton quando o índice de comportamento do fluido $n = 1$. Como o índice de consistência (K) não varia com a tensão de cisalhamento nem com a taxa de deformação, é o índice n que fará a distinção entre os comportamentos dos fluidos e, desta maneira, quanto mais distante o n do fluido estiver do valor unitário, mais distante também o fluido estará do comportamento newtoniano.

Para $n > 1$, o fluido é dilatante;

Para $n = 1$, o fluido é newtoniano;

Para $n < 1$, o fluido é pseudoplástico.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SEMENTES DE ANDIROBA

As sementes de andiroba foram coletadas na comunidade do Mutirão, localizada no Município de Igarapé-Miri e enviadas no mesmo dia ao Laboratório de Operações de Separação (LAOS) onde foram armazenadas a uma temperatura de 25 °C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA DAS SEMENTES

Os dados biométricos das sementes foram obtidos usando 100 unidades retiradas aleatoriamente do lote. As sementes foram enumeradas, analisadas quanto aos dados de comprimento (média entre a base e o ápice da semente), largura (média mais larga em contraposição ao comprimento) e espessura (média mais larga em contraposição à largura), a massa da semente inteira e a massa de casca foram determinadas utilizando uma balança analítica eletrônica de precisão (GEHAKA-AG 200). Todos os dados foram reportados em termos da média e o desvio padrão.

3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

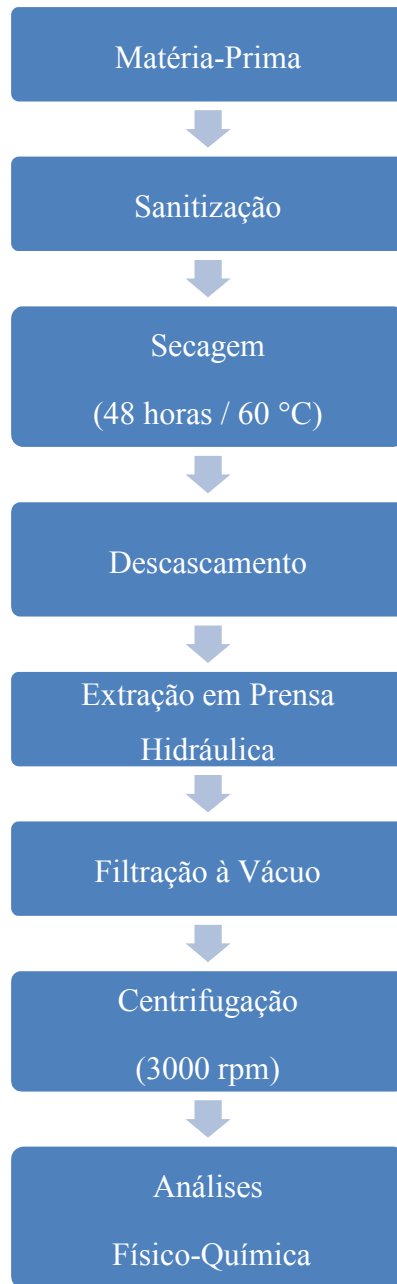
O Fluxograma 2, apresenta a extração do óleo da semente de andiroba, indicando as etapas a serem seguidas.

A matéria-prima foi distribuída em bandejas de alumínio para realizar a secagem do material em uma estufa de recirculação de ar (FABBE, Mod. 170), permanecendo por 48 horas, à temperatura de 60 ± 1 °C, depois foi submetida ao descascamento manual com auxílio de facas de aço inoxidável e em seguida realizada à extração.

A redução do conteúdo de água é necessária para auxiliar no rendimento da extração, seja na prensagem ou por solvente (MORETTO E FETT, 1998).

A extração da semente da andiroba foi realizada numa prensa hidráulica. O óleo extraído foi filtrado a vácuo e depois centrifugado a uma rotação de 3000 rpm para eliminação completa de partículas sólidas.

Fluxograma 2: Processo usado na extração do óleo da semente de andiroba



3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AMÊNDOA

Lipídeos - O teor de lipídeos foi determinado através de uma extração sólido-líquido em um aparelho Soxhlet, utilizando como solvente orgânico o éter de petróleo (Synth). A análise foi feita seguindo os procedimentos do método da AOCS Ba 3-38 (AOCS, 1998).

Teor de Água - O teor de água foi determinado pelo método AOAC 930.15 (AOAC, 1990), usando estufa de recirculação de ar (QUIMIS Q-314 M 122).

Resíduo Mineral Fixo (RMF) - O resíduo mineral fixo foi determinado em um forno mufla (QUIMIS Q-318 M 24), através do método AOAC 942.05 (AOAC, 1990).

Proteínas - A análise de proteína foi determinada através do método Micro-Kjeldahl 31.3.08 da AOAC (AOAC, 1990).

Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO

Índice de Acidez - Foi utilizado o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1998), pelo qual se determina o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama da amostra.

Índice de Saponificação - Esta análise define o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de óleo. Foi realizada segundo a prática recomendada pela AOCS Cd 3-25 (AOCS, 1998).

Índice de Peróxido - Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalente de peróxido por mil gramas de amostras, que o iodeto de potássio oxida sob as condições do teste. Foi determinado segundo as condições indicadas no método proposto pela AOCS Cd 8 -53 (AOCS, 1998).

Massa Específica - Foi determinada através de um picnômetro em triplicata seguindo a norma 985.19 da AOAC (AOAC, 1990).

Viscosidade - A viscosidade do óleo foi obtida através de um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo nº 520 23), de acordo com as normas ISO 3105 e ASTM 446. As condições da análise foram: temperatura de 40 °C e tubo capilar nº 200.

O aparelho foi programado para fazer três leituras, e a média dos resultados foi usada na Equação 2 para o cálculo da viscosidade:

$$\mu = k (t - v) \quad (2)$$

μ - viscosidade cinemática (mm^2/s);

k - constante de referência do capilar (0,015);

t - tempo obtido no decorrer da análise (s);

v - constante de correção cinética para t (0,27).

Os valores das constantes de referência e de correção cinética do capilar são fornecidos pelo fabricante.

Teor de Água - Para se determinar o teor de água no óleo, foi utilizado o método de titulação Karl Fischer. Este método é aplicável à concentração de água acima de 2 mg/kg, em líquidos que tenham viscosidade inferior a $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta análise foi determinada seguindo a norma ABNT NBR 10710 - Líquido isolante elétrico - Determinação do teor de água, usando um equipamento modelo KMF 2000, do laboratório de ensaios químicos da empresa Agropalma.

Índice de Refração - Foi utilizado um refratômetro Abbé (Arealitic Jean) e a leitura do índice de refração foi realizada à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), sendo que esta foi posteriormente corrigida para a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, da seguinte forma:

$40 \text{ }^\circ\text{C} - \text{Temperatura Ambiente} = T \text{ }^\circ\text{C}$

$T \text{ }^\circ\text{C} \times 0,000326 = \text{fator de correção}$

$\text{I.R lido} - \text{fator de correção} = \text{Índice de Refração do óleo}$

Determinação do Perfil de Ácidos Graxos - O perfil de ácidos graxos foi determinado utilizando um cromatógrafo a gás Varian, modelo CP-3380, equipado com detector de ionização de chama (FID), injetor do tipo split/splitless e coluna capilar de sílica fundida DB-SIL 88 (VARIAN EUA), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno. Os parâmetros de operação estabelecidos foram: injeção split, razão de 50:1, temperatura da coluna de $175 \text{ }^\circ\text{C}$ por 25 minutos, programada até $205 \text{ }^\circ\text{C}$ com gradiente de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto e isoterma de 20 minutos. A vazão do gás Hélio, usado como gás de arraste, foi de 1 mL/min , temperatura do injetor de $245 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura do detector de $280 \text{ }^\circ\text{C}$. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi $1 \text{ } \mu\text{L}$.

A amostra injetada no cromatógrafo foi previamente preparada tomando como base o procedimento de análise da Commissions des Communautés Européennes (1997), conforme

descrito a seguir: Pesou-se em torno de 0,4 g da amostra em um erlenmeyer com tampa, adicionou-se 10 mL de solução de saponificação (KOH/MeOH 0,1 molar), agitou-se vigorosamente e aqueceu-se em banho-maria a 70 °C, durante 1 h e 15 min, esfriou-se e adicionou-se 4 mL da solução de esterificação (HCl/MeOH 0,1 molar), agitou-se vigorosamente e aqueceu-se novamente em água a 70 °C durante 20 min, esfriou-se novamente e adicionou-se 10 mL de água ultrapura e 20 mL de hexano, agitou-se novamente, deixou-se em repouso durante 24 hs até separação completa das fases. Em seguida fez-se a coleta e a filtragem a vácuo da fase leve adicionando-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio, o filtrado foi concentrado em um evaporador rotativo a uma temperatura de 50 °C até completa destilação do hexano, após isso foi adicionado 10 mL de Iso-octano e armazenado a uma temperatura de 0 °C sob uma atmosfera de nitrogênio.

A composição foi determinada através do percentual de área dos picos definidos a partir de comparação dos tempos de retenção com os dos respectivos padrões (NV-CHECK.USA) de ésteres metílicos de ácidos graxos. A quantificação dos ésteres metílicos foi realizada através de Software Star W.S 6.0 (VARIAN EUA).

3.6 EXPERIMENTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a realização dos experimentos de reação de transesterificação é necessário se estabelecer as condições operacionais de temperatura, catalisador e razão molar (óleo/álcool). Tomando como base o trabalho de Pedroza (2009) e Silva (2008), foi definida como temperatura de operação 60 °C e a quantidade de catalisador de 1 % de KOH (m/m) e foi feito um estudo preliminar para verificar qual a melhor razão molar óleo/etanol, para as condições de temperatura e quantidade de catalisador já estabelecidas.

3.6.1 Estudo preliminar para seleção da razão molar

A relação estequiométrica de transesterificação requer três moles de álcool para um mol de triglicerídeo, porém a reação é reversível, sendo assim, é necessário utilizar um excesso de álcool para conduzir a reação no sentido dos produtos. Por isto, foram selecionadas quatro condições de razão molar para o estudo, 1/6, 1/8, 1/10 e 1/12.

Durante cada experimento foram retiradas alíquotas, de material reacional, em tempos pré-estabelecidos com o objetivo de verificar qual o comportamento da reação em termos de rendimento. Para isto, cada alíquota foi submetida à análise de glicerol livre determinada através da metodologia padrão AOCS Ca 14-56, o que representa de forma indireta a formação do principal produto, o éster. O teor de glicerol (GL) foi calculado usando-se a Equação 3.

$$GL (\%) = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 2,302}{W} \quad (3)$$

Onde:

S – volume de titulante gasto na amostra (ml);

B – volume de titulante gasto no branco (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 Livre (AOCS, 1997), g.

A massa da amostra (w) foi encontrada através da Equação 4.

$$W = \frac{\text{massa de amostra} \times \text{ml da amostra}}{900} \quad (4)$$

As condições operacionais da reação feita para a obtenção do biodiesel que foi posteriormente usado no estudo da reologia estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições operacionais realizadas na reação de obtenção do biodiesel

T (°)	KOH (%)	RM (Óleo/Álcool)	M_{óleo} (g)	M_{KOH} (g)	V_{EtOH} (ml)
60	1,0	1:12	250	2,94	202,63

Para a execução das reações foi utilizado álcool etílico anidro (Synth P.A. –A.C.S. 99,8 %) como reagente e hidróxido de potássio sólido (VETEC, P.A. 85 %) como catalisador.

O aparato usado para as reações de obtenção do biodiesel é composto de um reator de vidro com capacidade de 800 ml (com camisa de aquecimento) acoplado a um banho termostático (QUIMIS, Q-214 M2) e um agitador mecânico (FISATOM, 713 D) (Fotografia 3). A massa do óleo foi adicionada ao reator ficando sob agitação constante até atingir a temperatura de 60 °C, condição para ser adicionada a solução reagente.

Fotografia 3: Sistema reacional



A solução reagente foi obtida dissolvendo-se a massa de catalisador correspondente no volume de álcool etílico anidro definido pela relação molar, resultando em uma solução de etóxido de potássio que foi adicionada ao óleo no reator iniciando a reação. Após 30 minutos a reação foi cessada neutralizando-se o catalisador com a adição de ácido clorídrico.

O produto reacional foi levado a um evaporador rotativo (HEIDOLPH, laborota 4000) com a finalidade de se retirar o excesso de álcool utilizado, pois a presença do mesmo dificultaria a separação dos ésteres do glicerol, pelo fato de que o álcool aumenta a miscibilidade do glicerol nos ésteres, a qual é acentuada pela presença de matéria-prima não convertida em produtos, tornando o produto reacional uma emulsão turva e de difícil separação das fases.

Em seguida a mistura reacional foi transferida a um funil de decantação onde permaneceu até a separação das fases, na fase superior encontravam-se os ésteres etílicos, na

fase intermediária o glicerol, e na fase inferior o sal formado da neutralização do catalisador com o ácido clorídrico (Fotografia 4).

Fotografia 4: Etapa de separação das fases



As fases foram então separadas e os ésteres transferidos a um funil de decantação e posteriormente lavados com água destilada a 60 °C na proporção de 1/1 (água/ésteres) por percolação seguida de três inversões. Este procedimento de lavagem foi repetido por mais duas vezes perfazendo um total de três lavagens (Fotografia 5).

Fotografia 5: Etapa de lavagem dos ésteres



Finalizada a etapa de lavagem, os ésteres etílicos foram submetidos a um processo de separação física em centrífuga aquecida (TECNAL – TE-395) durante 30 minutos, obtendo-se finalmente o biodiesel refinado.

3.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS

O biodiesel foi misturado ao diesel na proporção de 5 %, 10 %, 20 %, 50 % e 75 % (v/v). Para a determinação da viscosidade dinâmica foi usado um viscosímetro rotacional (Brookfield, Modelo LV), como mostrado na Fotografia 6. O aparelho é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (spindles) conforme a viscosidade do fluido. Para este trabalho foi utilizado os spindles DIN-85 e 87. O viscosímetro é acoplado a um banho termostático com precisão de 0,1 °C, o qual foi programado para a temperatura na faixa de 293,15 a 343,15 K. Nos experimentos realizados variou-se a velocidade angular na faixa de 10 a 160 rpm, permanecendo durante 2 minutos em cada velocidade. Para cada velocidade angular selecionada, o equipamento forneceu a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento correspondente, utilizando o programa computacional WhinGather (versão V1.1, Brookfield Engineering Laboratories, EUA). Com estes resultados foram construídos gráficos da tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) para as temperaturas de 293,15 a 343,15 K, usando-se um modelo linear para a determinação da viscosidade. Os valores obtidos foram plotados em função da temperatura e ajustados ao modelo de Andrade.

Fotografia 6: Viscosímetro (Brookfield)



A viscosidade cinemática das misturas de biodiesel com diesel foi medida de acordo com o procedimento descrito no item 3.5 para a caracterização do óleo de andiroba, usando-se tubo capilar nº 100, os valores da constante de referência (k) e de correção cinética (v) foram de 0,015 e 0,27, respectivamente. Foram lidas as viscosidades na faixa de temperatura de 293,15 a 343,15 K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS BIOMÉTRICAS DAS SEMENTES

Analisando a Tabela 4 constata-se que a andiroba, originária da comunidade do Mutirão, localizada na cidade de Igarapé-Miri, possui 2,26 g de casca, o que representa aproximadamente 20 % do total da semente inteira, sendo os 80 % restantes de amêndoa, valores próximos ao encontrado por Pereira *et al* (2008), que foi de 80,66 %, 83,89 % e 77,23 % de amêndoa para três localidades diferentes no estado do Pará. Percebe-se que houve uma pequena variação das medidas de comprimento, largura e espessura das sementes, porém a massa de semente inteira, assim como a massa de semente sem casca e com casca teve uma acentuada variação. Esses valores são muito semelhantes aos dados de Pantoja *et al* (2007), que determinou para a semente de andiroba do município de Mazagão, estado do Amapá, os seguintes resultados: massa para a semente inteira de 18,8 g, comprimento de 43,90 mm, largura de 34,30 mm e espessura de 31,8 mm.

Tabela 4: Características biométricas da andiroba

	Semente Inteira (g)	Semente sem Casca (g)	Casca (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Média	11,12	8,86	2,26	40,80	33,56	30,49
Desvio Padrão (\pm)	3,69	2,98	0,88	0,61	0,76	0,47

4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA AMÊNDOA

Os resultados da caracterização físico-química da amêndoa de andiroba são mostrados na Tabela 5.

Dos componentes determinados experimentalmente, as frações lipídicas representam 39,70 % em base seca da amêndoa, esses valores são similares aos dados encontrados por Pereira *et al* (2008) que foi de 39,75 %, 36,88 % e 40,68 % para três localidades diferentes no estado do Pará.

Observa-se que a amêndoa possui um teor de água de 46,30 % (b.u.) que precisa ser reduzida para a retirada do óleo.

Tabela 5: Características físico-químicas da amêndoa

Amostra	Teor de água (%) b.u.	Lipídeos (%) b.s.	Proteínas (%) b.s.	RMF (%) b.s.
Andiroba	46,30 ± 0,59	39,70 ± 2,66	16,46 ± 0,91	2,82 ± 0,10

4.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO

As características físico-químicas do óleo são apresentadas na Tabela 6. Os valores representam as médias aritméticas das triplicatas com os respectivos desvios padrão.

O índice de peróxido e o índice de acidez representam características qualitativas do óleo, estes valores podem variar de acordo com as etapas envolvidas na cadeia de produção do óleo. As condições de coleta, armazenamento e técnicas de extração se mal empregadas afetam diretamente na qualidade do óleo. O índice de acidez encontrado de 1,26 mg KOH/g amostra foi bem inferior comparado ao trabalho de Pereira (2009) que foi de 36 mg KOH/g amostra para óleo de andiroba. De acordo com Parente (2003), é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de acidez, pois um alto índice provoca a formação de sabões diminuindo consideravelmente a conversão em ésteres, sendo necessário submeter o óleo a um tratamento químico ou físico para reduzir a quantidade de ácidos graxos livres presentes antes de realizar a reação.

O índice de saponificação varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes, quanto maior o índice de saponificação menor será o peso molecular. O valor encontrado de 196,92 mg KOH/g amostra foi semelhante ao trabalho de Silva (2005), que foi de 193,84 mg KOH/g amostra.

Outra característica muito importante que se deve observar é o teor de água no óleo, para se realizar a catálise básica é necessário que o óleo e os reagentes apresentem um baixo teor de água, pois, a presença no meio causa a formação de sabão, e o valor encontrado de 0,10 % é considerado baixo, revelando que o óleo apresentava condições adequadas para ser utilizado na reação de transesterificação.

A alta viscosidade pode ocasionar entre outros problemas, a formação de depósitos de carbono nos bico injetores, diminuição da durabilidade do motor e contaminação do óleo lubrificante, esta é uma das características que dificulta a utilização de óleos vegetais brutos como combustíveis diesel. Verifica-se que o óleo de andiroba apresenta uma alta viscosidade e para utilizar como combustível diesel a ANP estabelece, de acordo com a resolução N° 7, de 19.03.2008, que a viscosidade não ultrapasse em 6 mm²/s.

A massa específica de 0,961 g/cm³ é similar ao encontrado por Pereira (2009) para o óleo de andiroba que foi de 0,916 g/cm³ e para outros óleos, como o tucumã determinado por Silva (2008) que foi de 0,900 g/cm³, e o óleo de palma de 0,906 g/cm³ encontrado por Pedroza (2009).

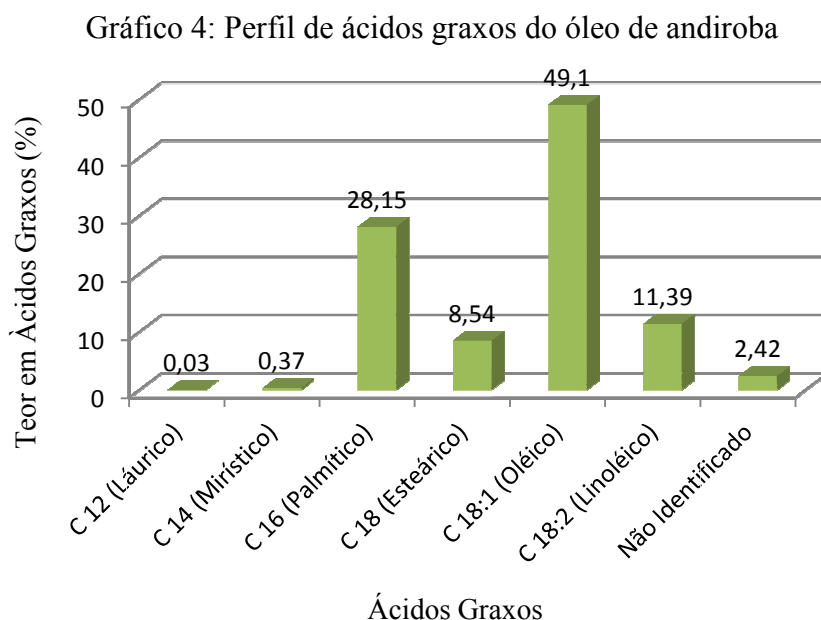
Em relação ao índice de refração este é característico a cada tipo de óleo, está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores como o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. O Índice de Refração do óleo de andiroba obtido neste trabalho é similar ao do óleo de macaúba que foi de 1,466 encontrado por Amaral (2007).

Tabela 6: Características físico-químicas do óleo de andiroba

Análises	Média e Desvio Padrão
Índice de Acidez (mg KOH / g amostra)	1,26 ± 0,03
Índice de Peróxido (Meq.peróx./1000 g amostra)	5,98 ± 0,007
Índice de Saponificação (mg KOH / g amostra)	196,92 ± 1,85
Teor de Água (%)	0,102 ± 0,003
Viscosidade Cinemática (40 °C) (mm ² /s)	47,56 ± 0,005
Massa Específica (25 °C) (g/cm ³)	0,961 ± 0,002
Índice de Refração (25 °C)	1,464 ± 0,0005

4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ANDIROBA

O Gráfico 4 apresenta o perfil cromatográfico do óleo de andiroba obtido neste trabalho, em termos de percentagem dos principais ácidos graxos. Observa-se que o óleo apresenta um alto teor em ácidos graxos insaturados (60,49 %) e uma composição química basicamente composta dos ácidos graxos: palmítico (28,15 %), esteárico (8,54 %), oléico (49,1 %) e linoléico (11,39). O perfil de ácidos graxos é compatível com o perfil encontrado por Silva (2005), que obteve 25,76 % de palmítico; 9,08 % de esteárico; 51,81 % de oléico e 8,3 % de linoléico.

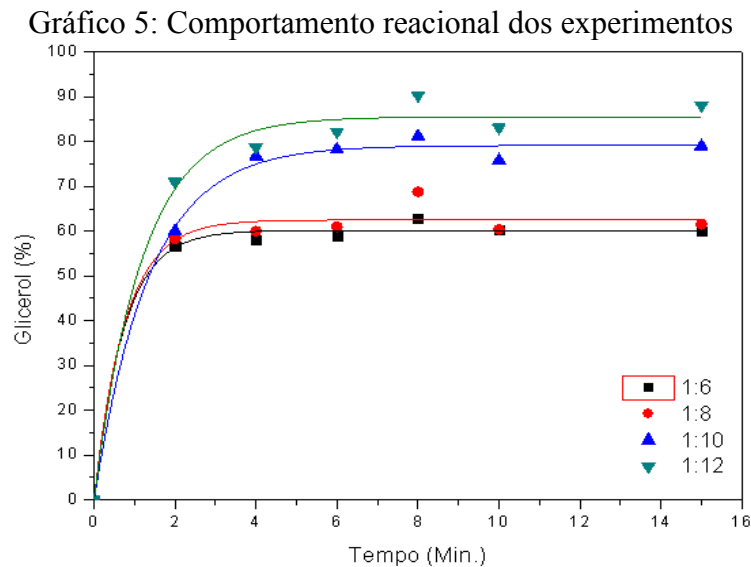


4.5 SELEÇÃO DA RAZÃO MOLAR

Nesta etapa, o objetivo foi identificar qual razão molar apresentaria a maior conversão em ésteres para as condições operacionais de 60 °C e 1 % (m/m) de KOH. O Gráfico 5 apresenta o comportamento da cinética das reações feitas nas razões óleo/etanol de 1:6, 1:8, 1:10 e 1:12. Observa-se que a maior conversão obtida foi na razão 1:12, onde a reação de transesterificação foi favorecida com o aumento do excesso de etanol, nas condições estudadas.

Morais *et al* (2011) estudou a transesterificação do óleo de soja e verificou que o maior rendimento obtido foi utilizando uma razão molar de 1:12 (óleo:álcool).

Diante dos resultados, a reação de transesterificação, para o estudo da reologia, foi feita na condição de maior conversão obtida, ou seja, 1:12.



4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO ÓLEO DE ANDIROBA, BIODIESEL E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL

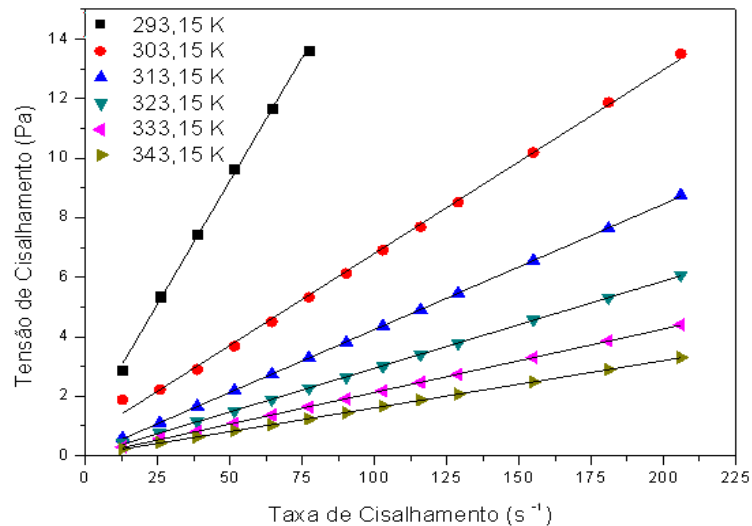
A investigação do comportamento reológico do biodiesel tem como finalidade avaliar suas propriedades de fluxo, as quais são relevantes para o uso de biodiesel como combustível.

Para a avaliação do comportamento reológico do óleo de andiroba, biodiesel e suas misturas com diesel foram avaliados gráficos de tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) para as temperaturas de 293,15 a 343,15 K, os quais foram obtidos a partir das medidas realizadas no reômetro, como podem ser observados nos Gráficos 6 a 13.

Constata-se que a disposição dos pontos experimentais mostram um comportamento Newtoniano, tanto para o óleo, como para as misturas. Assim, a viscosidade foi determinada pela inclinação da reta de ajuste dos pontos.

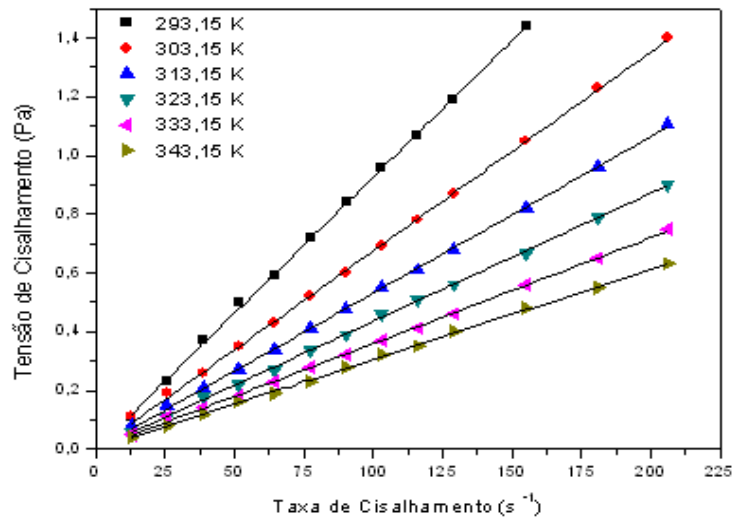
Em se tratando do óleo de andiroba (Gráfico 6), o aclave mais distanciado e acentuado na curva para a temperatura de 293,15 K, evidencia uma viscosidade bem superior quando comparado a temperaturas maiores, observando-se ainda que a inclinação da reta diminui com o aumento da temperatura.

Gráfico 6: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do óleo de andiroba



Observa-se no Gráfico 7, que para o biodiesel de andiroba ocorreu um decréscimo da tensão de cisalhamento na ordem de uma grandeza em relação ao óleo. Essa acentuada redução confirma a importância do processo de transesterificação para a obtenção de ésteres etílicos para fins combustíveis, do processo de lavagem na purificação do biocombustível, com a remoção de impurezas como a glicerina, sabões e ácidos graxos.

Gráfico 7: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B100



Analisando os Gráficos 8 a 13, observa-se que para uma mesma concentração a inclinação da curva diminui com o aumento da temperatura, evidenciando um decréscimo na viscosidade. Comparando os gráficos, constata-se que para uma mesma temperatura a inclinação da curva diminui com uma concentração cada vez menor de biodiesel no diesel, o que já era esperado, pois a viscosidade do biodiesel (B100) é maior que a do diesel (B0).

Gráfico 8: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B75

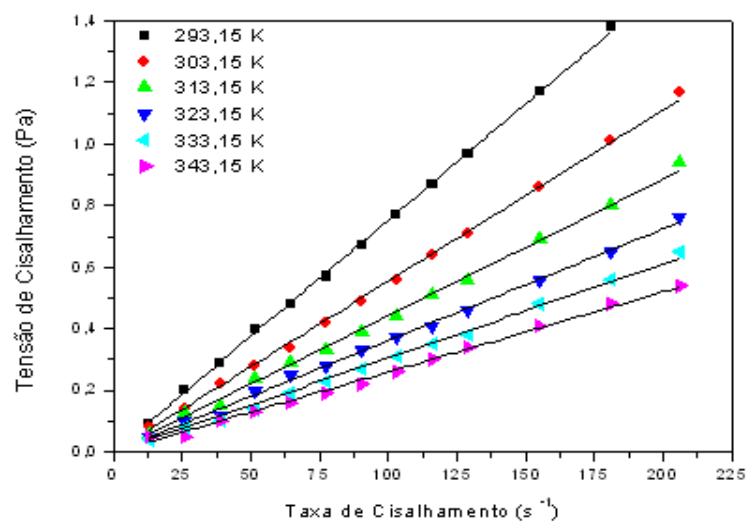


Gráfico 9: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B50

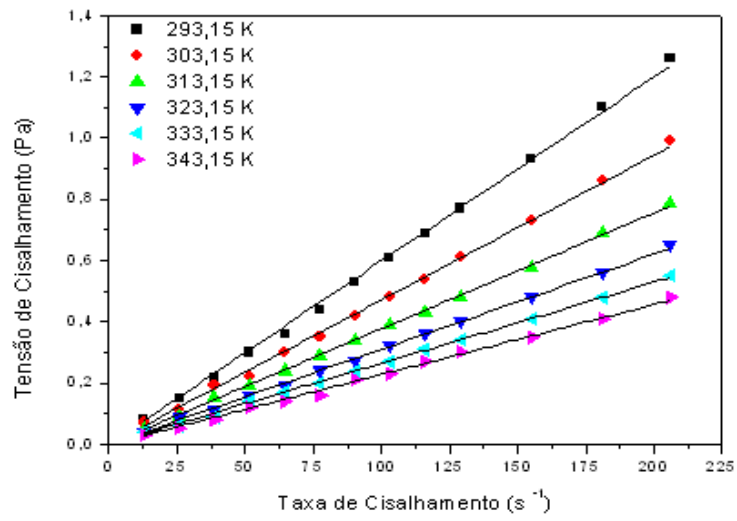


Gráfico 10: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B20

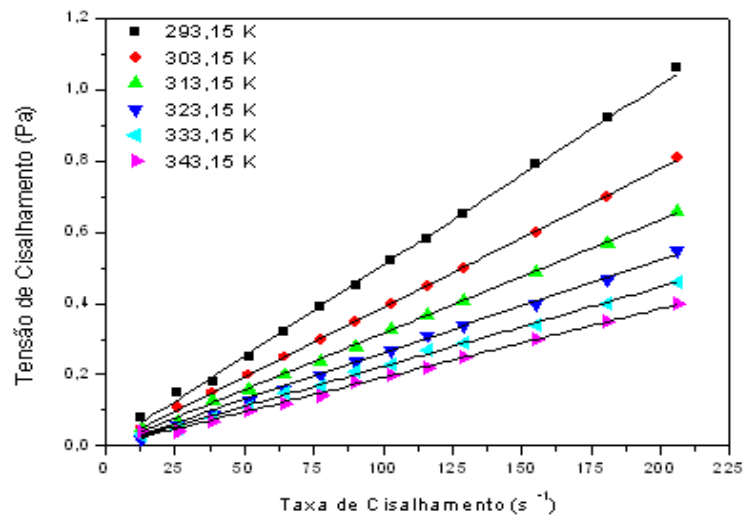


Gráfico 11: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B10

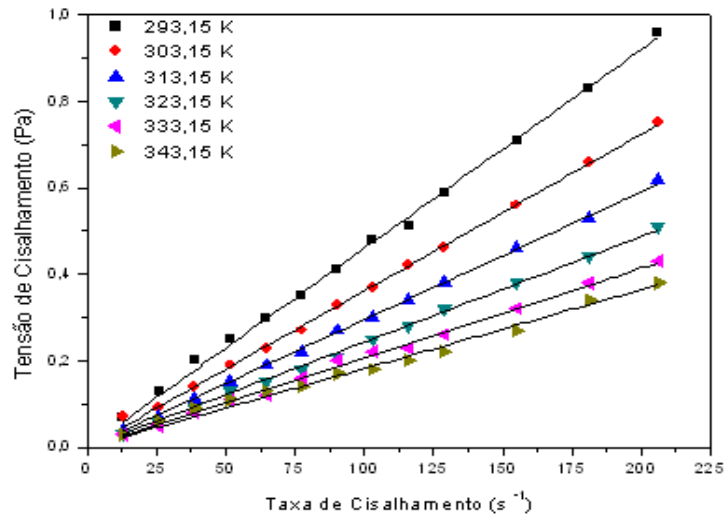


Gráfico 12: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B5

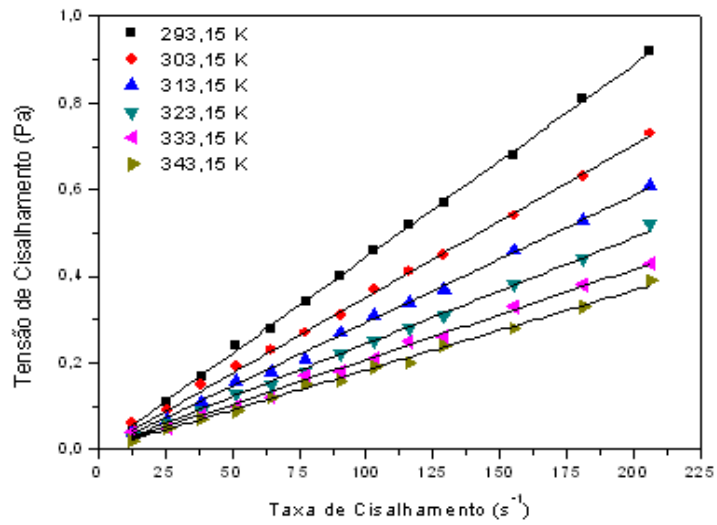
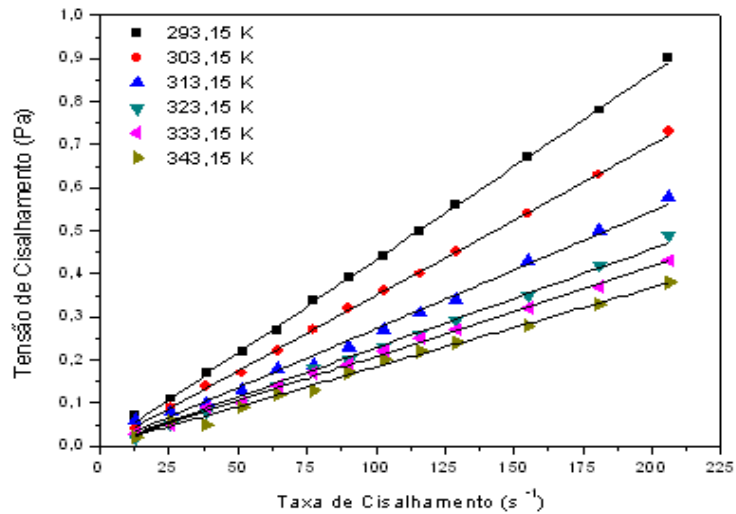


Gráfico 13: Relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do B0



4.6.1 Viscosidade

Foi determinada experimentalmente a viscosidade cinemática para as concentrações de biodiesel variando de zero a 100 % (B0, B5, B10, B20, B50, B75 e B100) e temperatura de 293,15 a 343,15 K, gerando um total de 42 pontos experimentais (Tabela 7).

Os resultados experimentais da viscosidade cinemática apresentaram valores entre 1,831 mm²/s (B0 a 343,15 K) e 9,342 mm²/s (B100 a 293,15 K), o que mostra a dependência desse parâmetro físico com a concentração do biodiesel, além, é claro da temperatura do sistema. Nota-se que para uma temperatura constante quanto maior a concentração de biodiesel, maior é a viscosidade, o comportamento inverso é observado para a temperatura, ou seja, para uma concentração de biodiesel constante, a viscosidade varia inversamente com a temperatura. A ANP estabelece uma viscosidade cinemática a 313,15 K entre 3 e 6 mm²/s, logo os resultados obtidos (Tabela 7) estão adequados à Norma.

Tabela 7: Viscosidade cinemática (mm^2/s) das misturas de biodiesel/diesel

Biodiesel (%)	T (K)					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
0	4,662	3,765	3,048	2,506	2,110	1,831
5	4,667	3,814	3,078	2,547	2,152	1,847
10	4,769	3,873	3,131	2,597	2,198	1,900
20	5,282	4,306	3,449	2,833	2,382	2,031
50	6,588	5,309	4,222	3,445	2,874	2,450
75	7,672	6,116	4,831	3,923	3,263	2,763
100	9,342	7,356	5,746	4,638	3,827	3,222

Os valores de viscosidade dinâmica estão entre $1,82 \times 10^3$ Pa.s (B10 a 343,15 K) e $9,28 \times 10^3$ Pa.s (B100 a 293,15 K), como pode ser visto na Tabela 8. Tal comportamento é similar ao da viscosidade cinemática.

Tabela 8: Viscosidade dinâmica ($\nu \times 10^3$ Pa.s) das misturas de biodiesel

Biodiesel (%)	T (K)					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
0	4,33	3,50	2,72	2,29	2,09	1,84
5	4,45	3,52	2,94	2,45	2,08	1,84
10	4,60	3,62	2,95	2,44	2,07	1,82
20	5,07	3,89	3,17	2,62	2,23	1,93
50	6,00	4,72	3,78	3,10	2,65	2,28
75	7,54	5,56	4,43	3,63	3,06	2,60
100	9,28	6,76	5,32	4,36	3,60	3,06

A Tabela 9 apresenta os valores das viscosidades dinâmicas encontradas para o óleo de andiroba no intervalo de temperatura de 293,15 a 343,15 K. Como esperado, observa-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

Tabela 9: Valores de viscosidade dinâmica encontrados para o óleo de andiroba

Temperatura (K)	Viscosidade ($\nu \times 10^3$ Pa.s)
293,15	165,54
303,15	61,71
313,15	42,18
323,15	29,32
333,15	21,3
343,15	15,9

4.6.2 Representação matemática da dependência da viscosidade com a temperatura

Para as medidas de viscosidade do biodiesel e de suas misturas, foi realizada uma modelagem de viscosidade em função da temperatura. Foi então escolhido o modelo de Andrade citado por Castro (2002) e Costa (2006), por apresentar apenas dois parâmetros de ajuste A e B, de acordo com a Equação 5.

$$\nu = A \cdot e^{B/T} \quad (5)$$

Sendo

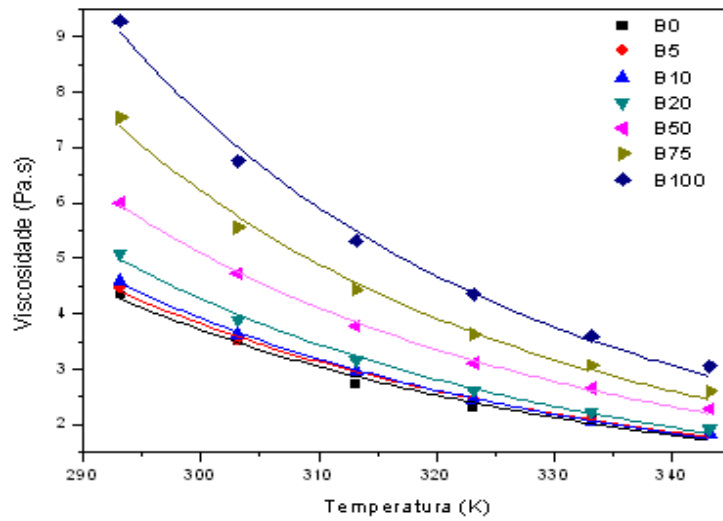
ν = Viscosidade dinâmica do fluido, mPa.s.

A e B = são constantes que dependem da natureza do fluido.

T = temperatura do sistema.

Observa-se no Gráfico 14 que ocorre uma diminuição na viscosidade em todos os casos observados à medida que a temperatura aumenta. Ressalta-se que para valores de baixa temperatura, ocorre uma diferença mais nítida entre os valores de viscosidade quando comparados às temperaturas mais elevadas.

Gráfico 14: Valores de viscosidade para as diferentes misturas



Nota-se, através do Gráfico 14 que o modelo exponencial proposto por Andrade se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais de viscosidade das misturas de biodiesel/diesel. A Tabela 10 apresenta os resultados dos parâmetros do modelo proposto de viscosidade, com seus respectivos coeficientes de correlação e observa-se que o biodiesel de andiroba e suas misturas apresentaram coeficientes de correlação superiores a 99 % e o B0 acima de 98 %.

Tabela 10: Parâmetros do modelo de Andrade para as misturas

Parâmetros	B0	B5	B10	B20	B50	B75	B100
A	0,0083	0,0087	0,0063	0,0054	0,0069	0,0038	0,0033
B	1831,1	1823,7	1929,1	2000,3	2004,8	2217,0	2317,5
R	0,984	0,997	0,997	0,995	0,997	0,992	0,992

5 CONCLUSÃO

A caracterização biométrica da semente originária da comunidade do Mutirão, localizada no município de Igarapé-Miri, mostrou que a amêndoa representa 80 % do total da semente inteira, resultados similares ao encontrado na literatura e que suas massas tem uma variação considerável em um mesmo lote. A semente possui aproximadamente 40 % (base seca) de óleo em sua amêndoa, sendo uma potencial produtora de matéria-prima para a produção de biodiesel.

O óleo apresentou uma acidez de 1,26 mg KOH/g amostra, característica muito importante, pois, não foi necessário realizar nenhum tratamento químico para reduzir a quantidade de ácidos graxos livres presentes para submetê-lo a reação de transesterificação. Aproximadamente 60,49 % dos ácidos graxos presentes no óleo são insaturados, possuindo como ácido graxo majoritário o ácido oléico (49,1 %).

A etapa preliminar realizada com o intuito de determinar qual razão molar seria selecionada para o estudo do comportamento reológico, mostrou que a razão de 1:12 (óleo:etanol) apresentou uma maior conversão em ésteres.

Para a caracterização do comportamento reológico da mistura dos ésteres etílicos com o diesel, foi aplicado um modelo linear, constatando-se que em todos os casos os fluidos apresentaram um comportamento Newtoniano. A partir das viscosidades obtidas, a modelagem feita aplicando o modelo de Andrade, mostrou-se satisfatória apresentando um bom ajuste com coeficientes de correlação acima de 98 %.

O processo de transesterificação mostrou-se eficiente, uma vez que a viscosidade dos ésteres etílicos reduziu acentuadamente. Foi constatado que a temperatura exerce uma forte influência na viscosidade, quanto maior a temperatura menor será sua viscosidade, comportamento inverso para a concentração de biodiesel, que quanto maior a concentração de biodiesel na mistura maior será a viscosidade, uma vez que a viscosidade do biodiesel é maior que a do diesel.

REFERÊNCIAS

A.O.A.C. (Association Official Analytical Chemists) **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. 15 ed. Champaign v.1, 1990.

A.O.C.S (American Oil Chemists' Society) **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S**. Fifth edition, U.S.A, 1998.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart.** 66 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade de São Paulo, Botucatu, São Paulo, 2007.

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines. **J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME**, v. 123, p.440-447, 2001.

AWUAH, G. B.; RAMASWAMY, H. S.; SIMPSON, B. K. Surface heat transfer coefficients associated with heating of food particles in CMC solutions. **Journal of Food Process Engineering**, v.16, p. 39-57, 1993.

BELL, A.; GORDON, M. H.; JIRASUBKUNAKORN, W.; SMITH, K. W. Effects of composition on fat rheology and crystallisation, **Food Chemistry**, v. 101, p. 799-805, 2007.

BERG, M. E. Van Den. **Plantas Medicinais na Amazônia: contribuição ao seu conhecimento sistemático**. Belém: CNPq/PTU, 223 p. 1982.

BONOMI, A. **Biocombustíveis: a vocação brasileira para uma matriz energética sustentável**. Salvador: AEA, 2004.

BRANCO, I. G. **Suco de laranja concentrado: comportamento reológico a baixas temperaturas**. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1995.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo . Portaria nº 310 de 21 de dezembro de 2001. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 set. 2003. Seção 2.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. de. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 564-70, 2008.

CÂMARA, G. M. S. **Biodiesel Brasil: estado atual da arte**. Piracicaba, 2006. Disponível em: http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf. Acesso em 25 fev. 2011.

CARIOCA, C. R. F. **Estudos de Processos de Hidrólise para o Óleo de Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) em Sistemas Descontínuos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2002.

CHOI, Y. H.; YOO, B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 801-805 2004.

DEALY, J. M.; WISSBRUM, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

DINIZ, G. De coadjuvante a protagonista: glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações. **Ciência Hoje Online**, 19/10/05. Disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/noticias/quimica/de-coadjuvante-a-protagonista>>, Acesso em 24 fev. 2011.

EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL. **Espécies arbóreas da Amazônia: Andiroba, *Carapa guianensis***. Belém, Brasil: Embrapa-Cpatu, 2004. Ficha n. 2.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2927-2931, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

ENRIQUEZ, G. **A trajetória tecnológica dos produtos naturais e biotecnológicos derivados na Amazônia**. Belém: Universidade Federal do Pará - Núcleo de Meio Ambiente. 168 p. 2001.

ENRÍQUEZ, G.; SILVA, M.A.; CABRAL, E. **Biodiversidade da Amazônia: usos e potencialidades dos mais importantes produtos naturais do Pará**. Belém: UFPA, Núcleo de Meio Ambiente, 2003.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Ecl. Quím.**, São Paulo, v. 27, 2002.

FERRÃO-GONZALES, A. D., SANTANA, F. C. P., VÉRAS, I. C., SILVA, F. A. L., ALVAREZ, H. M., MOREAU, V. H. Produção experimental de biodiesel por transesterificação enzimática. **Diálogos & Ciência**. v. 2, n. 7, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B. PERES, A. E. C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão, **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 58, n. 83, 2005.

FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. **O futuro da indústria: biodiesel - coletânea de artigos** – Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14).

FEUGE, R. O.; GROS, A. T. Modification of vegetable oils. VII. alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **J.Am. Oil Chem.Soc.** v. 26, n. 3, p. 97-102. 1949.

FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. **J.Am. Oil Chem.Soc.** v. 31, n. 11, p. 548-559, 1954.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J.Am. Oil Chem.Soc.** v. 63, p. 1375-1379, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J.Am. Oil Chem.Soc.** v. 61, p. 1638-1643. 1984.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. n. 92, p. 405-416, 2001.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 120 p. (Dissertação), Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2006.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004.

GONÇALVES, J. R. **Introdução à reologia de alimentos fluidos**. reologia e textura de alimentos. São Paulo : ITAL, 1989.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M. Diesel fuel as a solvent for the lipase catalysed alcoholysis of triglycerides and phosphatidylcholine. **J.Am. Oil Chem.Soc** v. 73, n. 11, p. 1497-1504, 1996.

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, **Fuel**, v. 83, p. 287, 2004.

KHAN, A. C. **Researche into biodiesel: Kinetics & Catalyst development**. 45 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade de Queensland, Brisbane, 2002.

KIM, H.; KANG, B.; KIM, M.; PARK, Y. M.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, K.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, **Cat.Today**, v. 93, p. 315, 2004.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KHRAL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698. 2001.

LAGE, R. M.; FERRARI, C. M. **Curso de informação sobre combustíveis e combustão**. Rio de Janeiro, 442 p. 1993.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600, 2007.

LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F.; ALENCAR, J. C. **Essências madeireiras da Amazônia**. Manaus, AM, Brasil: INPA/SUFRAMA, v. 2, 187 p. 1979.

MA, F., CLEMENTS L. D, HANNA M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 37, n. 9, p. 3768 – 3771, 1998.

MA, F., HANNA M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15. 1999.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência/ PETROBRAS, 2002.

MACOSCO, C. W. **Reology: principles, Measurements and applications**. Minneapolis, VCH publishers, 1994.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 7-11, 1996.

MITTELBACH, M. Lipase catalysed alcoholysis of sunflower oil. **J.Am. Oil Chem.Soc** v. 67, n. 3, p. 168-170, 1990.

MORAIS, F. R.; LIMA NETO, E. G.; LOPES, C. S.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F. Estudo da influência da temperatura, razão molar e modo de operação do reator contínuo sobre a conversão em ésteres na reação de transesterificação do óleo de soja. In.: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 4, Rio de Janeiro, 2011. **Anais...** Rio de Janeiro: ABQ, 2011.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 264 p. 1997.

NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. Continuous process for the conversion of vegetable oil into methyl esters of fatty acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.75, p.1775-1783, 1998.

OLIVEIRA, L. B., COSTA, A. O. DA. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável**. Ri de Janeiro: IVIG/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. 14 p. 2003.

PANTOJA, T. F.; PAULA, R. C.; SILVA, M. L. C.; CESARINO, F.; LUCIEN, V. G. **Revista Brasileira de Biociências**. (Nota Científica), v. 5, supl. 2, p. 321-323, 2007.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 2003. Disponível em <<http://www.iadb.org/intal/intalcdi/PE/2008/01430.pdf>>. Acesso em 20.03.2011.

PEDROZA, S. C. **Transesterificação do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) com etanol por catálise homogênea básica**. 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 2009.

PENNINGTON, T. D., STULES, B. T., TAYLOR, D. A. H. Meliaceae. In.: **Flora Neotropica**. New York: OFN. n. 28, 470 p. 1981.

PEREIRA, A. M., **Avaliação do biodiesel produzido a partir da transesterificação etanólica do óleo de andiroba (*carapa guianensis aubl.*) com diferentes razões molares**. 43 p. Monografia (Especialização em Produção de Biodiesel), Universidade Rural da Amazônia, Belém, 2009.

PEREIRA, A. M., LIMA, C. M.; FRANÇA, L. F.; LUZ, M. A.; CORRÊA, N. C. F.; YOSHINO, P. H. **Avaliação da qualidade do óleo de andiroba (*carapa guianensis aubl*) de três diferentes localidades, situadas no estado do Pará**. In.: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5, Lavras, 2008. **Anais...** Lavras: UFLA, 2008.

PIO CORRÊA, M. **Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, v. 4, 1931.

PRANCE, G. T.; SILVA, M. F. **Árvores de Manaus**. Manaus: CNPq/INPA, 312 p. 1975.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793 – 808, 2009.

RAO, M. A.; ANANTHESWARAN, R. C. Rheology of fluids in food processing. **Food Technology**, v. 36, p. 116-126, 1982.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. **Engineering properties of foods**, New York: Marcel Dekker, 1986.

REVILLA, J. **Plantas da Amazônia: oportunidades econômicas e sustentáveis**. Manaus: Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, 2000. 405 p.

SAMPAIO, P. de T. B. Andiroba (*Carapa guianensis*). In: CLAY, J. W.; SAMPAIO, P. de T. B.; CLEMENT, C. R. **Biodiversidade Amazônica: exemplos e estratégias de utilização**. Manaus: Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico. p. 243-251, 2000.

SANTOS, N. A.; **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 131 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SATO, A. C. K. **Influencia do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jaboticaba**. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2005.

SCARANO, F. R.; PEREIRA, T. S.; RÔÇAS, G. Seed germination during floatation and seedling growth of *Carapa guianensis* a tree from flood-prone forests of the Amazon. **Plant Ecology**, v.168, p. 291-296, 2003.

SCHRAMM, S. **Reologia e reometria: Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber, p. 232, 2006.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 9, n. 1, 199-210. 1998.

SHANLEY, P.; CYMERYYS, M.; GALVÃO, J. **Frutíferas da mata na vida Amazônica**. Belém, 127 p. 1998.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering : theory and laboratory experiments**. United States of America : Wiley-Interscience. 348 p. 2000.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, p. 2355–2373. 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2005.

SILVA, M. G. **Comportamento reológico de emulsões de água em óleo na indústria petrolífera**. 34 p. Monografia (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo) – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2005.

SILVA, S. N. **Processo de transesterificação do óleo da polpa de tucumã (*Astrocaryum vulgare*) com etanol para a produção de biodiesel**. 61 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém. 2008.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based Diesel Fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133. 2000.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2nd. ed. USA: Freeman press, 1996.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

USEPA, Summary results from NBB/USEPA tier I. **Health and environmental effects testing for biodiesel under the requirements for usepa registration of fuels and fuel additives (40 CFR Part 79, Sec 21 1 (b) (2) and 21 1 (e))**. Final report. 1998. Disponível em: <http://test.biofuels.coop/wp-content/uploads/2009/02/tier-1.pdf>. Acesso em 15/07/2011.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**. v. 92, p. 297 – 305. 2004.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.